

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI L'AQUILA  
FACOLTÀ DI FISICA  
DIPARTIMENTO DI FISICA DELL'ATMOSFERA

## **TESINA**

### **TELERILEVAMENTO DELL'ATMOSFERA**

*Studio delle caratteristiche del DOAS ed analisi di un  
nuovo dispositivo a lampada intermittente per la  
rilevazione della concentrazione di  $\text{NO}_2$  e dello spessore  
ottico degli aerosol*

Sabrina GENTILE

Prof. Frank S. Marzano

Dott. Piero Di Carlo

# Indice

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Breve introduzione al telerilevamento ambientale</b>                          | <b>1</b>  |
| 1.1      | I recenti problemi ambientali . . . . .  | 1         |
| 1.2      | Rilevamento dei gas atmosferici . . . . .  | 5         |
| 1.2.1    | Processi di scattering . . . . .   | 7         |
| 1.2.2    | Processi di assorbimento . . . . .   | 8         |
| <b>2</b> | <b>Analisi delle caratteristiche del DOAS</b>                                    | <b>10</b> |
| 2.1      | Assorbimento spettroscopico . . . . .  | 10        |
| 2.1.1    | L'assorbimento differenziale . . . . .   | 12        |
| 2.2      | I componenti chiave del DOAS . . . . .   | 14        |
| 2.3      | Struttura del DOAS . . . . .   | 15        |
| 2.3.1    | Qualche accorgimento in più sulle caratteristiche del DOAS . . . . .             | 16        |
| 2.4      | Valutazione degli spettri . . . . .  | 18        |
| 2.5      | I campi di applicazione del DOAS . . . . .                                       | 19        |
| <b>3</b> | <b>Studio di un nuovo dispositivo a lampada intermittente</b>                    | <b>20</b> |
| 3.1      | Struttura e caratteristiche del dispositivo . . . . .                            | 20        |
| 3.2      | Calcolo della concentrazione di $NO_2$ e dello spessore ottico degli aerosol . . | 23        |
| 3.3      | Risultati e sensibilità dello strumento . . . . .                                | 26        |
| 3.4      | Pro e contro del nuovo dispositivo . . . . .                                     | 28        |
|          | <b>Bibliography</b>  | <b>29</b> |

# Capitolo 1

## Breve introduzione al telerilevamento ambientale

### 1.1 I recenti problemi ambientali

I motivi principali che sono all'origine del telerilevamento e di tutte le tecniche di osservazione dell'ambiente vanno ricondotti ai problemi climatici che stanno interessando la Terra dall'inizio del secolo scorso. Essi vanno dal riscaldamento globale alla deplezione dell'ozono stratosferico e dipendono tutti dalla variazione (aumento o diminuzione) della concentrazione di alcuni gas in atmosfera [1]. Si deduce, quindi, l'importanza del monitoraggio assiduo di alcune specie atmosferiche ed il notevole impegno scientifico rivolto a questi campi della fisica dell'ambiente.

Ora descriveremo brevemente alcuni dei problemi ambientali più rilevanti, soffermandoci sui gas atmosferici maggiormente coinvolti nella chimica di questi processi.

**Riscaldamento globale** Questo problema è legato fondamentalmente alla presenza dei ben noti *gas di serra*; quest'ultimi si sono dimostrati di vitale importanza per lo sviluppo della vita sulla Terra. Si può calcolare<sup>1</sup>, infatti, che se nell'atmosfera non ci fossero gas in grado di trattenere il calore irraggiato dalla superficie terrestre riscaldata

---

<sup>1</sup>Questo risultato si ottiene dall'equilibrio della radiazione solare incidente con l'irraggiamento della Terra; il tutto è uguagliato all'emissione di un corpo nero che segue la legge di Stefan-Boltzman:

$$Q\pi a^2 - \alpha Q\pi a^2 = 4\pi a^2 \cdot \sigma T^4 \quad T = \sqrt[4]{\frac{Q(1-\alpha)}{4\sigma}}$$

Dove:

Q è la potenza su unità di superficie ( $1360 W m^{-2}$ ); a è il raggio della Terra ( $6368 Km$ );  $\alpha$  è il potere riflettente (albedo) (0.3);  $\sigma$  è la costante di Stefan Boltzman ( $5.67 \cdot 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ ).

dal Sole, la temperatura media sul nostro pianeta sarebbe di circa 19 gradi sotto lo zero, ovvero ben 33°C più bassa della temperatura media effettiva [3]. Della radiazione che si dirige verso la Terra, il 30% circa viene riflesso verso lo spazio tramite riflessione da parte delle nubi, della superficie terrestre e dell'atmosfera. Il 23% della restante radiazione viene assorbito, invece, dai gas di serra ( $H_2O$ ,  $O_3$ ) e dalle nubi; quindi, solamente il 47% della radiazione solare attraversa l'atmosfera e raggiunge la superficie terrestre, riscaldandola. La superficie terrestre a sua volta, come ogni corpo riscaldato, emette radiazione elettromagnetica, prevalentemente infrarossa. La radiazione infrarossa emessa viene assorbita in parte dai gas di serra ( $H_2O$  e  $CO_2$ ) ed in parte dalle nubi che, a loro volta, emettono nuovamente radiazione verso lo spazio. La superficie raggiunge l'equilibrio fra flusso radiativo uscente ed entrante grazie alla presenza dei flussi di calore latente e sensibile che hanno un ruolo essenziale nel bilancio energetico (figura 1.1).

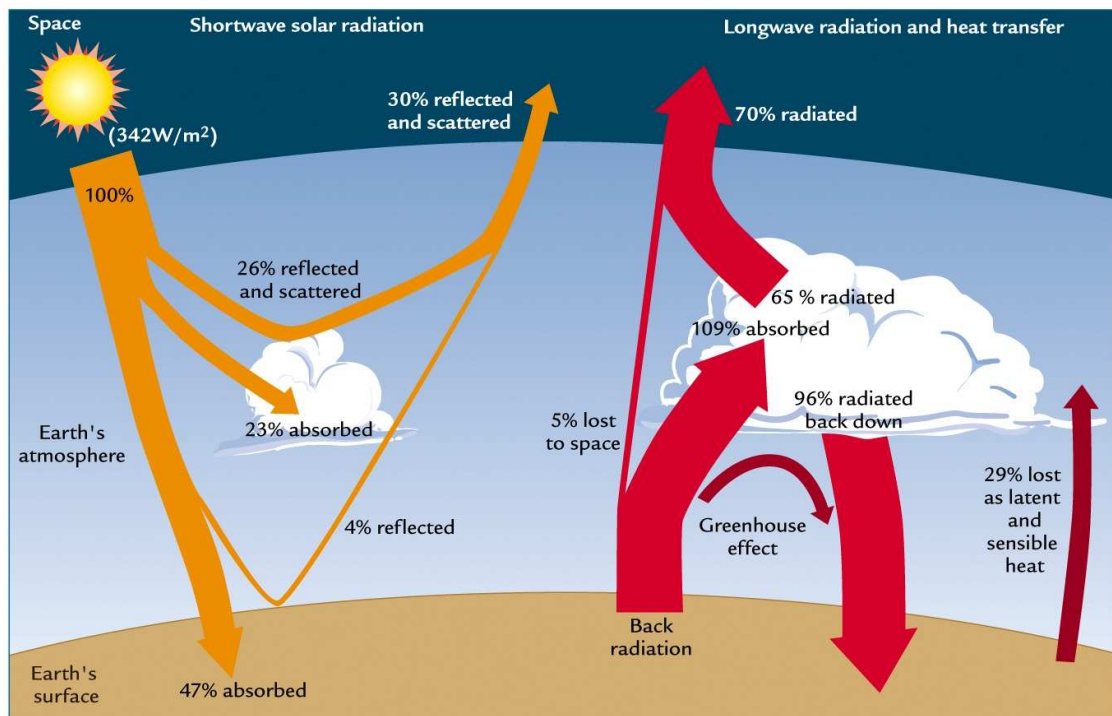


Figura 1.1: Schema dell'effetto serra.

Il contributo dei gas all'effetto serra dipende sia dalla loro capacità di assorbire radiazione infrarossa e sia dalla loro abbondanza atmosferica. Tra i più importanti gas di serra (alcuni di origine antropica) si rilevano l'anidride carbonica ( $CO_2$ ), il metano ( $CH_4$ ), l'ozono troposferico ( $O_3$ ), i clorofluorocarburi (CFC) ed il protossido d'azoto ( $N_2O$ ). Dalla seconda metà del 1800, a causa delle attività umane, le concentrazioni di questi gas sono aumentate notevolmente; ad esempio, la concentrazione di  $CO_2$  è passata da 290 ppm a 350 ppm, mentre quella del  $CH_4$  da 0.85 ppm a 1.7 ppm.

La conseguenza di questo aumento nelle concentrazioni dei gas di serra consiste in una minore quantità di radiazione emessa verso lo spazio, e quindi, una maggiore quantità di radiazione infrarossa intrappolata nell'atmosfera che provoca una crescita della temperatura. Dal 1860, la maggior parte della superficie terrestre ha subito, infatti, un aumento di temperatura di  $0.3 \div 0.6^\circ C$ , riscaldamento verificatosi soprattutto tra il 1910 e il 1940 e dopo il 1970.

**Deplezione dell'ozono stratosferico** La diminuzione dell'ozono stratosferico rappresenta un problema di grande rilievo nella comunità scientifica ed è stato studiato a partire dagli anni '80. Questo gas è di vitale importanza per l'uomo poiché, essendo un ottimo assorbitore di radiazione ultravioletta, garantisce uno schermo di protezione dai danni al DNA, prodotti da questo tipo di radiazione. Negli ultimi anni si è verificata una grande deplezione di ozono stratosferico, determinata dall'incremento delle attività umane, i cui prodotti accelerano i cicli di distruzione dell'ozono. I gas responsabili di questo fenomeno sono, principalmente, i clorofluorocarburi, molecole di origine antropica che hanno un tempo di vita medio di  $60 \div 100$  anni in atmosfera. Sebbene la loro concentrazione sia dell'ordine di pochi ppb, esse agiscono da riserve di atomi di cloro che distruggono le molecole di ozono attraverso cicli catalitici [3]. Nelle regioni polari le basse temperature ( $< 80^\circ C$ ) favoriscono la formazione di nubi stratosferiche (PSC) in cui si accumulano grandi quantità di composti catalitici in forma condensata; tali composti intervengono nelle reazioni di dissociazione dell'ozono. Proprio in queste regioni polari, maggiormente in Antartide che in Artide, si verifica il maggiore impoverimento di  $O_3$ , che è all'origine del preoccupante fenomeno del "buco dell'ozono" (figura 1.2).

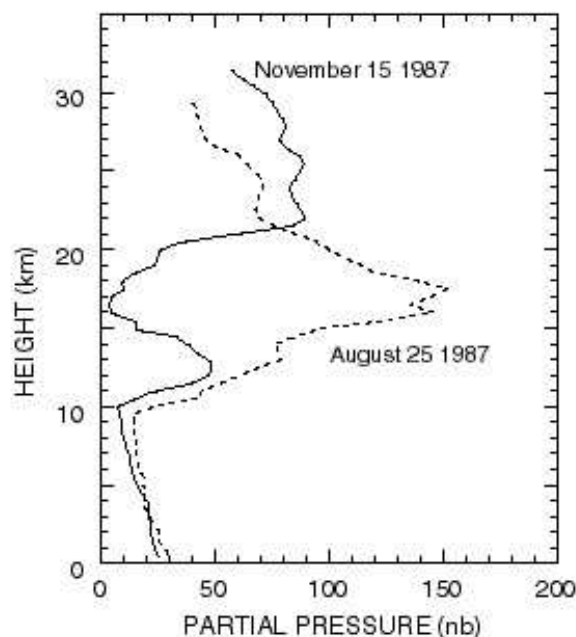


Figura 1.2: Pressione parziale dell'ozono rilevata in due giornate differenti, prima e dopo la primavera in Antartide (in primavera si attivano tutti i catalizzatori immagazzinati nelle PSC).

**La fotochimica dello smog** Anche questa terza sezione dimostra come piccole concentrazioni di sostanze inquinanti in atmosfera possono avere drastici effetti sui processi di formazione dello smog. Quest'ultimo è prodotto fotochimicamente da sostanze inquinanti primarie, essenzialmente da  $NO_x$  e da composti volatili organici  $VOC_s$ , sotto il flusso della radiazione ultravioletta. Numerosi processi chimici sono coinvolti nella formazione dello smog, che a sua volta è causa della produzione dell'ozono troposferico ( $O_3$ ) e del nitrato di perossidoacetil (PAN). Altro gas che gioca un ruolo importante nella formazione fotochimica dello smog è l'ossidrile  $OH$ , caratterizzato da un tempo di vita medio pari a 1 s. Da non trascurare sono anche i contributi degli idrocarburi e dell' $NO_2$ .

Solamente attraverso una conoscenza fisico-chimica approfondita dei fenomeni che affliggono il nostro pianeta possiamo pensare di ridurre i problemi ambientali che stiamo vivendo.

## 1.2 Rilevamento dei gas atmosferici

Dalla discussione dei problemi ambientali, finora affrontata, emerge che proprio i gas presenti in atmosfera in piccole concentrazioni determinano i principali effetti negativi sull'ambiente e sul clima. Gli strumenti di rilevazione, pertanto, necessitano di tecniche di monitoraggio sofisticate, aggiornate continuamente dai progressi nel campo della fisica, della chimica, dell'elettronica e della computerizzazione. In generale una tecnica di rilevamento dovrebbe soddisfare le seguenti richieste [1]:

- determinazione di più composti con l'uso di un solo strumento;
- alta sensibilità per poter rintracciare anche concentrazioni molto basse (ppt);
- alta selettività per differenziare le diverse specie presenti nel volume di acquisizione;
- grandi range di monitoraggio per rilevare con uno stesso strumento gas presenti in piccola o grande concentrazione;
- buona risoluzione temporale per un monitoraggio pressoché continuo;
- trasportabilità per compiere misure *in situ*.

A seconda della misura da compiere l'importanza di queste richieste potrebbe variare. In generale abbiamo che le tecniche di campionamento dell'aria possono essere eseguite in tre modi differenti:

- *Metodi estrattivi*: queste tecniche sono basate sulla collezione di vari campioni di aria all'interno di contenitori e sulla seguente analisi in laboratorio. Questo metodo offre generalmente sia un'alta sensibilità che selettività, tuttavia non permette il monitoraggio continuo. Problemi, inoltre, possono nascere dall'interazione delle pareti del contenitore con il gas da campionare.
- *Monitoraggio in situ*: questi metodi sono, molto spesso, meno sensibili e selettivi del metodo precedente, però offrono il grande vantaggio di ottenere misure in tempo reale.
- *Telerilevamento*: questa tecnica è caratterizzata dall'avere l'analizzatore distante dal campione da studiare. Il vantaggio di questo metodo nasce proprio dalla mancanza di

contatto del campione da analizzare con lo strumento. Il difetto principale di questa tecnica è rappresentato dalla scarsa versatilità e dalla forte dipendenza delle misure dalle condizioni atmosferiche.

Un'ulteriore suddivisione può essere compiuta per i metodi di analisi che consentono di rintracciare le concentrazioni dei gas atmosferici. La differenza principale consiste nel verificare se le tecniche si basano su principi spettroscopici o meno. Vediamo quali sono le principali differenze [1]:

- *Tecniche non spettroscopiche*: questi metodi utilizzano per la misura processi chimici o fisici. Alcuni strumenti sfruttano la cromatografia, metodo che permette di separare i componenti di un miscuglio sfruttando le diverse velocità di migrazione dei diversi componenti su opportuni supporti di materiale assorbente; questi ultimi sono caratterizzati da una buona selettività e sensibilità. Un'altra categoria di rilevamento si basa su effetti chimici ed elettrochimici come la chemiluminescenza, misura dell'emissione di fotoni generata da particolari processi chimici, la conduttività elettrochimica o la colorimetria, metodo che misura con cellule fotoelettriche la capacità delle varie sostanze di assorbimento della luce. Queste tecniche, generalmente, presentano una buona sensibilità solamente per alcune specie. Un'ultima categoria riguarda i metodi basati sugli effetti termici per i quali, i fenomeni sfruttati sono la conduttività termica o il calore di combustione emesso da particolari sostanze. In generale i rilevatori termici mostrano una scarsa selettività che ne impedisce l'applicabilità al monitoraggio dell'aria. Quindi, queste tecniche non spettroscopiche, ad eccezione della cromatografia, sono utilizzate soltanto per il rilevamento di una singola specie o di un intero gruppo di composti, come gli idrocarburi.
- *Tecniche spettroscopiche*: recentemente questi metodi, usati per monitorare i gas atmosferici, hanno suscitato molto interesse poiché sono strumenti molto versatili. I metodi spettroscopici possono essere suddivisi a seconda che si usino sorgenti di luce convenzionale o dispositivi laser. In ogni modo alla base delle tecniche spettroscopiche c'è sempre un processo di interazione radiazione-materia. Dato che lo strumento analizzato in questa tesina sfrutta proprio uno di questi procedimenti, esaminiamo più nel dettaglio i vari processi di interazione.



### 1.2.1 Processi di scattering

Nella figura 1.3 le linee continue rappresentano i livelli atomici o molecolari reali, mentre quelle tratteggiate segnalano i livelli virtuali; i punti di inizio e di fine del processo sono indicati rispettivamente da  $i$  e  $f$ . Le lettere  $\nu_0$  e  $\nu_S$  rappresentano rispettivamente la frequenza

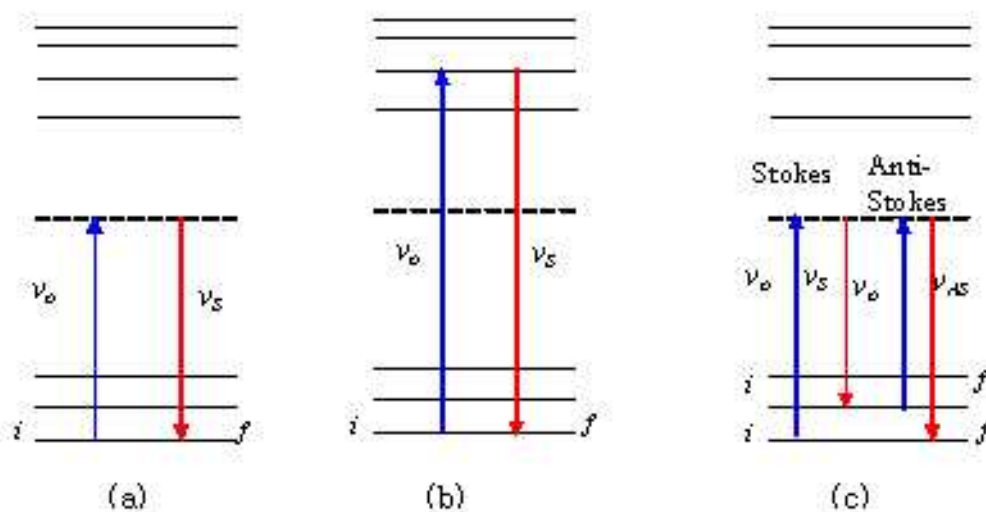


Figura 1.3: Diversi processi di scattering: (a) scattering elastico; (b) scattering risonante; (c) scattering Raman.

del fotone incidente e quella del fotone scatterato. Lo schema (a) della figura 1.3 rappresenta lo scattering elastico (Rayleigh e Mie) dove  $\nu_0 = \nu_S$ ; quindi non c'è nessuno shift di frequenza. La diffusione elastica è importante per il rilevamento atmosferico di aerosol, nubi e particolato. I restanti tipi di scattering raffigurati coinvolgono livelli energetici caratteristici dell'atomo o della molecola, permettendo, quindi, di rintracciare e selezionare le varie specie di gas contenute nel volume di acquisizione. Lo schema della figura 1.3(b) rappresenta lo scattering risonante che come il precedente non comporta una variazione di energia perché  $\nu_0 = \nu_S$ . Questo processo è sfruttato per osservazione dell'alta atmosfera. Un esempio è la misura dello strato di sodio atomico in mesosfera ( $\approx 90\text{Km}$ ) con un sistema lidar. Infine, la figura 1.3(c) si riferisce allo scattering Raman, la cui interazione anelastica implica uno shift di frequenza. Quest'ultimo ( $\pm\nu_r$ ) corrisponde alle frequenze roto-vibrazionali che sono

caratteristiche della specie in analisi. Le frequenze dei fotoni diffusi sono pari a  $\nu_S = \nu_0 - \nu_r$  ed a  $\nu_{AS} = \nu_0 + \nu_r$ , dove  $\nu_S$  e  $\nu_{AS}$  corrispondono rispettivamente ai processi Stokes (S) e Anti-Stokes (AS). Il grande vantaggio degli strumenti, che sfruttano la tecnica Raman, consiste nel fatto che un laser, che emette ad una sola lunghezza d'onda, riesce a determinare la concentrazione di un gran numero di molecole grazie alla selettività, data dai caratteristici shift di frequenze. I principali svantaggi sono legati alla piccola sezione d'urto dello scattering Raman<sup>2</sup> ed alle possibili interferenze con il fenomeno della fluorescenza.

### 1.2.2 Processi di assorbimento

I mezzi più comuni per il rilevamento spettroscopico dei gas inquinanti sono basati sulla misura dell'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte delle varie specie; l'identificazione e la determinazione delle concentrazioni dei vari composti segue dall'analisi dell'intensità e delle caratteristiche dello spettro di assorbimento. Gli intervalli di lunghezze d'onda, generalmente, utilizzati sono il medio infrarosso ( $2.5 \div 25\mu m$ ) ed il visibile fino all'ultravioletto ( $250 \div 700nm$ ). Nel primo intervallo, l'assorbimento è dovuto alle bande roto-vibrazionali, nel secondo range, alle transizioni elettroniche. La sezione d'urto di assorbimento molecolare nel medio IR è tipicamente dell'ordine di  $10^{18}cm^2$  e quindi circa 6-8 ordini di grandezza più grande della sezione d'urto Raman. Il numero dei composti rintracciati da questa tecnica dipende dalla risoluzione spettrale, dal minimo coefficiente di assorbimento rilevabile e dalla sensibilità della particolare tecnica. Una risoluzione spettrale alta comporta un'alta selettività e quindi una corretta identificazione delle specie coinvolte; un'alta sensibilità, invece, è legata alla determinazione della minima concentrazione misurabile e quindi alla precisione con cui le concentrazioni vengono misurate. Pertanto, entrambi gli aspetti sono importanti ed i loro valori dipendono dalle caratteristiche del rilevatore e della sorgente radiativa.

Per ottenere la concentrazione dei gas atmosferici si utilizza la ben nota legge di Lambert-Beer, che mette in relazione l'intensità della radiazione trasmessa  $I_2(\lambda)$  con l'intensità della radiazione incidente  $I_1(\lambda)$ :

$$I_2(\lambda) = I_1(\lambda) \cdot \exp[-\alpha(\lambda) \cdot L] \quad (1.1)$$

---

<sup>2</sup>La sezione d'urto Raman è tipicamente  $10^3$  volte più piccola di quella dello scattering Rayleigh a parità di lunghezza d'onda.

dove  $\alpha(\lambda)$  rappresenta il coefficiente di assorbimento ( $cm^{-1}$ ) ed  $L$  è la distanza che il fascio luminoso percorre. Dal momento che le misure di assorbimento differenziale ci forniscono  $\alpha L \sim 10^{-4}$  segue che per avere una sufficiente sensibilità bisogna lavorare con lunghi percorsi. Per analizzare l'intensità ricevuta si usa uno spettrometro connesso ad un monocromatore o ad un interferometro. Tra gli strumenti che sfruttano l'assorbimento c'è proprio il DOAS (*Differenzial Optical Absorption Spettroscopy*); quest'ultimo è costituito, principalmente, da una sorgente che emette a larga banda (es. lampada allo xenon) e da un ricevitore collegato con uno spettrometro ad alta risoluzione. Il ricevitore è posizionato ad una distanza dall'emettitore che può andare da 100 m fino a diversi chilometri. Il DOAS viene impiegato per il monitoraggio di diverse specie atmosferiche, comprese anche quelle molto reattive come il radicale OH.

## Capitolo 2

# Analisi delle caratteristiche del DOAS

### 2.1 Assorbimento spettroscopico

Riferendoci sia all'equazione 1.1 che alla figura 2.1, possiamo scrivere la legge di Lambert-Beer:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L\sigma(\lambda) \cdot c] \quad (2.1)$$

dove  $I_0(\lambda)$  è l'intensità elettromagnetica emessa dalla sorgente,  $I(\lambda)$  è l'intensità della



Figura 2.1: Schema della legge di Lambert-Beer.

radiazione dopo aver attraversato uno strato atmosferico di spessore  $L$ ,  $c$  ( $mol/cm^3$ ) è la concentrazione della specie contenuta nel volume di acquisizione e  $\sigma(\lambda)$  ( $cm^2/mol$ ) rappresenta la sezione d'urto di assorbimento alla lunghezza d'onda  $\lambda$ . La grandezza  $\sigma(\lambda)$  è caratteristica di ogni specie e può essere misurata in laboratorio.

Una volta determinate le variabili  $L$ ,  $I_0(\lambda)$ ,  $I(\lambda)$  e  $\sigma(\lambda)$  si può calcolare la concentrazione

c da 2.1:

$$c = \left( \frac{\ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))}{\sigma(\lambda)L} \right). \quad (2.2)$$

Indicando con D la densità ottica, si ottiene che l'equazione 2.2 diventa:

$$D = \ln(I_0(\lambda)/I(\lambda)); \quad (2.3)$$

$$c = \frac{D}{\sigma(\lambda)L}. \quad (2.4)$$

Va notato che l'equazione 2.1 semplifica eccessivamente la situazione reale. Devono, infatti, essere considerate tutte le cause che provocano estinzione della radiazione, come:

- *Estinzione dovuta allo scattering Rayleigh (molecole di aria)*: anche se questo processo elastico non provoca assorbimento radiativo, esso viene menzionato tra le fonti di estinzione della luce sorgente perchè produce una variazione nella direzione di propagazione del fotone e quindi un mancato raggiungimento del ricevitore. La sezione d'urto Rayleigh può essere scritta come:

$$\sigma_R(\lambda) \approx \sigma_{R0} \cdot \lambda^{-4}; \quad \text{dove per l'aria} \quad \sigma_{R0} \approx 4.4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ nm}^4.$$

Da ciò segue che il coefficiente di estinzione è:

$$\epsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) \cdot c_{air} \quad (2.5)$$

dove  $c_{air}$  è la concentrazione delle molecole di aria a  $T = 20^\circ\text{C}$  e  $P = 1 \text{ atm}$ , ossia  $2.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

- *Estinzione dovuta allo scattering Mie (particelle di aerosol)*: anche questo fenomeno viene considerato un processo di assorbimento per lo stesso motivo dello scattering Rayleigh; il coefficiente di estinzione ad esso legato è:

$$\epsilon_M(\lambda) = \epsilon_{MO} \cdot \lambda^{-n} \quad \text{dove } n \text{ varia tra } 1 \dots 4. \quad (2.6)$$

- *Assorbimento da altre molecole presenti in atmosfera*: in atmosfera ci sono molte molecole che determinano l'assorbimento della radiazione; perciò dobbiamo scrivere al posto di  $\sigma(\lambda) \cdot c \Rightarrow \sum(\sigma_i(\lambda) \cdot c_i)$ , dove  $c_i$  e  $\sigma_i$  si riferiscono rispettivamente alla concentrazione ed alla sezione d'urto della i-esima specie presente nel volume di acquisizione.

Introducendo tutte queste correzioni nell'equazione 2.1 si ottiene la seguente formula:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left[ -L \left( \sum (\sigma_i(\lambda) \cdot c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda) \right) \right]. \quad (2.7)$$

### 2.1.1 L'assorbimento differenziale

Utilizzando l'equazione 2.7 per calcolare le concentrazioni dei gas contenuti nel volume di acquisizione, risulta difficile determinare  $I_0(\lambda)$ , vale a dire l'intensità che si dovrebbe ricevere in assenza di ogni tipo di assorbimento. Questa grandezza andrebbe, quindi misurata rimuovendo dal percorso di misura tutte le molecole di aria. É possibile risolvere questo problema misurando l'assorbimento differenziale anziché l'assorbimento. Questa quantità

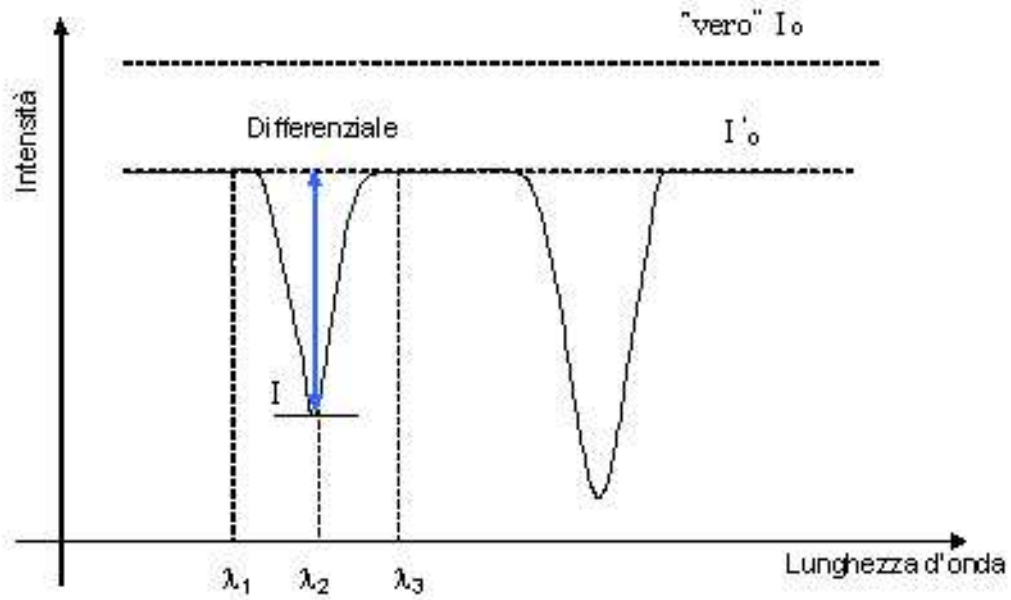


Figura 2.2: Assorbimento differenziale spettroscopico.

può essere definita come quella parte del coefficiente di assorbimento che varia rapidamente al variare della lunghezza d'onda. Scriviamo la sezione d'urto di assorbimento per una  $i$ -esima molecola nel seguente modo:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda); \quad (2.8)$$

dove  $\sigma_{i0}(\lambda)$  è la parte che varia lentamente al cambiare di  $\lambda$ , mentre  $\sigma'_i(\lambda)$  è proprio l'assorbimento differenziale. Nella figura 2.2, le righe di assorbimento rappresentano la parte che cambia rapidamente al variare di  $\lambda$  (ossia  $\sigma'_i(\lambda)$ ), mentre la parte piatta è  $\sigma_{i0}(\lambda)$ , che ci dà informazioni sull'inclinazione della curva. Introducendo l'equazione 2.8 nella 2.7, otteniamo:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L \cdot \sum (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i)] \cdot \exp\left[-L \left(\sum (\sigma_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right)\right] \cdot A(\lambda) \quad (2.9)$$

in cui, il primo esponenziale riproduce l'effetto dell'assorbimento differenziale, mentre il secondo la debole variazione di  $\sigma$  con  $\lambda$ . Il fattore di attenuazione  $A(\lambda)$  descrive la dipendenza del coefficiente di trasmissione del sistema ottico usato dalla lunghezza d'onda. Indicando con  $I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L(\sum (\sigma_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))]$  si ottiene che:

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \cdot \exp[-L \cdot \sum (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i)]. \quad (2.10)$$

Questa volta  $I'_0(\lambda)$  può essere calcolata, ad esempio, facendo un'interpolazione dal grafico dell'intensità (figura 2.2) in una regione sufficiente a contenere la riga di assorbimento:

$$I'_0 = I(\lambda_1) + [I(\lambda_3) - I(\lambda_1)] \cdot \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{(\lambda_3 - \lambda_1)}.$$

Dopo aver quantificato  $I'_0(\lambda)$  e determinato in laboratorio  $\sigma'_i(\lambda)$ , possiamo calcolare la densità ottica differenziale partendo dall'equazione 2.3:

$$D' = \ln\left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = L \sum (\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i). \quad (2.11)$$

Deve essere notato che la tecnica dell'assorbimento differenziale può essere applicata solamente a quelle molecole caratterizzate da uno spettro di assorbimento con picchi pronunciati. Infatti un eventuale assorbimento continuo di un gas viene completamente trascurato da questo procedimento. Analogamente vengono ignorate le piccole variazioni di intensità della strumentazione (sorgente radiativa, telescopio, spettrometro, etc.).

Le specie misurabili dal DOAS possono essere suddivise a seconda dell'intervallo elettromagnetico di assorbimento:

- a corte lunghezze d'onda il range di variabilità dell'assorbimento differenziale è limitato dal rapido aumento dello scattering Rayleigh e dall'assorbimento dell'ossigeno molecolare. Questi effetti determinano una diminuzione della lunghezza del percorso di acquisizione fino a poche centinaia di metri;

- tra 230 e 260 nm l'assorbimento è dovuto all'ozono ed al benzene;
- per lunghezze d'onda comprese fra 290 e 310 nm domina l'assorbimento di  $SO_2$ , da ricordare anche quello a  $\lambda = 308 \text{ nm}$  dovuto all'ossidril OH;
- nell'intervallo tra 310 e 400 nm le righe di assorbimento sono dovute al  $CH_2O$ ,  $NO_2$  e  $HNO_2$ ;
- oltre i 400 nm l'assorbitore dominante è  $NO_2$ .

## 2.2 I componenti chiave del DOAS

Gli elementi per un dispositivo DOAS devono essere selezionati in base al particolare tipo di misura da effettuare. I principali componenti sono [1]:

1. *Sorgente radiativa.* Una richiesta fondamentale che la luce sorgente per un DOAS deve soddisfare è che l'intensità della radiazione emessa,  $I_0(\lambda)$ , vari solo debolmente al cambiare della lunghezza d'onda. Le sorgenti utilizzate, generalmente, sono:
  - *Sorgente termica (lampade incandescenti o ad arco).* La loro luminosità, data dalla legge di Planck, viene definita tramite la temperatura di emissione di un corpo nero. Lo spettro di una lampada ad incandescenza è molto simile a quello di un corpo nero a  $3000^\circ\text{K}$ , mentre lo spettro di una lampada ad arco si avvicina a quello di un corpo nero (meno pronunciato) a  $6000 \div 10000^\circ\text{K}$ .
  - *Sorgente laser.* I laser sono dispositivi più complessi; generalmente forniscono un fascio più stretto, meno divergente ed a più alta intensità spettrale rispetto alle lampade termiche sopra descritte;
  - *Sorgente naturali.* Come sorgenti naturali viene utilizzata la luce proveniente dal Sole, o dalla Luna o anche dalle stelle. Il maggiore problema legato a queste sorgenti dipende dal fatto che la struttura dello spettro contiene molte righe di Fraunhofer.
2. *Elementi ottici utilizzati.* Molto spesso viene introdotto tra la sorgente ed il ricevitore uno specchio. Questo ha la funzione di riflettere la luce dell'emettitore e di inviarla



sullo spettrometro collocato in prossimità della sorgente. Questa disposizione raddoppia il percorso di acquisizione. Una forma più vantaggiosa per i retroriflettori, è quella degli spigoli di cubo, che hanno la capacità di far tornare la luce incidente esattamente nella direzione di incidenza.

3. *Spettrometro e rilevatore usato per misurare  $I(\lambda)$  e  $I_0(\lambda)$* . I dispositivi di rilevatore utilizzati variano a seconda dell'intervallo elettromagnetico usato e della sensibilità richiesta. Analizziamo alcuni dei più comuni spettrometri:

- *Spettrometro Czerny-Turner*. Questo spettrometro è stato tradizionalmente usato per i DOAS. Esso è caratterizzato dalla presenza di due superfici riflettenti (un collimatore ed uno specchio) posizionate dietro al reticolo. Le perdite dovute a queste ottiche sono compensate dall'alta efficienza del reticolo.
- *Spettrometro a campo piatto*. La moderna tecnologia permette la costruzione di spettrometri costituiti semplicemente da una fessura, da un reticolo e da un rilevatore. Per questo dispositivo la bassa efficienza del reticolo è compensata dalle ridotte perdite dovute al basso numero di superfici ottiche.

Come nella maggior parte dei sistemi spettroscopici bisogna porre attenzione alla luce diffusa che entra nel rilevatore. Le sorgenti di questa radiazione possono essere la luce scatterata dalle varie ottiche, riflessione di porzioni di spettro da parte delle pareti dello spettroscopio, etc. Per il DOAS, in generale, i livelli di luce diffusa ( $I_{SL}/I$ ) sono prossimi a  $10^{-2}$ . L'effetto di questo problema è di ridurre la densità ottica registrata. Per esempio, considerando  $I_{SL}/I = 10^{-2}$ , il valore vero della densità ottica,  $D = 1 \cdot 10^{-3}$ , viene ridotto al valore apparente di  $D_{SL} = 0.99 \cdot 10^{-3}$ .

## 2.3 Struttura del DOAS

Facendo riferimento alla figura 2.3 descriviamo la tipica sistemazione dei vari strumenti in un DOAS. La sorgente di luce è progettata per emettere un fascio caratterizzato dalla minima divergenza. Dopo aver attraversato una distanza che può variare da qualche centinaia di metri a diversi chilometri, la luce viene raccolta da un telescopio e focalizzata sullo spettrometro. Proiettato su un piano del rilevatore lo spettro, questo viene registrato attraverso

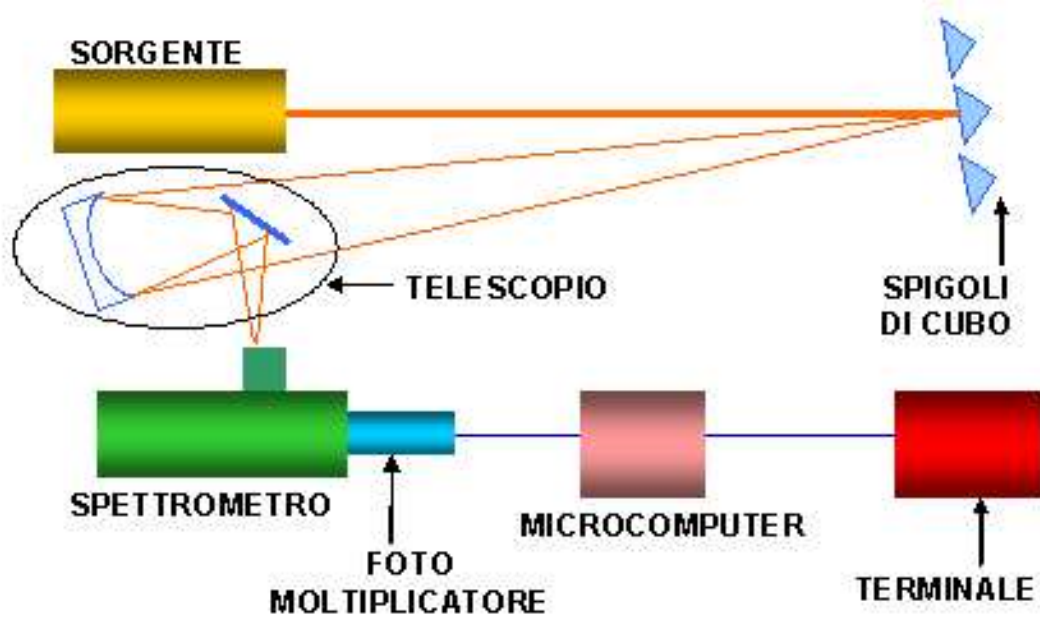


Figura 2.3: Struttura tipica di un DOAS.

un sistema di scansione optomeccanico in combinazione con un tubo fotomoltiplicatore. Infine lo spettro registrato viene trasformato in segnale digitale tramite un microcomputer e viene trasferito ad un terminale che analizza gli aspetti dello spettro di assorbimento e che calcola le varie concentrazioni. Durante le ore diurne, la luce solare può raggiungere lo spettrometro o interagire all'interno del volume di acquisizione. Fortunatamente, grazie al campo di vista molto ristretto dello strumento ( $10^{-9}$  steradiani), i livelli di luce solare scatterata sono stati trovati essere estremamente piccoli, eccetto che nelle giornate particolarmente nebbiose. In tali casi, la luce scatterata può essere facilmente rimossa dallo spettro misurato, facendo frequentemente delle acquisizioni senza luce sorgente; ottenuto lo spettro solare, questo viene poi sottratto a quello totale.

### 2.3.1 Qualche accorgimento in più sulle caratteristiche del DOAS

1. Per quanto riguarda il percorso compiuto dal fascio di luce, questo può essere di tre tipi:

- In un primo caso possiamo avere un percorso lungo (diversi chilometri) che unisce la sorgente di luce allo spettrometro. Nella seguente disposizione gli strumenti medieranno le concentrazioni dei composti su un volume di aria esteso. Questa configurazione è vantaggiosa dal momento che la misura è poco influenzata da piccole sorgenti di emissione. Al contrario, rilevazioni di processi chimici veloci, come la fotochimica dell'OH, spesso richiedono l'assunzione che tutte le specie misurate siano distribuite in modo omogeneo all'interno del volume di acquisizione. Questa ipotesi è tanto meno probabile che sia soddisfatta tanto maggiore è la distanza fra sorgente e ricevitore.
  - Una variazione alla configurazione precedente utilizza retroriflettori (specchi o spigoli di cubo) per far tornare allo spettrometro la luce emessa dalla sorgente collocata nelle sue vicinanze (figura 2.3). In questo caso il percorso di misura è pari a due volte la distanza tra l'emettitore ed il ricevitore. I vantaggi e gli svantaggi sono simili a quelli della situazione precedente.
  - Alternativamente, il percorso potrebbe essere ottenuto da multi-riflessioni. Questa configurazione ha due principali vantaggi: primo, il volume di acquisizione è fortemente ridotto, cosa che rende più probabile da soddisfare l'assunzione di gas distribuito omogeneamente; secondo, la lunghezza del percorso di misura può essere facilmente cambiata, variandola fino a raggiungere quella ottimale per le condizioni atmosferiche. Gli svantaggi di questo dispositivo sono dovuti alle perdite per riflessione (sono richiesti riflettori caratterizzati da alta riflettività), ed alle possibili reazioni fotochimiche che l'alta intensità può causare all'interno del volume di acquisizione.
2. Possiamo dare una breve descrizione del sistema di scansione optomeccanico sulla base dello schema riportato in figura 2.4. Lo spettro rilevato dal telescopio, viene focalizzato sul piano dello spettrografo e scannerizzato da una serie di fenditure intagliate radialmente su un sottile disco metallico che ruota sul piano focale. Ad un tempo assegnato, una fenditura particolare viene utilizzata come uscita. La luce che attraversa la fessura viene raccolta da un tubo fotomoltiplicatore sistemato al di sotto del piano. Il segnale di output del fotomoltiplicatore viene digitalizzato tramite un convertitore analogico-digitale e registrato su un computer. Dopo aver completato

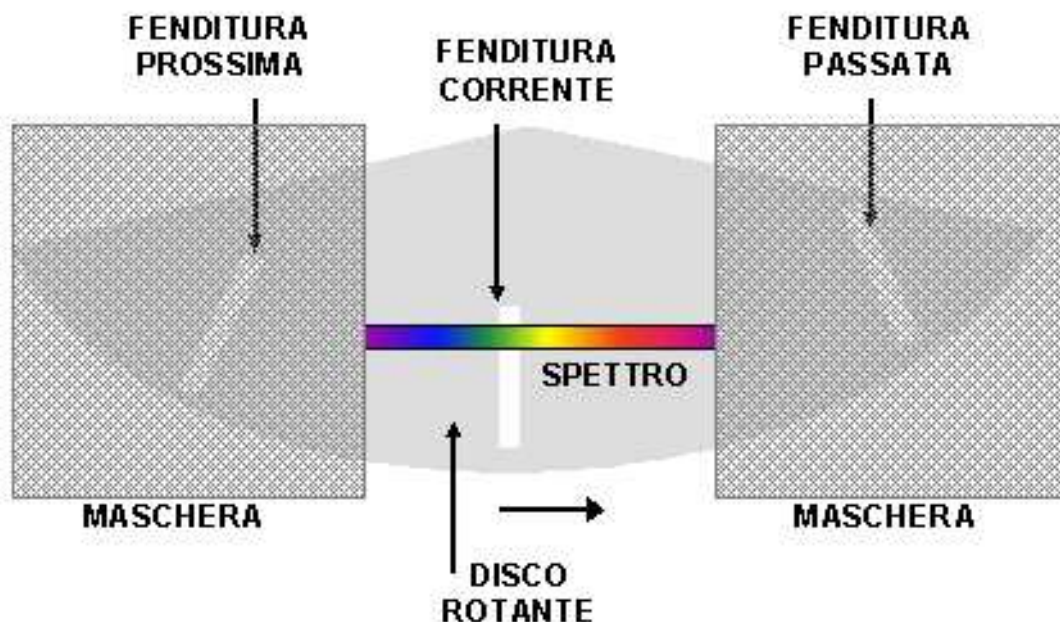


Figura 2.4: Schema del sistema di scansione optomeccanico.

una scansione, il campione successivo viene aggiunto in corrispondenza del precedente. Tutte le consecutive scansioni sono memorizzate nel computer ed in seguito mediate. Tipici spettri ottenuti dopo diversi minuti di acquisizione rappresentano una media di  $10000 \div 40000$  scansioni.

## 2.4 Valutazione degli spettri

Prima di determinare la concentrazione delle varie specie tramite la formula 2.11 è necessario calcolare  $I'_0(\lambda)$  e  $\sigma'(\lambda)$ . La prima quantità viene ottenuta o attraverso il metodo dei minimi quadrati con un fit polinomiale ( $I'_0(\lambda) \cong P(\lambda)$  con  $P(\lambda) = \sum a_n \lambda^n$  e  $n$  di un appropriato ordine) oppure utilizzando al posto di  $I'_0(\lambda)$  una copia dello spettro dopo aver effettuato su esso un processo di smooth. Per quanto riguarda la sezione d'urto di assorbimento differenziale,  $\sigma'(\lambda)$ , si usano degli spettri di riferimento ottenuti ad alta risoluzione. Un altro problema non trascurabile riguarda le possibili interferenze, ossia la possibile sovrapposizione nella stessa regione degli spettri di assorbimento di diverse specie atmosferiche. Per separare

i contributi dei singoli composti si usa una tecnica di deconvoluzione, ovvero si applica simultaneamente il metodo dei minimi quadrati dei rispettivi spettri di assorbimento.

## 2.5 I campi di applicazione del DOAS

I campi di applicazione della rilevazione con il DOAS spaziano dal monitoraggio dell'aria inquinata alla misurazione di rare specie atmosferiche. In particolare, l'assenza di interazioni con le pareti rende questa tecnica ben applicabile per la rilevazione di specie instabili, che potrebbero essere perse facilmente in tubi utilizzati per il trasporto del campione all'interno di analizzatori. Le prime misurazioni dell'acido nitroso e del radicale OH furono fatte proprio con una tecnica DOAS [1].

## Capitolo 3

# Studio di un nuovo dispositivo a lampada intermittente

### 3.1 Struttura e caratteristiche del dispositivo

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, il DOAS utilizza convenzionalmente una luce sorgente che emette continuamente, posizionata ad una certa distanza dal sito di osservazione. In seguito la combinazione di uno spettrometro con un fotomoltiplicatore o con una CCD (charge-coupled-device) viene usato per analizzare lo spettro trasmesso. Il nuovo dispositivo si basa, invece, su una sorgente di luce intermittente ed uno spettrometro CCD compatto [2]. Analizziamo nel dettaglio la struttura del DOAS in questione, riferendoci alla figura 3.1. Un telescopio, caratterizzato da un'apertura di diametro pari a 115 mm e da una distanza focale di 910 mm, viene impiegato per focalizzare l'immagine della luce sorgente collocata a grande distanza. Il fascio rilevato viene proiettato sulla fenditura di entrata (alta 1 mm e larga  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) di uno spettrometro CCD, che consiste di 2048 elementi ed è sensibile all'intervallo di lunghezze d'onda compreso fra  $200\div 800\text{ nm}$  con una risoluzione media di  $0.3\text{ nm/pixel}$ . In questo dispositivo non ci sono parti mobili e ciò lo rende molto affidabile e compatto. Tra due acquisizioni intercorre un intervallo di tempo di 7 ms, impiegato per inviare i dati spettrali ad un computer. Come luce sorgente si utilizza una lampada strobo-scopica allo xenon, installata in cima ad un camino di un inceneritore a 130 m di altezza. Il camino è posto a 5.5 Km di distanza dal laboratorio, dove vengono analizzati i dati raccolti dal telescopio. Lo strumento è dotato di quattro lampade collocate alla stessa altezza,

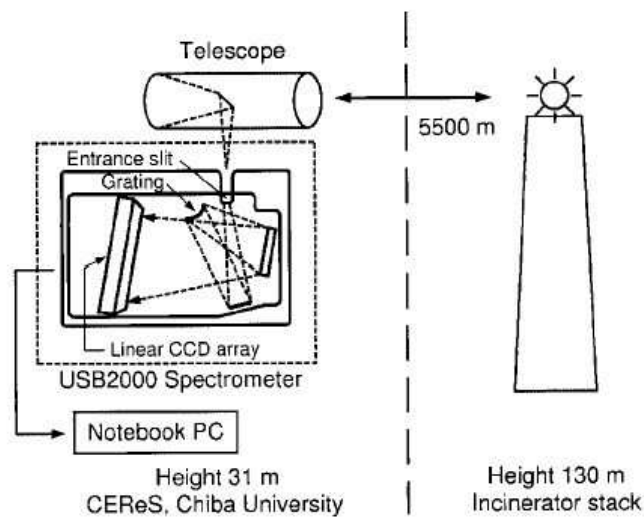


Figura 3.1: Schema del DOAS con il dispositivo a lampada intermittente.

ognuna coprente una larghezza angolare di  $120^\circ$ . Tutte le sorgenti emettono approssimativamente per 0.5 ms ogni 1.5 s (40 flash in un minuto) in maniera sincrona. La misura viene compiuta scegliendo delle sorgenti quella il cui spettro è caratterizzato dall'intensità maggiore. Poiché il rilevatore CCD viene aperto per 300 ms, ci si aspetta che in media l'evento flash dovrebbe essere osservato una volta ogni cinque acquisizioni; in più si ottiene automaticamente la discriminazione fra i dati con o senza l'evento del flash. L'intensità spettrale raccolta in assenza dell'emissione della lampada, rappresenta la radiazione di fondo dovuta alla luce diffusa nel cielo. Facendo la differenza fra i due spettri, con e senza evento flash, si ottiene l'intensità netta della lampada stroboscopica dopo aver attraversato 5.5 Km di atmosfera urbana.

Osservando lo spettro mediato su 500 acquisizioni (2.5 min), notiamo che l'intensità misurata è relativamente stabile nel caso di eventi senza flash, cosa prevedibile dal momento che l'intervallo di tempo in questione è molto più piccolo dei tempi di scala della variazione dell'illuminazione diurna. Al contrario, l'intensità per gli eventi flash è caratterizzata da una certa variabilità. Dato che l'intensità della lampada è stabile entro un intervallo di  $\pm 2\%$  e che è poco probabile che le prestazioni dello spettrometro possano variare così rapidamente, possiamo affermare che tali fluttuazioni sono da attribuire alla turbolenza atmosferica lungo

il percorso di acquisizione [2]. Per giustificare quanto detto osserviamo la figura 3.2. Questa

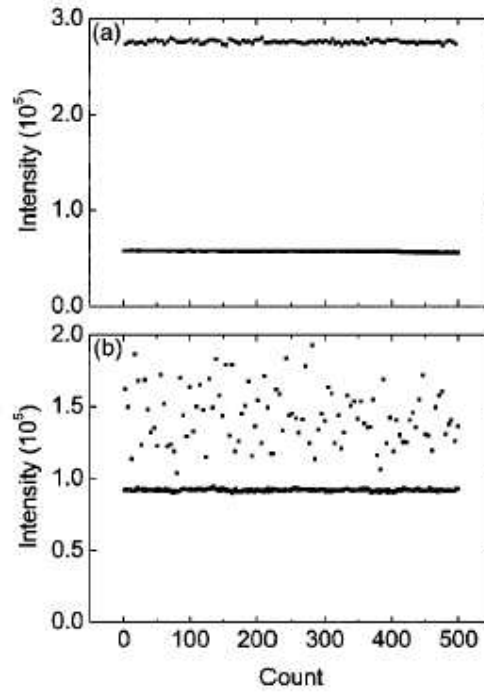


Figura 3.2: Variazione dell'intensità della lampada in un periodo di 2.5 min.

mostra le misure effettuate in due siti differenti, uno (fig.3.2(a)) ai piedi del camino e l'altro (fig.3.2(b)) al laboratorio, ossia ad una distanza di 5.5 Km dalla ciminiera. In entrambi i casi sono stati registrati 500 eventi (2.5 min). Ogni punto rappresenta l'intensità osservata ed integrata nell'intervallo di lunghezze d'onda da 400 a 450 nm. Sulle ordinate l'intensità pari a 1 corrisponde a 86 fotoni. Nella figura 3.2(a) i punti intorno al valore  $0.5 \cdot 10^5$  rappresentano la radiazione di fondo che si riflette sulla struttura del camino, mentre quelli intorno a  $2.7 \cdot 10^5$  corrispondono agli eventi con il flash. Da questa prima figura si nota che la variazione nell'intensità emessa dalla lampada è solamente del  $\pm 2\%$ . Inoltre, sapendo che lo spettrometro è caratterizzato da un rendimento pari al 97.7%, esiste una probabilità del 2.3% che un evento flash non venga rilevato. Ciò non giustifica la dispersione dei dati di intensità della figura 3.2(b) perchè questa proprietà influenzerà il numero di eventi rilevati ma non la stabilità dell'intensità osservata. Quindi le considerazioni precedentemente fatte



ci portano a dire che le fluttuazioni di intensità della lampada stroboscopica, rilevate al laboratorio, sono una conseguenza della trasmissione atmosferica. Questo effetto mostra generalmente un massimo intorno a mezzogiorno, confermando la sua dipendenza dalla temperatura atmosferica.

### 3.2 Calcolo della concentrazione di $NO_2$ e dello spessore ottico degli aerosol

Per calcolare la concentrazione di  $NO_2$  in atmosfera viene utilizzata una regione spettrale che va da 400 a 450 nm, maggiore dell'intervallo 430÷450 nm usualmente impiegato per la rilevazione di questo composto. La ragione di questa scelta risiede nel fatto che da un grande intervallo spettrale è possibile rintracciare l'effetto degli aerosol sulla luce trasmessa. Il coefficiente di trasmissione per l' $NO_2$  si ottiene dall'equazione 2.10:

$$T_{NO_2}(\lambda) = \exp[-\sigma_{NO_2}(\lambda) \cdot c_{NO_2} L]; \quad (3.1)$$

la sezione d'urto  $\sigma_{NO_2}(\lambda)$  utilizzata per questa analisi viene misurata precedentemente in laboratorio.

Descriviamo ora l'algoritmo sviluppato per ottenere la concentrazione degli  $NO_2$  e lo spessore ottico degli aerosol. Scrivendo l'equazione 2.9 per il seguente caso, otteniamo:

$$I(\lambda) = k I_0(\lambda) \cdot T_{NO_2}(\lambda) \cdot T_R(\lambda) \cdot T_M(\lambda); \quad (3.2)$$

dove  $k$  è un coefficiente che si determina sperimentalmente,  $I_0(\lambda)$  è lo spettro della luce sorgente osservata da una collocazione prossima ad essa,  $T_R(\lambda)$  è il coefficiente di trasmissione dovuto alle molecole di aria (scattering Rayleigh),  $T_M(\lambda)$  è la trasmittanza per le particelle di aerosol (scattering Mie) ed infine  $T_{NO_2}(\lambda)$  è l'equazione 3.1. Come spettro sorgente di riferimento,  $I_0(\lambda)$ , si utilizza quello mostrato in figura 3.3; questo è stato osservato ponendo lo spettrometro ad una distanza di circa 100 m dalla sorgente stroboscopica, posizionata a metà altezza del camino della ciminiera. La figura 3.3 mostra anche l'ingrandimento della regione compresa fra 400 e 450 nm. Questo intervallo è stato scelto perché in esso è sia relativamente grande l'assorbimento dell' $NO_2$  e sia ragionevolmente intenso lo spettro di riferimento. Partendo dall'equazione 3.2, ridefiniamo lo spettro osservato nel seguente modo:

$$I'(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{k I_0(\lambda) \cdot T_R(\lambda)}. \quad (3.3)$$

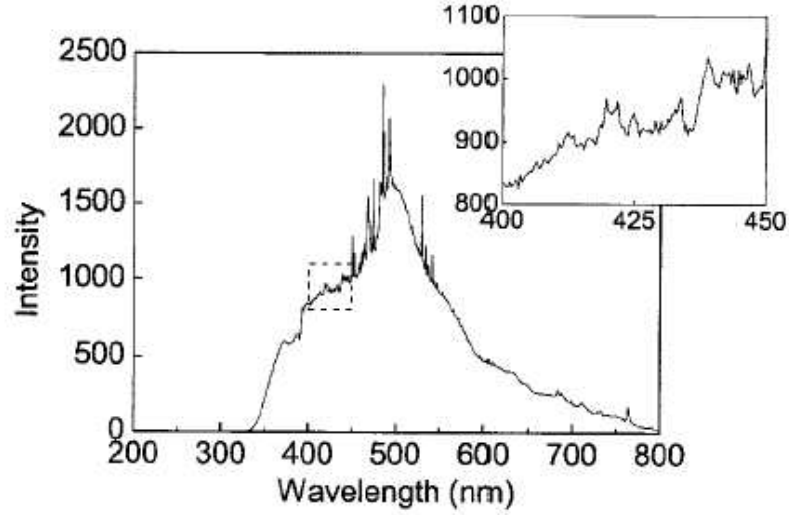


Figura 3.3: Spettro di riferimento ( $I_0(\lambda)$ ).

Il coefficiente empirico  $k$  prende in considerazione: la correzione tra lo spettro di riferimento (100 m) e quello delle misure attuali (5.5 Km), le considerazioni geometriche sulla dimensione della lampada nei due casi e la variazione dell'intensità media dovuta alla turbolenza atmosferica. Inoltre, assumendo che  $T_R = \exp[-\epsilon_R(\lambda)L]$ , e supponendo che per le condizioni dell'esperimento e per un percorso di 5.5 Km,  $\epsilon_R(\lambda)$  valga:

$$\epsilon_R(\lambda) = 0.00535 \cdot \lambda^{-(3.916+0.074\lambda+0.05/\lambda)},$$

si ottiene che l'equazione 3.3 diventa:

$$I'(\lambda) = T_M(\lambda) \cdot T_{NO_2}(\lambda) = \exp[-\epsilon_M(\lambda) - \sigma_{NO_2}(\lambda)C] \quad (3.4)$$

dove  $C$  rappresenta la densità colonnare ( $mol/cm^2$ ), pari a  $c_{NO_2} \cdot L$ . Un'ulteriore semplificazione ipotizza che lo spessore ottico degli aerosol mostri una dipendenza dalla lunghezza d'onda data dall'esponente di Angstrom  $A$ ; si ottiene perciò:

$$-\ln I'(\lambda) = B\lambda^{-A} + \sigma_{NO_2}(\lambda)C. \quad (3.5)$$

Rimuovendo la parte dell'equazione che varia debolmente con  $\lambda$  ed accoppiando la parte che varia rapidamente con i dati della sezione d'urto misurati in laboratorio, otteniamo il valore

di  $C$ . In seguito, sostituendo  $C$  nell'equazione 3.5, possiamo valutare  $B\lambda^{-A}$ , operando in modo iterativo.

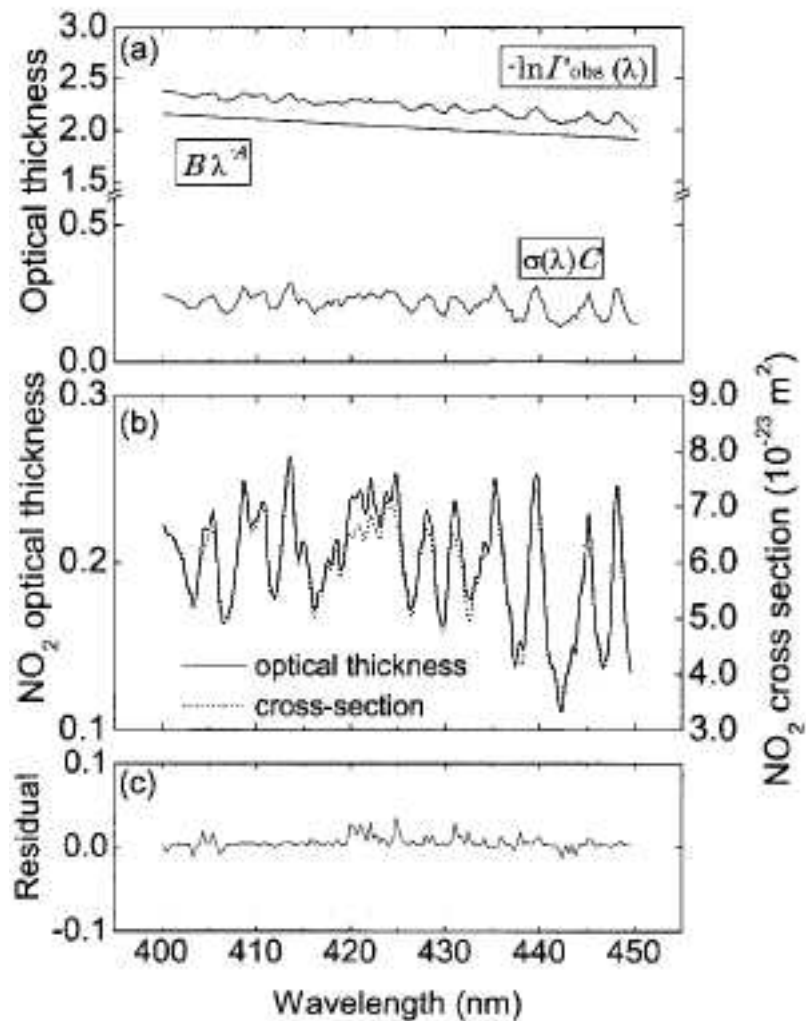


Figura 3.4: Esempio di misura simultanea degli  $NO_2$  e della quantità degli aerosol.

La figura 3.4 mostra un esempio di una misura simulatanea della concentrazione di  $NO_2$  e della quantità delle particelle di aerosol nel volume di acquisizione.

In particolare la figura 3.4(a) mostra tre grandezze dell'equazione 3.5:  $\ln I'(\lambda)$ ,  $B\lambda^{-A}$  e  $\sigma_{NO_2}(\lambda)C$ . Mentre la figura 3.4(b) confronta  $\sigma_{NO_2}(\lambda)C$  con i dati della sezione d'urto

ottenuti in laboratorio e la figura 3.4(c) mostra la differenza residua fra questi due spettri. I parametri A, B, C dell'equazione 3.5 insieme alla costante k dell'Eq.3.2 sono stati ottimizzati tramite una procedura iterativa, che assume come condizione iniziale  $A=1$ . Cinque cicli iterativi sono stati necessari per trovare i risultati della Fig.3.4. Il calcolo termina quando i valori della differenza residua diventano minori di 0.1 ppb. I parametri che risultano dal calcolo sono  $A = 1.04$ ,  $B = 0.84$ ,  $C = 3.4 \times 10^{21} \text{ mol}/m^2$  e  $k = 1.2$ .

### 3.3 Risultati e sensibilità dello strumento

La figura 3.5 mostra diversi esempi della variazione diurna della concentrazione di  $NO_2$  in sei diverse giornate tra Gennaio e Luglio 2002. Notiamo una ragionevole correlazione fra i risultati ottenuti con il dispositivo DOAS descritto (curva continua) ed i dati raccolti da una stazione a terra (curva con quadrati). I primi tre riquadri, Fig.3.5(a)-(c), raffigurano i dati raccolti a Gennaio. In questi casi, a differenza degli altri, i cicli misurati dal DOAS mostrano una più piccola concentrazione nelle prime ore della giornata rispetto a quelli misurati in superficie. Nel pomeriggio le differenze fra questi due tipi di misure diventano minori a 10 ppb. Una possibile spiegazione è che durante la fredda notte invernale si accumulano grandi quantità di  $NO_2$ , che comportano un'alta concentrazione sulla superficie durante la mattinata; nel pomeriggio i moti convettivi atmosferici riducono questo gradiente di concentrazione. Perciò nelle mattine invernali la quota di acquisizione ( $\approx 130 \text{ m}$ ) potrebbe essere più alta dell'altezza dello strato limite mescolato, all'interno del quale, invece, vengono eseguite le misure in superficie.

Come già detto precedentemente l'intervallo spettrale utilizzato varia tra 400 e 450 nm; in questo range i valori relativamente grandi della sezione d'urto d'assorbimento e dell'intensità della lampada permettono allo strumento una buona accuratezza. Va notato, comunque, che riducendo l'intervallo a 410-420 nm, la deviazione standard dell'accoppiamento spettrale si dimezza. Il vantaggio di un intervallo più grande consiste nella possibilità di rintracciare contemporaneamente la concentrazione di  $NO_2$  e lo spessore ottico degli aerosol. Nella misura simultanea di  $NO_2$  e aerosol, la correlazione fra i parametri A, B, C e k, ostacola spesso una valutazione attendibile del parametro di Angstrom (A), specialmente quando questo è minore dell'unità. Al contrario è generalmente facile determinare la variabile C perchè essa è correlata alla parte dello spettro che varia rapidamente con

$\lambda$ . Va inoltre notato che in questa trattazione è stata trascurata una possibile dipendenza di  $k$  dalla lunghezza d'onda. Ulteriori studi sono richiesti per risolvere questo problema.

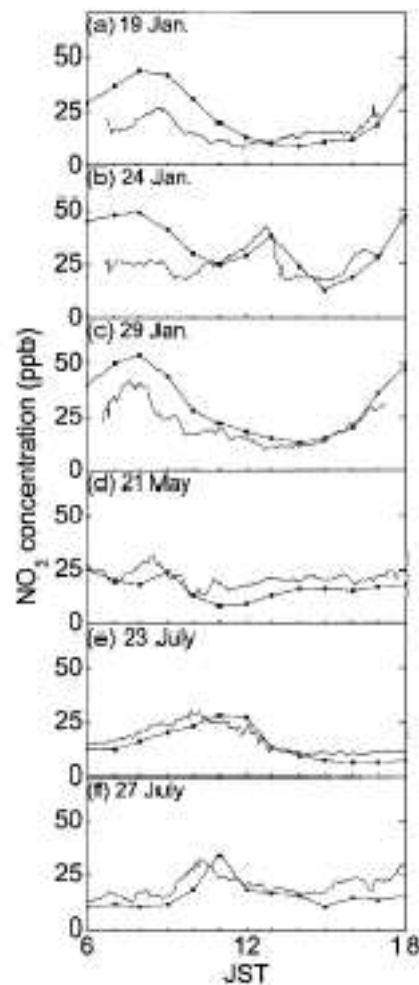


Figura 3.5: Variazione diurna della concentrazione di  $NO_2$  in cinque differenti giornate da Gennaio a Luglio 2002.

In conclusione, considerando tutte le possibili sorgenti di fluttuazione, possiamo assegnare allo strumento un limite di rilevazione di 1 ppb. Fra queste sorgenti possiamo menzionare: la plausibile differenza in lunghezza d'onda fra lo spettro di riferimento  $I_0(\lambda)$  e quello osservato  $I(\lambda)$  dato che sono stati ottenuti in differenti località e con differenti condizioni

meteorologiche e le variazioni di intensità della lampada.

### 3.4 Pro e contro del nuovo dispositivo

Facendo un confronto fra lo strumento studiato ed il DOAS convenzionale i vantaggi sono:

- La radiazione di fondo del cielo può facilmente essere sottratta perché gli spettri con e senza flash si distinguono nettamente in intensità osservata;
- Possono essere osservate simultaneamente più specie atmosferiche se i loro aspetti spettrali rilevanti sono contenuti all'interno dell'intervallo elettromagnetico di acquisizione;
- Nota l'intensità spettrale della sorgente è possibile trovare, tramite lo spettro trasmesso, delle informazioni sull'estinzione dovuta agli aerosol.

Le principali limitazioni legate a questo dispositivo sono:

- Sebbene sia la lampada che il rilevatore permettano l'uso della regione dell'ultravioletto con lunghezze d'onda intorno a 200 nm, le misure nell'intervallo tra 200 e 230 nm sono rese difficili dal forte assorbimento da parte del vetro della finestra di apertura della lampada;
- Se la sorgente radiativa viene posta ad altitudini più alte dell'altezza dello strato limite mescolato, le concentrazioni misurate tendono ad essere più piccole di quelle misurate in superficie.

Le possibili variazioni che possono essere effettuate su questo dispositivo riguardano l'uso di altre lampade lampeggianti o rotanti. Grazie all'ampio spettro della sorgente, questo metodo può facilmente essere applicato al monitoraggio simultaneo di altre specie [2].

# Bibliografia

- [1] Sigrist, M. W., *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Chemical Analysis Series **127**, 27 (1994).
- [2] Yoshii, Y., Hiroaki K., e N. Takeuchi, *Applied Optics* **42**, 4362 (2003).
- [3] Visconti, G., *Fundamentals of physics and chemistry of the atmosphere*, Springer, 2001.