

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DEI DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

TITOLO DELLA TESI

**NASO ELETTRONICO:
FUNZIONAMENTO, APPLICAZIONI, PROBLEMI APERTI**

2011-2012

Candidato

Andrea Pivetta

Relatore

Roberta Bertani

a nonno momo e luigi

Sommario

A volte abbiamo problemi che necessitano di risposte; così le risposte sono la soluzione. Questo è un buon modo di risolvere i problemi. Altre volte, abbiamo problemi che necessitano di domande; così le domande sono la soluzione. Questo è un buon modo di fare ricerca.

Ogni giorno, ciascuno di noi usa i cinque sensi, molto spesso inconsapevolmente, e i risultati consistono in una interpretazione del mondo che ci circonda.

Una tecnologia esistente, il Naso Elettronico, è stata alla base di questo lavoro di tesi; l'obiettivo è stato quello di affrontare le seguenti problematiche:

- a) Cos'è l'odore;
- b) Come si può classificare l'odore;
- c) Quantificazione dell'odore: unità di misura;
- d) Come è possibile rilevare la presenza di odore: l'olfattometria;
- e) Aspetti normativi;
- f) Rilevazione strumentale dell'odore: il NASO ELETTRONICO;
- g) Un esempio di applicazione;
- h) Problemi aperti.

Indice

Sommario i

CAPITOLO 1	5
L'ODORE	
1.1 Generalità	6
1.2 cos'è l'odore	8
1.3 caratteristiche dell'odore	9
1.4 tecniche di campionamento e analisi dei composti odorigeni	18
CAPITOLO 2	27
QUADRO NORMATIVO	
2.1 normativa italiana	28
2.2 normativa europea	33
CAPITOLO 3	41
IL NASO ELETTRONICO	
3.1 sensori	42
3.2 elaborazione dei segnali e riconoscimento	66
3.2.1 circuiti di interfaccia	66
3.2.2 condizionamento del segnale	70
3.2.3 signal preprocessing	79
3.2.4 rumore	85
3.3 pattern analysis	86
3.3.1 principal component analysis (PCA)	91
3.3.2 tecniche di pattern analysis "intelligenti"	94

CAPITOLO 4	104
Un esenpio di applicazione	
4.1 RQBOX	105
4.2 problematiche RQBOX	123
4.3 esperienza di monitoraggio	124
CAPITOLO 5	141
5.1 Problemi aperti e trends futuri	142
References	146

CAPITOLO 1

L'ODORE

1.1 GENERALITÀ

Gli effetti delle attività umane sull'ambiente sono sempre di più oggetto di attenzione.

Si possono individuare degli indicatori dei fenomeni in atto che non ricadono direttamente sotto i nostri sensi: si pensi ad esempio ai livelli dei microinquinanti dell'aria nelle aree urbane, o più semplicemente il tenore di CO₂ nell'atmosfera come indice della intensità dell'effetto serra.

Sono però le sensazioni dirette come il caldo torrido estivo, la presenza di nebbia o "smog", il sapore alterato dei cibi e bevande, che ci pongono nelle condizioni di concordare, con più o meno accorata convinzione, con le teorie sulla salute del pianeta.

Dei cinque sensi, l'olfatto è certamente uno di quelli stimolati più direttamente dalla presenza di attività umana: attività industriale e manifatturiera, edifici, impianti, in sintesi "la fabbrica" interferiscono con il paesaggio, vista, con i nostri insediamenti stanziali, ma colpiscono anche l'udito e l'olfatto.

Gli odori costituiscono uno dei più rilevanti aspetti negativi di impatto ambientale degli insediamenti produttivi. L'odore ha sempre una causa prossima, la presenza di sostanze odorogene nell'aria, ed una più remota cioè la immissione nell'ambiente di tali sostanze da parte di una fonte di emissione.

Seppure in molti casi è possibile mettere in diretta relazione la fonte di emissione e le sostanze emesse con la loro risultante presenza nell'ambiente, sono molte di più le situazioni in cui non è facile stabilire una corrispondenza biunivoca tra l'odore percepito e le cause che lo generano.

Va pure considerato che la sensibilità della percezione olfattiva è in molti casi superiore a quella dei più moderni sistemi analitici, cioè si riescono ad avvertire presenze che non si è in grado di misurare strumentalmente.

Sebbene in generale non siano stati dimostrati effetti diretti sulla salute, le emissioni di odore da impianti industriali o da impianti di trattamento e smaltimento dei rifiuti sono causa di indubbio e persistente fastidio per la popolazione residente nelle vicinanze, diventando elemento di conflitto sia nel caso di impianti esterni sia nella scelta del sito di localizzazione di nuovi impianti.

L'inserimento nella realtà locale di un impianto industriale o di un impianto trattamento rifiuti/reflui e l'accettazione da parte della popolazione è, infatti, quasi sempre

condizionata, oltre che dagli impatti ambientali legati alle emissioni inquinanti anche, e in maniera sempre crescente, dall'impatto olfattivo molesto spesso associato a tali installazioni.

L'interesse verso questo problema si è accentuato soprattutto negli ultimi anni anche a causa dell'ubicazione degli impianti in zone sempre più urbanizzate.

La definizione dei limiti normativi alle emissioni di odori costituisce un problema di non facile risoluzione, stante le difficoltà connesse alla soggettività della percezione olfattiva e alle modalità di determinazione degli odori nell'ambiente. Requisito preliminare per una normativa organica in materia di odore è l'avvenuta acquisizione di conoscenze sui fenomeni che determinano l'insorgenza degli odori nei diversi comparti e sulle modalità operative che consentono di evitare o limitare al minimo il manifestarsi del fenomeno, nonché sui fattori che determinano la diffusione degli odori e sulle norme di prevenzioni relative.

Altro requisito essenziale è la capacità di pervenire ad una valutazione oggettiva della intensità della sensazione soggettiva della presenza di odore.

I criteri e i metodi adottati ai fini dell'oggettivazione dell'odore sono riportati nel quadro normativo nazionale ed internazionale vigente in materia di odore.

1.2 COS'È L'ODORE

L'odore è un'emanazione trasmessa dall'aria, percepita dall'apparato olfattivo dell'uomo e degli animali in generale, e che può fungere da stimolo, conscio o inconscio, per richiamare ricordi, emozioni, bisogni o necessità.

L'odore è stato riconosciuto un inquinante a tutti gli effetti in tempi molto recenti: in tutto il mondo sono state emanate ben poche leggi che fissino i limiti di emissione dell'odore dalle sorgenti industriali e che definiscano dei criteri di qualità dell'aria attinenti l'odore.

Esso è un inquinante che può deteriorare la qualità della vita e influire negativamente sulle attività economiche (ad esempio intaccando il valore degli immobili o i profitti del turismo) ma in generale non danneggia la salute umana secondo il significato comune che si assegna a questa parola; per questa ragione negli Stati Uniti d'America le emissioni di odore non sono mai state oggetto di normativa federale ma solo locale. Salvo Germania, Australia e Stati Uniti, solo negli ultimi anni l'olfattometria, ovvero la tecnica sensoriale di misura della concentrazione di odore, è stata sottoposta a standardizzazioni nazionali e internazionali; senza di essi l'odore era una sensazione soggettiva, sulla quale nessuna normativa poteva essere fondata.

UNITÀ DI MISURA

L'odore viene espresso in U.O. / m³ (unità odorimetriche al metro cubo), dopo aver definito 1 U.O. / m³ come la concentrazione di odore alla soglia di percezione del panel.

1 U.O. / m³ è la quantità di odorante evaporata in un m³ di gas neutro in condizioni standard ed è equivalente alla risposta data per 1 EROM (massa di odorante di riferimento europea pari a 123 microgrammi di n-butanolo evaporati in un metro cubo di gas neutro) evaporato nello stesso volume. La concentrazione di odore, che non è una misura lineare dell'intensità dell'odore, viene espressa come multiplo di 1 U.O. in un metro cubo di gas neutro. Tale gas viene definito come salubre e inodore e ha lo scopo di diluire il campione odorifero. Esso può essere nella fattispecie aria o azoto (per la prediluizione di campioni fortemente odoriferi). L'unità di odore viene definita in modo simile all'LD50 ossia alla dose a effetto letale per il 50 % dei soggetti esposti. In modo analogo la D50 è la dose di

odore percepibile dal 50% della popolazione (con la rappresentatività del panel che è costituito da 4-8 persone). [1]

1.3 CARATTERISTICHE DELL'ODORE

1.3.1 La percezione biologica dell'odore

Dal punto di vista evolutivo l'olfatto è uno dei sensi più antichi. Gli esseri umani spesso lo considerano di scarsa utilità, mentre per la maggior parte degli animali l'olfatto è il senso di importanza più vitale, quello che permette di trovare il cibo, di sfuggire ai predatori e di scegliere il partner per l'accoppiamento.

La percezione degli odori ha inizio nella parte posteriore del naso, in una piccola area chiamata epitelio olfattivo, situata alla sommità di ciascuna delle cavità nasali.

Normalmente l'aria che viene respirata non raggiunge la regione olfattoria, ma interessa la parte media e inferiore delle cavità nasali. La quantità d'aria inalata che viene a contatto con questa regione aumenta al crescere della velocità del flusso e della turbolenza. Una tale accelerazione si verifica ad esempio quando si annusa: il flusso d'aria inalato è da 2 a 4 volte superiore rispetto al normale.

L'epitelio olfattivo misura approssimativamente 2.5 cm^2 ed è costituito da circa 50 milioni di neuroni che sono i responsabili della trasmissione dei segnali nei sistemi sensoriali e forniscono una connessione diretta tra il mondo esterno e il cervello.

Da una terminazione di ogni neurone si estendono verso l'esterno, a diretto contatto con l'aria, 8-20 sensori ciliati (Fig 1.1). Le ciglia sono immerse in uno strato di muco, dello spessore di circa 60 micron, ed è da esse che parte la trasduzione sensoriale. La mucosa è una secrezione ricca di lipidi prodotta dalle ghiandole di Bowman che bagna la superficie dei recettori. La sua funzione è determinante in quanto soltanto le sostanze volatili che riescono a permeare questo strato di muco e a interagire con i recettori olfattivi sono in grado di dare luogo ai segnali che il nostro cervello interpreta come odori. Per questo

motivo le molecole odoranti devono essere sufficientemente volatili (in pratica devono avere un peso molecolare <300) e lipofile per essere recepite.

Dall'estremità dei neuroni parte una fibra, l'assone, che va a raggiungere il bulbo olfattivo, localizzato nella parte frontale del cervello, posteriormente al naso. Nel bulbo gli assoni convergono in aree dette glomeruli; essi fungono da prima stazione di collegamento per l'elaborazione olfattiva nel cervello.

Nella mucosa olfattiva sono presenti anche delle terminazioni del nervo trigemino, responsabili delle sensazioni tattili, di pressione, dolore e temperatura, che possono dare luogo a effetti di caldo, freddo, prurito e irritazione. L'epitelio olfattivo contiene inoltre cellule staminali neuronali che si rigenerano di continuo (ogni 40 giorni circa).

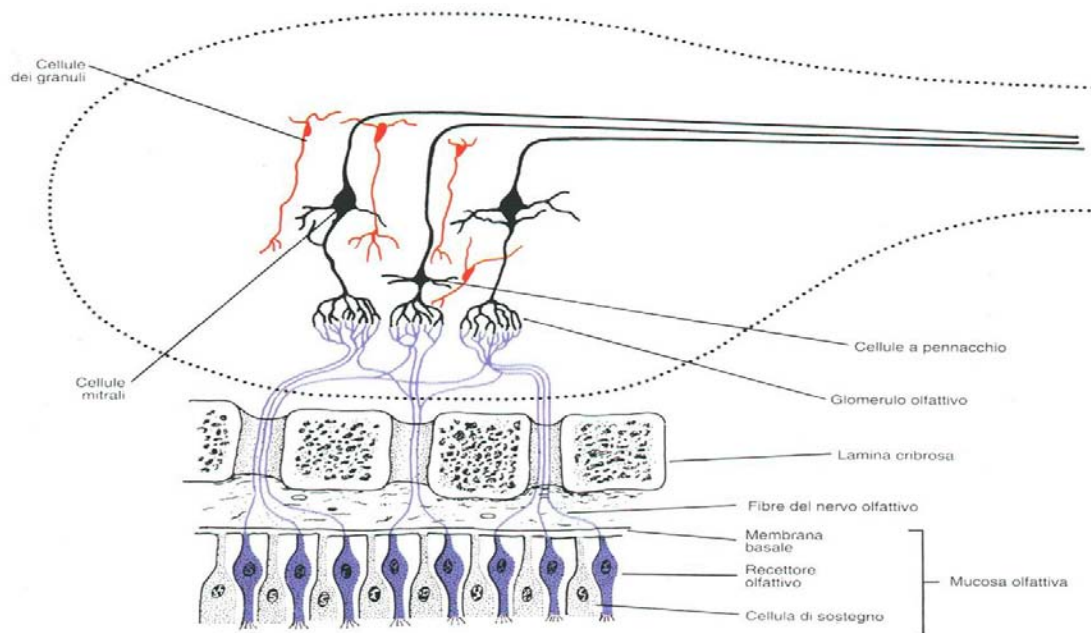


Figura 1.1 : il sistema olfattivo

Esaminando il DNA si è scoperto che circa 1000 geni codificano 1.000 ricettori olfattivi diversi. Dato che il DNA umano contiene probabilmente circa 100000 geni allora l'1% di questi viene usato per nella percezione degli odori. Esistono dunque 1000 differenti recettori (ogni recettore è espresso in migliaia di neuroni) in grado di rilevare circa 10000 odori; di conseguenza ciascun recettore deve rispondere a numerose molecole di odore.

Quando le molecole di un odore vengono inalate, esse si legano a proteine specializzate, chiamate recettori proteici, che si trovano sull'estremità delle cilia. La formazione di questi legami dà origine a un segnale elettrico che viaggia fino all'assone. Qui le correnti

attraversano la membrana cellulare e a questo punto la cellula calcola la loro intensità globale come differenza di potenziale attraverso la membrana: se la somma supera una certa soglia di eccitazione, il neurone emette impulsi.

La percezione dell'odore è data da una complessa organizzazione di stimoli elettrici che partono dai recettori e arrivano in diverse zone del cervello che deve riuscire a determinare la precisa combinazione di recettori che viene attivata. La caratteristica principale di questa organizzazione è la distribuzione casuale dei recettori che però proiettano i loro assoni verso pochi e ben determinati glomeruli nel bulbo olfattivo. Dato che i glomeruli sono sensibili in misura diversa a specifici odori, e le posizioni dei singoli glomeruli sono topologicamente definite, il bulbo olfattivo fornisce una mappa bidimensionale che identifica quali recettori siano stati attivati nell'epitelio nasale. Un certo odore attiverà una definita combinazione, distribuzione di glomeruli.

Sperimentalmente è stato dimostrato che queste distribuzioni dipendono moltissimo dall'esperienza. Fino a quando un animale non viene addestrato in modo diverso, si ricava la stessa mappa olfattiva ogni volta che esso annusa una particolare sostanza odorosa. Quando però viene modificato il significato associato a quella sostanza la mappa ad essa riferita cambia in modo sorprendente.

1.3.2 Caratterizzazione degli odori

Caratteristiche delle molecole odoranti

Fino ad oggi sono state formulate diverse teorie che cercano di spiegare la natura delle interazioni tra sostanze odoranti e recettori dell'epitelio olfattivo, e la conseguente generazione di un segnale, ma tali meccanismi sono tuttora oggetto di numerosi studi.

Si riportano di seguito due ipotesi proposte:

- Tutte le molecole vibrano ad una determinata frequenza e quando raggiungono la regione olfattoria le radiazioni generate dalla loro vibrazione interferisce con le radiazioni caratteristiche dei ricettori, originando un segnale elettrico.
- Le molecole odoranti riescono a penetrare all'interno della membrana dei ricettori olfattivi, alterando l'equilibrio degli elettroliti fra l'interno e l'esterno delle cellule, e generando così un impulso nervoso. (Questa ipotesi giustificerebbe il

fatto che alcune sostanze chimicamente molto simili possano produrre sensazioni diverse)

Analizzando la struttura chimica delle molecole responsabili di alcune categorie di odori, si sono riscontrate delle somiglianze. Ad esempio, i composti aventi odore di pesce generalmente contengono un atomo di azoto legato ad altri tre atomi, e con una coppia di elettroni non leganti. Alcuni esempi comuni di molecole di questo tipo sono la dimetilammina $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ e l'etilammina $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_3$.

In ogni caso si è visto anche che piccolissime differenze nella struttura di una molecola possono portare a notevoli differenze di odore. Sono state individuate infatti circa 250 coppie di enantiomeri che presentano odori significativamente diversi, nonostante strutturalmente siano praticamente identici.

Inoltre è possibile riscontrare la presenza di una grande varietà di strutture molecolari diverse riconducibili ad un unico odore (ad esempio l'odore di muschio). [2]

Purtroppo fino ad oggi non è stato possibile trovare una precisa correlazione fra le sensazioni odorose e la struttura chimica delle molecole che la causano.

Si può invece cercare di descrivere un odore in maniera più accurata specificandone le seguenti caratteristiche principali:

- Percettibilità o soglia;
- Intensità;
- Diffusibilità;
- Qualità;
- Tono edonico.

Soglia

Le soglie olfattive rappresentano le concentrazioni di odore in grado di suscitare un determinato tipo di stimolo negli esseri umani. Generalmente esse sono espresse al 50% o al 100%, a seconda della percentuale del gruppo di persone che avverte la presenza dell'odore.

E' possibile definire tre tipi di soglie:

- Soglia di percettibilità: concentrazione alla quale l'odore viene rilevato con certezza.
- Soglia di riconoscimento: concentrazione alla quale non solo si riesce a rilevare la presenza di un odore ma anche a distinguerlo qualitativamente.
- Soglia di contestazione: concentrazione alla quale un odore inizia a provocare fastidio.

In letteratura si possono trovare le concentrazioni, determinate sperimentalmente, corrispondenti alle soglie olfattive di molti composti. Questi valori sono però utilizzabili solo quando si riferiscono a sostanze pure.

Se si ha a che fare con delle miscele, le correlazioni che possono derivare dalla combinazione di più sostanze odorose sono qui elencate:

- Indipendenza: $R_{ab} \leq R_a \text{ o } R_b$
- Additività: $R_{ab} = R_a + R_b$
- Sinergia: $R_{ab} > R_a + R_b$
- Antagonismo: $R_{ab} < R_a + R_b$

R_{ab} rappresenta l'Odour Treshold (OT) della miscela ottenuta combinando le sostanze A e B, mentre R_a e R_b indicano l'OT dei rispettivi composti A e B puri.

Quando si ha a che fare con sostanze odoranti tossiche è utile confrontare i valori di OT con la soglia di tossicità. Per quest'ultima ci si riferisce normalmente al TLV (Threshold Limit Value) che indica la massima concentrazione alla quale un individuo può essere esposto nell'arco della sua vita lavorativa (considerata convenzionalmente di 8 ore al giorno, per 5 giorni, 50 settimane all'anno).

Intensità

Ogni volta che delle sostanze odoranti entrano in contatto con la regione olfattoria, l'intensità dello stimolo che viene inviato al cervello dipende dal numero di molecole odoranti che si legano ai nostri recettori, e pertanto dalla concentrazione delle stesse nell'aria che respiriamo.

Sono state proposte diverse funzioni matematiche che descrivono qualitativamente la dipendenza dell'intensità dalla concentrazione:

- Secondo Stevens la funzione è esponenziale:

$$I = K_s \cdot (C - C_0)^n \quad (1)$$

I = intensità della sensazione olfattiva;

K_s = coefficiente di Stevens;

C = concentrazione dell'odorante;

C_0 = concentrazione di soglia olfattiva (OT);

n = esponente che dipende dalla sostanza, compreso tra 0 e 1;

- L'equazione di Weber-Fechner ha un andamento di tipo logaritmico:

$$I = K_w \cdot \log \frac{C}{C_0} \quad (2)$$

K_w = coefficiente di Weber-Fechner;

Se la concentrazione dell'odorante è inferiore alla sua soglia olfattiva di percettibilità l'intensità rilevata è nulla.

Diffusibilità (volatilità)

Un odore può essere rilevato solo quando una molecola gassosa si dissolve nella mucosa olfattiva e riesce a legarsi a un recettore. Tutte le sostanze in grado di produrre una sensazione odorosa devono pertanto essere in grado di emettere dei vapori. Per questa ragione la volatilità dei composti, quantificabile in termini di tensione di vapore, è un parametro fondamentale nella stima della capacità di una sostanza di causare un odore.

Qualità

Negli anni sono state proposte molte classificazioni di odori basate sulla suddivisione in diverse categorie, nel tentativo di fornire una descrizione della qualità della sensazione.

Di seguito vengono dati alcuni esempi:

Hendrik Zwaardemaker rielaborò la prima classificazione data da Carol Linnaeus (1707-1778) individuando nove classi:

Classe	Descrizione
1	Etereo(frutta)
2	Aromatico(chiodi di garofano)
3	Balsamico(fiori)
4	Ambrosio(muschio)
5	Agliaceo(cloro)
6	Empireumatico(caffè tostato)
7	Caprilico(formaggio)
8	Repellente(belladonna)
9	Fetido(corpi in decomposizione)

Tab.1

Nel sistema di classificazione suggerito da Crocker e Henderson esistono quattro tipi di odori fondamentali dai, con diverse combinazioni, si possono ottenere tutti gli altri [3]:

classe	Descrizione
1	Fragrante
2	Acido
3	Bruciato
4	Caprilico

Tab. 2

Ma queste classificazioni non bastano a eliminare completamente la soggettività nella descrizione qualitativa delle sensazioni olfattive individuali.

Tono edonico

Al fine di caratterizzare completamente un odore è necessario considerare anche il suo tono edonico, ovvero valutare se esso sia più o meno gradevole.

Infatti in un giudizio di piacevolezza o spiacevolezza di una sensazione olfattiva permane tra le persone un certo grado di soggettività dettata da diversi fattori come ad esempio l'esperienza.

E' comunque possibile attribuire un valore al grado di piacevolezza di uno stimolo odoroso fissando una scala arbitraria. Per esempio una scala di valori che vanno da -5 (odore estremamente sgradevole) a +5 (molto piacevole).

Tuttavia per valutare l'accettabilità di un odore non è sufficiente fare riferimento al suo grado di piacevolezza.

Riportiamo di seguito un elenco di sostanze riscontrabili (Tab.3,4) per esempio, in un impianto di compostaggio con i relativi OT (soglia di percettibilità olfattiva) e TLV (Threshold Limit Value). Per essi la TLV è quasi sempre superiore alla OT, tranne per quelle sostanze tipicamente antropogeniche, quali i solventi e, forse, qualche ammina e l'ammoniaca.

[4]

				Rapporto
	Sensazione odorosa	100 % OT (ug/m3)	TLV (ug/m3)	OT/TLV
Solforati				
Idrogeno solforato	uova marce	1,4	14000	0,00
Solfuro di carbonio	solfuro	60	3240	0,02
Dimetilsolfuro	legumi in decomposizione	258	-	
Dimetildisolfuro	putridume	16	-	
Metilmercaptano	cavolo marcio	70	1000	0,07
Etilmercaptano	cipolla in decomposizione	5,2	1250	0,00
Isopropilmercaptano		0,6	-	
Propilmercaptano		2,2	-	
Butilmercaptano		3	1800	0,00
Acidi				
acetico	aceto	4980	25000	0,20
propionico	rancido, pungente	123	30000	0,00
butirrico	burro rancido	73	-	
valerico	sudore, traspirazione	3	-	
esanoico		29	-	

Tab.3

Ammine				
metilammina	pesce avariato	3867	12000	0,32
dimetilammina	pesce avariato	9800	24000	0,41
trimetilammina	pesce avariato	11226	9200	1,22
etilammina	ammoniacale	1497	18000	0,08
dietilammina	pesce avariato	911	30000	0,03
ammoniaca	pungente	38885	18000	2,16
Aldeidi				
formaldeide	paglia/fieno pungente	1247	370	3,37
acetaldeide		549	180000	0,00
acroleina	bruciato, pungente	46560	230	202,43
propionaldeide		193	-	
butirraldeide	rancido	120	-	
Solventi				
benzene		10000	300	33,33
toluene		50000	350	142,86
percloroetilene		10000	150	66,67

Tab.4

1.4 TECNICHE DI CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI COMPOSTI ODORIGENI

1.4.1 Il problema della quantificazione degli odori

Gli odori sono uno dei maggiori problemi che diversi tipi di impianti industriali si trovano ad affrontare, qualora il sito sia in fase di costruzione o esistente, nei confronti degli insediamenti abitativi e/o produttivi limitrofi. Le realtà ove il problema delle molestie olfattive è maggiormente sentito sono:

- Impianti per lo smaltimento o il trattamento dei rifiuti solidi domestici e industriali;
- Industrie chimiche in genere;
- Raffinerie;
- Industrie alimentari ristorazioni;
- Allevamenti;
- Concerie;
- Rendering.

Visto il numero delle tipologie industriali che potrebbero creare problemi di molestia olfattiva sull'area limitrofa, e la loro abbondanza relativa sul territorio, gli organismi pubblici di tutela ambientale hanno sempre maggiore necessità di avere un mezzo che permetta loro di determinare qualitativamente e quantitativamente l'eventuale disagio che la realtà industriale potrebbe causare al cittadino.

Il mezzo a disposizione per la quantificazione delle molestie olfattive è sostanzialmente l'effettuazione di misure di diverso tipo che vengono qui di seguito indicate.

- Misure analitiche: misurano qualitativamente e quantitativamente la composizione di una miscela di analiti utilizzando tecniche di separazione e identificazione analitica (ad esempio la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa). Questa tecnica ha il vantaggio di essere consolidata e considerata oggettiva oltre che ripetibile e accurata. Il principale problema di questa tecnica è dato quando si hanno miscele costituenti gli odori complesse.

- Misure sensoriali: quali l'olfattometria dinamica, che impiegano il naso umano come sensore, di conseguenza si riferiscono direttamente alle sensazioni che gli odori provocano nelle persone. Il limite maggiore è dato dalla soggettività delle sensazioni, che tuttavia si può superare con un panel i cui componenti hanno olfatto standardizzato da una norma specifica ([1] EN 13725:2003). Permettono una misurazione puntuale, la quale può dipendere da fattori esterni come per esempio dalle condizioni ambientali (vento etc.); inoltre si possono presentare casi in cui il campione di aria da sottoporre al panel debba essere raccolto in ambienti in cui siano presenti livelli di tossicità dannosi sia per l'operatore che per il panel. Riportiamo in Fig. 1.2,1.3,1.4,1.5,1.6 una tabella di confronto tra le soglie olfattive e i livelli di tossicità.

[5]

- Misure senso-strumentali: utilizzando “nasi artificiali” che svolgono per via strumentale le funzioni del senso dell'olfatto. I nasi elettronici sono sistemi complessi caratterizzati da una struttura simile a quella del sistema olfattivo umano. Una matrice di sensori a bassa selettività fornisce una firma caratteristica di una miscela chimica che viene successivamente classificata sulla base delle conoscenze acquisite in una fase di addestramento del sistema. Le prestazioni di questi strumenti dipendono in maniera critica da tutte le scelte progettuali, cioè dalla tecnologia realizzativa dei sensori, dalla struttura del sistema di misura e dagli algoritmi di classificazione. Tale tecnologia è ampiamente utilizzata nel riconoscimento degli odori in campo alimentare, mentre non è ancora sviluppata in campo ambientale. Caratteristica fondamentale è la possibilità di avere un'analisi continuativa in campo e nel tempo superando così sia i limiti imposti da una misurazione puntuale come l'olfattometria umana sia eventuali problemi dovuti alla presenza di tossicità nell'ambiente.

Nome chimico	Formula chimica	TLV ppm	TLV mg/m ³	Soglia olfattiva	Peso specifco (g/cm ³)	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Punto di infiamm. (°C)	Tensione di vapore (20°C)	Fattore di evapo- raz. (1-clore)	Temper. di accensione (°C)	Classe di rischio	Limite di esposizione inferiore	Limite di esposizione superiore	Particolarità
Acetato di amile	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	100	900				142	33							
Acetato di butile	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	150	750	10 ppm	0,882	116,15	125	27	12 mbar	12	370	AII	1,2vol%	7,5vol%	
Acetato di cellosolve	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	5	27				156	56							cutie
Acetato di etile		50	295												
Acetato di etile	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	400	1400	50 ppm	0,9005	88,11	77	-4	97 mbar	29	460	AI	2,1 vol%	11,5 vol%	
Acetato di isopropile	CH ₃ CO ₂ CH(CH ₃) ₂	250	950		0,87	102,13	89	4	33 mbar	42	460	AI	1,8 vol%	8 vol%	
Acetato di metile	CH ₃ CO ₂ CH ₃	200	600	50 ppm	0,93	74,1	57	-10	220 mbar	22	475	AI	3,1 vol%	36 vol%	
Acetato di n-propile	CH ₃ CO ₂ CC ₂ H ₅	200	885		0,888	102,13	101,6	10	33 mbar	61	430	AI	1,7 vol%	8,0 vol%	
Acetato di stirene	CH ₃ CO ₂ CH ₂ -CH=CH ₂	10	30	0,30ppm	0,93	86,09	72	-8	115mbar		385	AI	2,6vol%	13,4vol%	*
Acetato di etilglicole	CH ₃ CO ₂ CH ₂ -CH ₂ -OH	5	24		0,972	132,16	156,4	49	2,7 mbar	47	380	A II	1,7 vol%		cutie
Acetato di metilglicole		5	25		1,001		138	44	9 mbar	35					
Acetato di monoglicole					1,109		178	102		806					
Acetone	CH ₃ CO ₂ CH ₃	1	15			26,04	-83,6				305		2,4 vol%	89 vol%	
Acetone	CH ₃ CO ₂ CH ₃	750	7880	100 ppm	0,7906	58,08	56,2	-20	239 mbar	21	540	B	2,5 vol%	13 vol%	*
Acido acetico	CH ₃ COOH	10	25	1 ppm	1,049	60,05	118,5	40	16 mbar		485		4,0 vol%	17 vol%	
Acido acetico anidro	(CH ₃ CO) ₂ O	5	20		1,08	102,1	140	49	4,65 mbar	31	330	AII	2,0 vol%	10,2 vol%	
Acido acetico	CH ₃ CO ₂ H	2	5,9				141	68							cutie
Acido benzico	CH ₂ CO ₂ H				1,27		249								cutie
Acido bromidrico	HBr	3	10												cutie
Acido cloridrico	HCN	10	10	2 ppm	0,6884	27,03	26	-20	827 mbar		535		5,4 vol%	46,6 vol%	cutie
Acido cloridrico	HCl	5	7	5 ppm		36,46	-85								cutie
Acido fluoridrico	HF	3	2,5			20,1	19,5		1020 mbar						cutie
Acido cromico	H ₂ CrO ₄		0,5		2,7	99,99									A2
Acido formico	HOOH	5	9		1,220	46,03	100,7	42	42mbar		530		10 vol%	45,5 vol%	*
Acido propionico	CH ₃ CH ₂ COOH	10	30		0,992	74,08	141	54	13 mbar		485				cutie
Acido metacrilico	CH ₂ =C(CH ₃)COOH	20	70		1,02	86,1	161	68				A III			
Acido fosforico	H ₃ P ₂ O ₇	0,1	0,15												
Acido nitrico	HNO ₃	2	5,2			63									cutie
Acido solforico	H ₂ SO ₄		1		1,83	98,1	338		1,39 mbar						cutie
Acqua regia pura	NH ₄ ⁺ + 3HCl				0,862		360	32							
Acritonitrile	CH ₂ =CH-CN	2	4,5	20 ppm	0,811	53,06	78,5	-5	116 mbar		480	AI	2,8 vol%	28 vol%	A2
Acid Butirico n	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	50	750	250ppm	0,81	74,12	117,8	35	5,7mbar	33	340	AII	1,4vol%	11,3vol%	cutie

Fig. 1.2¹

¹ : * Sostanza con proposta di modifica, A1 identificato come cancerogeno, A2 sospetto cancerogeno Cutie: Sostanze particolarmente aggressive per la cute

Nome chimico	Formula chimica	TBA		mg/litro	Peso specifico (g/cm ³)	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Punto di infusione (°C)	Tensione di vapore (20°C)	Fattore di evaporaz. (l-cm ³)	Temper. di accensione (°C)	Classe di rischio	Lente di accensione		Particolarità	
		ppm	mg/m ³										inferiore	superiore		
Alcol butilico sec	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHOHCH ₃	100	300	40ppm	0,81	74,12	99,5	24	17mba		390	A1				
Alcol edilico	C ₄ H ₉ OH	1000	1890	10ppm	0,79	46,07	78,4	12	59mba	8,3	425	B	3,5vol%	15vol%		
Alcol isobutilico	C ₄ H ₁₀ O	50	150		0,8		108	28								
Alcol isopropilico	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	200	500	100 ppm	0,795	60,10	82,4	12	45 mbar		425	B	2,0 vol%	12 vol%		
Alcol metilico	CH ₃ OH	200	260	5 ppm	0,79	32,04	64,6	11	128 mbar	6,3	455	B	5,5 vol%	44 vol%	caie	
Alcol n-propilico	C ₃ H ₇ OH	200	500	100ppm	0,808	60,10	97,2	15	19 mbar		405	B	2,2vol%	13,5vol%	caie	
Aldeide acetica	CH ₃ CO	50	90	0,2 ppm	0,78	44,05	20,2	-20	1,000 bar		140	B	4,0 vol%	57,0 vol%	A2	
Aldeide acrilica	CH ₂ =CH-CO	0,1	0,25	0,1 ppm	0,84	56,1	52,5	-20	295 mbar		280	AIII	2,8vol%	31 vol%	A2	
Aldeide furilica	C ₄ H ₄ O	2	8	0,4 ppm	1,16	96,1	102	60	1,46 mbar		320		2,1 vol%	19,3 vol%	caie	
Aldeide formica	HCOH	1	1,2	1 ppm	1,09	30,03	-19						7,0 vol%	75 vol%	A2	
Ammoniaca	NH ₃	25	18	5 ppm	0,91	17,03	-33,5				630		15,0 vol%	30,2 vol%		
Aldeide acetica		5	21													
Anidride carbonica	CO ₂	9000	9000	inodore		44,1	-78,52									
Anidride cloridrica	Cl ₂	0,1	0,3			67,45	11,8							esplosivo	esplosivo	
Anidride solforosa	SO ₂	2	5	0,5 ppm		64,06	-10									
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	2	8	0,5 ppm	1,01	93,13	184,4	76	0,4 mbar		630	AIII	1,2 vol%	11 vol%	A2	
Antimonio (Idrato di)	SB ₂ H ₃	0,1	0,5			124,8	-17								A2	
Asenico (Idrato di)	As ₂ H ₃	0,05	0,2			77,95	-62,5								A2	
Asenico (ossido di)	As ₂ O ₃	12				197,8	400								A1	
Acido (ossido di)	NO	25	30	inodore		30,01	-151,8									
Acido (perossido di)	NO ₂	3	6	0,5 ppm		46,01										
Benzene	C ₆ H ₆	10	30	5 ppm	0,878	78,11	80,1	-11	101 mbar	3	555	A1	1,2vol%	8,0 vol%	A1	
Benzina	diverse formule	300	890		0,71		80+110								A2	
Bromo	Br ₂	0,1	0,7	0,01 ppm	3,13	159,82	58,8		231 mbar							
Bromocetano (bromuro di etile)	C ₂ H ₄ Br	200	890		1,46	109	38		510 mbar					6,7 vol%	11,3 vol%	A2
Bromofornio	CHBr ₃	0,5	5,2				150								caie	
Bromuro di zinco		5	22												A2	
Bromuro di mercurio		5	20	inodore		94,04	3,5				535			8,6 vol%	20,0 vol%	A2
Butadiene 1,3	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	10	22		0,65	54,09	-4				415			1,4 vol%	16,3 vol%	A2
Butano-n	C ₄ H ₁₀	800	1900			58,12	-1				365			1,5 vol%	8,5 vol%	
Butilene - 1	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃					56,11	-6				440			1,6 vol%	10,0 vol%	
Butilglicole					0,907		170	60								
Caprolattame	H ₂ O(CH ₂) ₅ CO-NH	4	20												*	
Carbone (solido in benzene)			0,2		1,4											A1
Cloruro	HCl-CO	0,5	0,9													
Cianamide	CN-NH ₂		2													

Fig. 1.3

Nome chimico	Formula chimica	TWA		Soglia olfattiva	Peso specifico (gr/cm ³)	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Punto di infiamm. (°C)	Tensione di vapore (20°C)	Fattore di evapor. (1-dieci)	Temper. di accensione (°C)	Classe di rischio	Limite di accensione		Particolarità
		ppm	mg/m ³										inferiore	superiore	
Carburo di potassio	KCN		5		1,52	65,1									cute
Carburo di sodio	NaCN		5		1,86	49,0									cute
Cicloossano	C ₈ H ₁₆	300	3000	0,4 ppm	0,78	84,16	81	-18	106 mbar	5	260	A1	1,2 vol% 8,3 vol%		cute
Cicloossipolo	C ₈ H ₁₆ O	50	200		0,945		161	68	5	108					cute
Cicloossimone	C ₈ H ₁₆ O ₂	25	100		0,94		156	54	5	40					cute
Oclioestammina	C ₁₁ H ₁₈ NH ₂	10	40		0,819	99,17	134,5	26,5	14,2 mbar		290	A11	1,5 vol% 9,4 vol%		
Oclioptano		600	1720												
Olo	Cl ₂	0,5	1,5	0,02 ppm		70,9	-34,1								cute
Oloacetone		1	3,8												cute
Olobenzene	C ₆ H ₆	10	46	0,2 ppm	1,10	112,6	132	28	12 mbar	12,5	590	A11	1,3 vol% 11,0 vol%		cute
Olo difenile				0,5											cute
Olo dianolo	OC ₂ H ₄ CH ₂ OH	1	3,3						7 mbar						cute
Oloformio (triclorometano)	CHCl ₃	10	50	200 ppm	1,481	119,38	61,2		213 mbar	2,5					A2
Olo metilene		0,001	0,005												A1
Olo metilmetilene		0,1	0,5												A2
Olo nitrilpropano		2	10												
Olopropene	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	10	35		0,958	88,54	30,4		226 mbar				2,5 vol% 12 vol%		cute
Olo stene		50	283												
Olo urto di allile	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	1	3		0,94	76,5	45	-20	392 mbar		390	A1	3,2 vol% 11,2 vol%		A2
Olo urto di benzile	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	1	5		1,105	126,6	179,3	60	1 mbar		585	A111	1,1 vol%		A2
Olo urto di cianogeno	C ₂ N ₂	0,3	0,6	1 ppm		61,47	13,8								
Olo urto di etile	C ₂ H ₄ Cl ₂	1000	2640		1,26		83,7	no		2					A2
Olo urto di metile	CH ₃ Cl	50	300		1,369		40	no							A2
Olo urto di metilene	CH ₂ Cl ₂	50	170		1,33	84,94	40	no	4,5 mbar	1,8	605		13 vol% 22 vol%		A2
Olo urto di vinile	CH ₂ =CHCl	5	10		1,38	62,50	-14				415		3,8 vol% 31 vol%		A1
Olo urto di zolfo	S ₂ Cl ₂	1	5		1,68		137								A2
Oloforia			0,1		1,08										A2
DDT	(C ₁₂ H ₇ Cl) ₂		1												A2
Demeton		0,01	0,1			288			0,001 mbar						cute
Dibromo di etilene															
Dibromo	Br ₂	0,1	0,1	2 ppm		27,6	-92,8				45		0,8 vol% 90 vol%		cute
Dicloroetano 1,2	CH ₂ Cl-CH ₂ -Cl	10	40	3 ppm	1,25	98,96	83,7	13	85 mbar	4,1	440	A1	6,2 vol% 16 vol%		A2
Dicloroetilene 1,1	CH ₂ =CCl ₂	2	8	50 ppm	1,218	96,94	32	-10	665 mbar		530	A1	6,5 vol% 15 vol%		A2
Dicloropropano	CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	75	350		1,16	112,99	96,6	15	56 mbar		555	A1	3,4 vol% 14,5 vol%		
Dimetildicloro metilfosfato	(C ₂ H ₅) ₂ PO-CH ₂ -OCl	0,1	1		1,415	220,98									
Dimetilammina	(C ₂ H ₅) ₂ NH	10	30		0,70	73,14	56,3	-20	2,5 mbar		310	B	1,7 vol% 10,1 vol%		
Dietilene	C ₂ H ₄	400	1200	100 ppm	0,7138	74,12	34,6	-20	580 mbar	1	180	A1	1,7 vol% 36 vol%		

Fig. 1.4

Nome chimico	Formula chimica	TWA		Soglia olfattiva	Peso specifico (g/cm ³)	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Punto di infiamm. (°C)	Tensione di vapore (kPa)	Fattore di evaporaz. (1=diene)	Temper. di accensione (°C)	Classe di rischio	Limiti di accensione		Particolarità
		ppm	mg/m ³										inferiore	superiore	
Dietilbenzene	C ₁₀ H ₁₆ (C ₆ H ₄) ₂			10 ppm	0,88	134,22	83	56	1 mbar		395	A			
Dietilcherosene	C ₁₈ H ₃₄ (C ₁₀ H ₈) ₂														
Dietilfurale	(C ₆ H ₄) ₂ CHO				1,12		299								
Diiso-propiletere	CH ₃ (C ₃ H ₇) ₂	250	1050		0,72	102,2	69	-20	180 mbar		435	AI	1,4 vol% 2,0 vol%	21 vol% 11,5 vol%	
Dimetilacetammide	(CH ₃ CO) ₂ NC ₂ H ₅	10	35	50 ppm	0,943	87,12	165,5	66	3,3 mbar						
Dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH ₂	10	12	0,05 ppm		45,08	69								
Dimetilformammide	HCOON (CH ₃) ₂	10	30		0,952	73,1	153	58	4 mbar		440		2,2 vol% 3,6 vol%	36 vol% 20 vol%	cutea2
Dimetilidrazina	(CH ₃) ₂ N ₂ H ₄	0,01	0,025	0,3 ppm	0,79	60,10	69	-18	230 mbar		240	B	2,4 vol% 3,6 vol%	20 vol% 23,2 vol%	cutea2
Dimetilsolfato	(CH ₃) ₂ SO ₂	0,1	0,5		1,33	126,13	188	83	0,6 mbar		470	AIII	3,6 vol% 2,2 vol%	19,7 vol% 22,5 vol%	A2
Dimetilsolfato no	(CH ₃) ₂ S			0,001 ppm	0,845	62,13	37,3	-20	41 mbar		215	AI	2,2 vol% 1,9 vol%	19,7 vol% 22,5 vol%	cutea2
Diossano	C ₈ H ₁₆ O ₂	25	90		1,03	88,1	101,4	11			375				
Dio-difurale Dioxp				5											
Dipicloridina	CH ₃ CO-CH ₂ -CH	0,1	0,38	10 ppm	1,18	92,53	116	34	16 mbar			AI			A2
Esano-n	C ₆ H ₁₄	50	180		0,66	86,18	68,8	-20	160 mbar	8,7	240	AI	1,2 vol% 3,5 vol%	7,4 vol% 14 vol%	
Etanamina	C ₂ H ₇ NH ₂	10	18	0,01		45,08	16,6	-20							
Etiberecose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	100	405	25 ppm	0,867	306,17	136,1	23	9 mbar		430	AI	1,0 vol% 2,8 vol%	7,8 vol% 38 vol%	
Eticloformiato	Cl-CO-OC ₂ H ₅				1,135	108,53	93	16			500	AI			
Etilmercaptano	C ₂ H ₅ SH	0,5	1	0,001 ppm	0,84	62,13	35	-20			295	AI	2,8 vol% 2,7 vol%	34 vol% 34 vol%	
Etilene	C ₂ H ₄					28,05	-103,7				425				
Etilendiammina	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	10	25		0,97	60,1	116	34	12 mbar		385		2,7 vol% 3,6 vol%	16 vol% 46 vol%	cutea2
Etocetamina	CH ₃ -CH ₂ -NH	0,5	1	2 ppm	0,83	43,1	55	-13	213 mbar		325	B	1,3 vol% 2,8 vol%	9,5 vol% 25 vol%	cutea2
Fenolo	C ₆ H ₅ OH	5	19	0,05 ppm		94,11	82	82	0,27 mbar		595				
Fosfina	PH ₃	0,3	0,4	0,02 ppm		34,00	-88								
Fosgene	COCl ₂	0,1	0,4	0,5 ppm		98,92	7,6								
Idrazina	N ₂ H ₄			0,01		32,05	113,5		13,9 mbar						cutea2
Idrogeno	H ₂					2,016	-253				560		4,0 vol% 4,3 vol%	75,6 vol% 45,5 vol%	
Idrogeno solforato	H ₂ S	10	14	0,01 ppm		34,08	-60,4				270		0,8 vol% 0,8 vol%	60 vol% 60 vol%	*
Isopropilbenzene	C ₉ H ₁₀ (C ₆ H ₅)	50	245		0,862	120,20	132,5	31	4,5 mbar		420	AI	0,6 vol% 0,6 vol%	7,5 vol% 7,5 vol%	
Kerosene															
Mercurio (vapori di)	Hg		0,05		13,54	200,61	357		0,0016						cutea
Metano	CH ₄					16,04	-161				595		5 vol% 1,8 vol%	15 vol% 11,5 vol%	
Metacrilato di nitrile	CH ₂ =(C ₆ H ₅) ₂ CN				0,80	67,09	91		64 mbar						
Metilacrilato	CH ₂ =CH-CO-CH ₃			18	0,97	86,1	80,5	-3	93 mbar		415	AI	2,4 vol% 4,9 vol%	18,6 vol% 20,7 vol%	
Metilammina	CH ₃ NH ₂	10	12	0,1 ppm		31,06	-6				430				
Metilclorformio (triclorometano)	CH ₂ Cl ₂	350	1300	100 ppm	1,31	133,41	74,0		133 mbar	24					*
Metilcloridato	CH ₂ OOCCl ₂	200	900	25 ppm	0,81	72,11	79,6	-1	105 mbar	6	505	AI	1,8 vol% 1,2 vol%	11,5 vol% 8 vol%	
Metilcloridato etone	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ Cl	50	205	0,5 ppm	0,81	100,16	134,5	14	6,7 mbar		475	AI			

Fig. 1.5

Nome chimico	Formula chimica	TWA		Soglia olfattiva	Peso specifico (g/cm ³)	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Punto di infiamm. (°C)	Tensione di vapore (20°C)	Fattore di evaporiz. (1-dire)	Temper di accensione (°C)	Classe di rischio	Limite di accensione inferiore	Limite di accensione superiore	Particolarità
		ppm	mg/m ³												
Medimetacrilato	H ₂ C=C (CH ₂) C10H ₁₈	50	210		0,94	100,1	101	10	40 mbar		430	A1	2,1 vol% 12,5 vol%	12,5 vol%	
Metilpropilchetone	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO-CH ₃	200	700	8 ppm	0,81	86,1	102	7	16 mbar		505	A1	1,5 vol% 4,1 vol%	8,2 vol% 21 vol%	•
Metilmetacrilato	CH ₂ SH	0,5	1	0,005 ppm		48,11	6								•
Nickel (vapori di)	Ni	0,1	0,1			58,7									A1
Nickel dicarbocarbide	NiC ₂ O ₄	0,05	0,15		1,328	170,75	43,2	-20	528 mbar		35	A1	0,9 vol% esplos.	64 vol% esplos.	A2
Nitroglicerina	C ₃ H ₅ (NO ₃) ₃	0,05	0,5		1,6185	227,09									cur*
Nitroglicole	CH ₂ NO ₂	0,05	0,3		1,48	152,06									•
Ossido di carbonio	CO	30	35	inodore		28,01	-191,5				605		12,5 vol% 2,65 vol%	74 vol% 100 vol%	•
Ossido di etilene	CH ₂ -CH ₂ -O	1	2	1,5 ppm		44,1	11				440				A2
Ossigeno	O ₂			inodore		32	-183								
Ozono	O ₃	0,1	0,2	0,015		48									
Ozono-n	C ₂ H ₄	300	1400		0,70	114,23	126	12	1bar		210	A1	0,8 vol% 1,9 vol%	6,5 vol% 28 vol%	A2
Ossido di propilene	CH ₃ CH-CH ₂ -O	20	50		0,84	58,1	34	-20	588 mbar		430	A1			•
Pentano-n	C ₅ H ₁₂	600	1800		0,63	72,15	36	-20	575 mbar		285	A1	1,4 vol% 1,7 vol%	7,8 vol% 10,6 vol%	•
Perclorotilene (Tetraclorotilene)	CCl ₄ -CCl ₂	50	385	5 ppm	1,62	165,83	121,2		19 mbar	11					A2
Pentolo					0,8		130+300					A1	0,6 vol% 2,1 vol%	8 vol% 9,5 vol%	•
Propano	C ₃ H ₈	1000	1800			44,10	-42				470		2,0 vol% 2,0 vol%	11 vol%	
Propilene	CH ₂ =CH-CH ₃					42,08	-47								
Propilcristanna	CH ₂ =CH-CH ₂ -NH	2	5		0,84	57,1	63	-4	200 mbar						A2
Piaddina	GH ₂ N	5	15		0,98	79,1	116	17	20 mbar	12,7	550	B	1,7 vol% 1,7 vol%	10,6 vol%	
Propilmetilcapano	GH ₂ SH					76,16	67								
Stirene (Metilbenzene)	GH ₂ -CH=CH ₂	20	85	0,1 ppm	0,9073	104,15	145	32	6,7 mbar		490	A1	1,1 vol% 1,0 vol%	8 vol% 60 vol%	A2
Solfuro di carbonio	CS ₂	10	30	1 ppm	1,27	76,14	46,2	-20	397 mbar	1,8	95	A1			care
Tetracloruro di carbonio	CCl ₄	5	30	70 ppm	1,592	153,82	76,7		121 mbar						A2
Tetraclorofurano	C ₂ H ₆	200	930		0,889	72,11	64	-20	189 mbar		230	B	2,0 vol% 2,0 vol%	12,4 vol%	
Tetraclorobipene	GH ₂ S					88,2	122								
Toluene (metilbenzene)	C ₆ H ₅ CH ₃	100	375	5 ppm	0,87	92,14	110,6	6	29 mbar	6,1	535	A1	1,2 vol% 0,9 vol%	7,0 vol% 9,5 vol%	A2
Toluolna	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	2	9	0,5 ppm	1,0	107,2	200	85	1,3 mbar		480				
Toluene diso-dannato	CH ₃ CH ₂ (NO ₂) ₂	0,005	0,04			174		135	0,9 mbar		620		0,9 vol% 0,9 vol%	9,5 vol%	
Tiobocretano 1,1,1.	H ₆ C-CCl ₃	200	3080		1,320		80	95	1,35 mbar						
Tiobocretilene	CH ₂ =CCl ₂	50	270	20 ppm	1,47	131,39	87,2	NO	80 mbar	3,8	410		7,9 vol% 7,9 vol%		A2
Tiobocretilfluoracetano	CF ₂	1000	9600			137,37			916 mbar		230	B	1,2 vol% 1,2 vol%	8,0 vol%	
Tiobocretilna	(CH ₂) ₂ N	10	40		0,73	101,13	89,4	6	67 mbar						
Xilene (dimetilbenzene)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	100	485	4 ppm	0,88	106,17	146,4	30	6,7 mbar	13,5	465	A1	1,0 vol% 1,0 vol%	7,6 vol%	

Fig. 1.6

1.4.2 Il campionamento

Principi generali

Per le effettuazioni di un campionamento che permetta una corretta valutazione dell'emissione olfattiva è necessario localizzare tutte le possibili fonti di odore presenti nell'insediamento produttivo e presentare la massima attenzione al prelievo dei campioni. Lo scopo è infatti quello di ottenere dei campioni rappresentativi, in modo tale che le successive prove in laboratorio possano dare una valida descrizione della reale molestia olfattiva.

L'analisi senso strumentale

Secondo una definizione proposta da Gardner e Bartlett [6], con il termine naso elettronico si intende “uno strumento che comprende un insieme (array) di sensori elettrochimici parzialmente specifici e un appropriato sistema di riconoscimento dell'impronta olfattiva (pattern recognition system), capace di riconoscere odori semplici o complessi”.

Partendo da questa definizione è possibile descrivere la generica architettura del naso elettronico. Essa ricalca la struttura del sistema olfattivo dei mammiferi, e può essere suddivisa in tre componenti fondamentali:

- Sistema di rilevazione dei gas: si basa su un certo numero di sensori (che simulano l'azione dei recettori) in grado di rispondere a una vasta gamma di odoranti;
- Sistema di elaborazione dei segnali provenienti dai sensori: ha la funzione di comprimere l'informazione (simulando l'azione del bulbo olfattivo);
- Sistema di identificazione/riconoscimento degli odori: un sistema di elaborazione sofisticato identifica gli odori confrontandoli con un insieme di esempi, ovvero di dati già immagazzinati (simulando così l'azione del cervello).

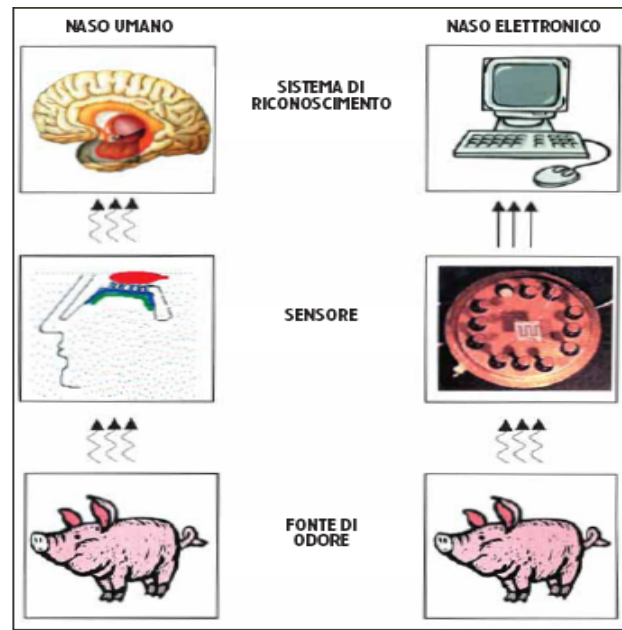


Fig. 1.7: Confronto fra naso umano e naso elettronico

CAPITOLO 2

QUADRO NORMATIVO

2.1 NORMATIVA ITALIANA

Il problema degli odori è una tematica cui sin dal passato si è data particolare importanza; infatti già nel '600 si è cercato di eliminare o ridurre gli odori sgradevoli, ma non in quanto fonte di molestia, bensì in ragione del fatto che gli odori costituivano un presunto specifico problema sanitario. Infatti le esalazioni maleodoranti erano considerate una fonte diretta, tramite l'inalazione o il contatto da parte delle persone, del contagio pestilenziale.

Oggi invece le emissioni odorigene vengono per lo più considerate fonte di molestia e, tuttavia, in alcuni casi possono causare una molestia tanto grave da determinare persino l'insorgere di patologie. Permane tuttavia la difficoltà, che si è sempre incontrata, di misurare l'odore.

La difficoltà principale nell'inquadramento di questa tematica all'interno della normativa italiana ed europea è costituita dalla mancanza di una disciplina specifica sugli odori. Per quanto riguarda la legge italiana mancano norme specifiche e valori limite sulle emissioni odorigene, ma comunque contiene diversi riferimenti al problema della prevenzione e del contenimento delle molestie olfattive derivanti da attività produttive e di gestione dei rifiuti.

Nella parte quinta del T.U. (Testo Unico) del 3 aprile 2006 n. 152, norme in materia di tutela dell'aria e riduzione delle emissioni in atmosfera, all'art. 268 viene data una definizione di inquinamento atmosferico:

“ogni modificazione dell'aria atmosferica, dovuta all'introduzione nella stessa di una o di più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da ledere o da costituire un pericolo per la salute umana o per la qualità dell'ambiente oppure tali da ledere i beni materiali o compromettere gli usi legittimi dell'ambiente”.

Pertanto, pur non parlando espressamente dell'odore, la definizione di “inquinamento atmosferico” indirettamente lo considera, poiché certamente la molestia olfattiva può “compromettere gli usi legittimi dell'ambiente”.

Nella parte quarta del T.U. norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinanti, all'art. 178 comma 2, invece si legge: "i rifiuti devono essere recuperati e smaltiti senza pericolo per la salute dell'uomo e senza usare procedimenti o metodi che potrebbero recare pregiudizio all'ambiente e, in particolare:

- Senza determinare rischi per l'acqua, l'aria, il suolo, nonché per la fauna e la flora
- Senza causare inconvenienti da rumori o odori
- Senza danneggiare il paesaggio e i siti di particolare interesse, tutelati in base alla normativa vigente."

Si nota quindi che anche in materia di gestione di rifiuti si parla di limitare le emissioni odorose che possono scaturire dalle varie operazioni, ma comunque non vengono dati dei limiti precisi, ma il legislatore dal punto di vista quantitativo non si esprime.

Oltre al T.U. n. 152, anche nella normativa sanitaria si trovano delle limitazione alle emissioni di sostanze odorigene, in particolare negli art. 216 del RD 27 luglio 1934 n. 1265 si legge: "Le manifatture o fabbriche che producono vapori, gas o altre esalazioni insalubri o che possono riuscire in altro modo pericolose alla salute degli abitanti sono indicate in un elenco diviso in due classi.

La prima classe comprende quelle che debbono essere isolate nelle campagne e tenute lontane dalle abitazioni; la seconda quelle che esigono speciali cautele per la incolumità del vicinato.

Questo elenco, compilato dal consiglio superiore di sanità, è approvato dal Ministro della sanità, sentito il Ministro del lavoro e della previdenza sociale, e serve di norma per l'esecuzione delle presenti disposizioni.

Le stesse norme stabilite per la formazione dell'elenco sono seguite per iscriverci ogni altra fabbrica o manifattura che posteriormente sia riconosciuta insalubre.

Una industria o manifattura la quale sia iscritta nella prima classe, può essere permessa nell'abitato, quante volte l'industriale che l'esercita provi che, per l'introduzione di nuovi metodi o speciali cautele, il suo esercizio non reca nocimento alla salute del vicinato".

Mentre nell'art. n. 217: "Quando vapori, gas o altre esalazioni, scoli di acque, rifiuti solidi o liquidi provenienti da manifatture o fabbriche, possono riuscire di pericolo o di danno per la salute pubblica, il sindaco prescrive le norme da applicare per prevenire o impedire il danno e il pericolo e si assicura della loro esecuzione ed efficienza. Nel caso di inadempimento il sindaco può provvedere di ufficio nei modi e termini stabiliti nel testo unico della legge comunale e provinciale".

Anche in questi due articoli il legislatore ha l'intenzione di limitare le "esalazioni insalubri", ma non da nessun riferimento di tipo quantitativo, si avverte soltanto la tendenza ad assicurare, degli effetti accettabili sulla popolazione.

Infine rimangono da citare l'art. 674 del codice penale e l'art. 844 del codice civile; il primo riguarda il "getto di cose pericolose" e afferma: "Chiunque getta o versa, in un luogo di pubblico transito o in un luogo privato ma di comune o di altrui uso, cose atte ad offendere o imbrattare o molestare persone, ovvero, nei casi non consentiti dalla legge, provoca emissioni di gas, di vapori o di fumo, atti a cagionare tali effetti, è punito con l'arresto fino ad un mese o con l'ammenda fino ad euro 206". Si nota anche qui l'intenzione di proteggere l'incolumità pubblica dal gettare o versare sostanze atte ad offendere o imbrattare o molestare persone, nei casi non consentiti dalla legge, pertanto non basta che le emissioni siano idonee ad arrecare fastidio, ma è indispensabile la dimostrazione che esse superino gli standards fissati dalla legge nel D.lgs 3 aprile 2006 n. 152.

L'art. 844 del codice civile si preoccupa della difesa della proprietà fondiaria e afferma: "il proprietario di un fondo non può impedire le emissioni di fumo o di calore, le esalazioni, i rumori gli scuotimenti e simili propagazioni derivanti dal fondo del vicino, se non superano la normale tollerabilità, avuto anche riguardo alla condizione dei luoghi. Nell'applicare questa norma l'autorità giudiziaria deve contemperare le esigenze della produzione con le ragioni della proprietà.". In ambito civile, occorre quindi attuare anche un 'analisi della zona in cui è sito lo stabilimento fonte dell'emissione oltre al fatto di verificare se questa rispetta o meno i limiti di legge. [7]

2.1.1 Normativa regionale

In questi ultimi anni il diffondersi degli impianti di compostaggio e la sempre maggiore sensibilità verso il problema degli odori ha determinato l'assunzione, da parte di alcune Regioni, di atti normativi volti a identificare i presidi ambientali e i sistemi di trattamento dell'aria per limitare al minimo l'impatto delle emissioni.

Lombardia

In Lombardia esiste una delibera della Giunta Regionale del 16 aprile 2003 n. 7/12764, che mette in luce delle linee guida per la costruzione e l'esercizio degli impianti di produzione di compost, prevedendo il trattamento dell'aria in uscita, con opportuni presidi biologici e chimici, vengono inoltre definite le caratteristiche impiantistiche minime di: biofiltri, scrubber e sistemi di abbattimento polveri, infine vengono posti dei valori limite precisi (300 U.O. / m³) per le emissioni odorose di tali impianti.

Veneto

In veneto sussiste la delibera della Giunta Regionale del 10 marzo 2000, n. 766 che tratta norme tecniche per la realizzazione e la conduzione degli impianti di recupero e di trattamento delle frazioni organiche mediante compostaggio, biostabilizzazione e digestione anaerobica, oltre a questo vengono introdotte specifiche disposizioni per la riduzione delle emissioni e la gestione degli odori; in particolare gli edifici destinati al ricevimento e alla biossidazione devono essere confinati e mantenuti in depressione, infine viene definito il numero minimo di ricambi del volume di aria per edifici atti allo stoccaggio e pretrattamento delle sostanze fermentiscibili. La delibera sancisce inoltre che

l'aria aspirata, dagli edifici posti in depressione, deve essere trattata in idoneo impianto prima di essere rilasciata nell'atmosfera, in modo da eliminare eventuali odori e polveri; i limiti da rispettare per le emissioni, sono quelli vigenti nella normativa nazionale, e comunque al di fuori dell'impianto deve essere contenuta al massimo la molestia o il disagio provocati dall'attività.

Basilicata

In Basilicata con la delibera della giunta regionale del 20 aprile 2002 n. 709, vengono definite le linee guida per la progettazione, la costruzione e la gestione di impianti di compostaggio e biostabilizzazione. Le linee guida prevedono criteri per la gestione delle arie esauste al fine di ridurre le emissioni osmogene; si prevede l'aspirazione e canalizzazione delle arie esauste per l'invio al sistema di abbattimento degli odori e viene inoltre definito il numero minimo di ricambi di aria. L'efficienza dei sistemi di trattamento degli odori deve essere determinata secondo i principi dell'olfattometria dinamica riportati nella norma EN 13725 mentre il valore limite da rispettare per tutti i campionati è pari a 300 U.O. / m³, tenendo conto degli intervalli di confidenza statistica.

Sicilia

In Sicilia invece, sono state redatte delle linee guida per la progettazione, la costruzione e la gestione degli impianti di compostaggio; i contenuti sono molto simili a quelli della regione Basilicata.

2.2 NORMATIVA EUROPEA

In Europa non è stata ancora adottata una normativa specifica dedicata in maniera organica al problema delle molestie olfattive, ma è possibile individuare delle norme che contengono dei riferimenti riguardanti le emissioni di odori. Tra queste si evidenzia la norma tecnica predisposta dal Comitato Europeo di Normalizzazione al fine di standardizzare, a livello europeo, la misura della concentrazione degli odori con olfattometria dinamica: il pr EN 13725 approvato nell'ottobre 2002. [1]

Nella citata norma vengono messe in luce le metodologie da adottare per la misurazione dell'impatto olfattivo delle attività produttive; tale metodologia si basa su due approcci differenti:

- Valutazione delle emissioni mediante una quantificazione dell'emissione in termini di concentrazione di odore o di flusso di odore.
- Valutazione degli odori delle emissioni mediante una quantificazione dell'impatto o della ricaduta, che questa può avere sulla popolazione.

La quantificazione delle emissioni si basa sull'olfattometria, una tecnica che dal 2004 è stata standardizzata a livello europeo, questa si basa su due metodi:

- La quantificazione delle emissioni, con la successiva applicazione di modelli di dispersione, in modo da valutare la ricaduta, espressa sia in termini di concentrazione di odore, sia in termini di frequenza di odore
- La misura diretta delle emissioni con panel di valutazione in campo (field inspections); tale metodo può essere utilizzato anche per la validazione dei modelli di ricaduta.

In questa normativa :

- Vengono elencati i materiali, le caratteristiche che questi devono possedere e il modo con cui eseguire la pulizia delle apparecchiature utilizzate per effettuare le analisi;
- Si descrive la procedura di costruzione dell'olfattometro, per segnalare le caratteristiche fisiche dell'apparecchiatura che consentono una comoda e veritiera analisi da parte del panel;
- Si indicano le caratteristiche dei locali per la misurazione dell'odore;
- Si descrive come deve avvenire il procedimento di campionamento dell'aria sulla quale eseguire le analisi;
- Vengono definite le caratteristiche che devono possedere le persone che costituiscono il panel¹;
- Si definiscono i due metodi con cui è possibile far percepire al panel² l'odore.

2.2.1 Normativa Tedesca

In Germania è stata emanata la legge federale per il controllo delle immissioni, 14 maggio 1990 Bundesimmissionschutzgesetz, che regola l'emissione degli odori. Tale legge ha come obiettivo la protezione dell'uomo e dell'ambiente contro i pericoli che potrebbero derivare da emissioni provenienti da impianti durante le fasi di realizzazione e gestione e definisce gli odori come sostanze che, provocando un cambiamento della situazione naturale dell'aria, creano un inquinamento dell'ambiente. La norma si applica agli impianti di trattamento dei rifiuti, di nuova costruzione o già esistenti, e prevede la presentazione di una relazione di impatto ambientale che deve contenere sia i valori relativi alle emissioni odorigene, sia la loro diffusione nelle vicinanze dell'impianto, tenendo conto della situazione meteorologica locale.

La disciplina, individua le metodiche di misura sugli odori, senza però fornire parametri specifici per valutare la rilevanza del disturbo causato dall'emissione. In secondo luogo

² Si definisce panel, quel gruppo di persone qualificate, che determinano il potere odorante del campione di aria analizzato.

sono presenti delle prescrizioni riguardo alle distanze minime dalle aree residenziali e dalle foreste, agli obblighi di confinamento delle fasi odorigene, alle adeguate modalità di stoccaggio per i materiali grezzi, i prodotti, i rifiuti e, infine, l'avvio delle arie fortemente odorigene a sistemi di abbattimento degli odori stessi.

Il campionamento e le misure olfattometriche sono disciplinate dalle VDI (Vereine Deutsche Ingenieure) 3881 e 3882 [8]; per la fase di campionamento sono previste le stesse tecniche della norma europea EN 13725 (sopra citata), con la differenza che il tempo di attesa tra campionamento statico e analisi è di 24 ore, contro le 30 previste nella norma europea.

Riguardo la determinazione dell'intensità e del tono edonico dell'odore, la disposizione tedesca, riprende i concetti di concentrazione di odorante , di grado di riduzione dell'odore, efficienza del sistema di abbattimento e di soglia di odore.

L'unità di odore, viene definita come la quantità di sostanza odorigena che, in un metro cubo di gas neutro, induce una percezione dell'odore nel 50% della popolazione. Vengono individuati i vari livelli di categoria dell'odore e identificati, con un numero, i diversi livelli di intensità.

Odore	Livello di intensità
Estremamente forte	6
Molto forte	5
Forte	4
Distinguibile	3
Debole	2
Molto debole	1
Non percettibile	0

Tab. 4: I livelli di intensità dell'odore

Per valutare il potenziale fastidio del campione, vengono utilizzati: l'intensità dell'odore, il tono edonico e il tempo di esposizione. Per stabilire il tono edonico, è previsto un panel di 15 persone a cui viene presentato un campione con livello di concentrazione valutato a priori, in modo da porre il panel nelle condizioni di percepire l'odore senza però venirsene saturato dopo pochi istanti; l'effetto viene definito da "estremamente piacevole" a "estremamente fastidioso".

La norma VDI 3940 "Determinazione dell'odore tramite ispezioni di campo" permette la determinazione delle immissioni da una sorgente in termini di odore, tramite il metodo delle ispezioni di campo; queste ispezioni prevedono che un gruppo di valutatori si esprimano sulla percezione o meno dell'odore in diversi punti dell'area di indagine. Il periodo di indagine per le misure di campo è di un anno, ma può essere ridotto a 6 mesi.

Il quadro normativo si completa con la Direttiva sulle emissioni che fornisce criteri e parametri per il rilascio delle autorizzazioni e per la valutazione delle compatibilità delle installazioni esistenti, imponendo i limiti alle emissioni e definendo distintamente i requisiti di qualità dell'aria riguardo agli odori per aree industriali e aree residenziali. I limiti sono espressi in frequenza relative di ore, quindi se il limite è 0.10, significa che in un'area residenziale la qualità dell'aria deve essere tale che le ore in cui l'odore risulta chiaramente percepibile non devono risultare superiori al 10% del totale, oltre tale valore il disturbo causato viene considerato rilevante.

Aree residenziali e miste (Frequenza relativa di ore di odore)	Aree commerciali e industriali (Frequenza relativa di ore di odore)
0.10	0.15

Tab. 5: Limite delle emissioni

La Direttiva individua, inoltre, il metodo di determinazione delle emissioni e la procedura per valutare la compatibilità di una nuova installazione, stabilendo:

1. il carico iniziale, ovvero la situazione dell'area, prima dell'installazione del nuovo impianto;
2. il carico addizionale determinato dal nuovo impianto;
3. il carico totale, dato dalla somma del carico iniziale con quello addizionale (1+2), che non deve eccedere i valori riportati in tabella 5.

2.2.2 Normativa Francese

In Francia è stato approvato il Code Permanent Environnement et Nuisances, del 2 febbraio 1998, relativo ai prelievi e consumo di acque, alle emissioni di qualsiasi natura delle installazioni soggette ad autorizzazione, ai fini della protezione dell'ambiente. La normativa vigente, adottata in un testo unico, stabilisce i valori limite di emissione in materia di inquinamento di aria e acqua e contiene numerose disposizioni in materia di prevenzione dei rischi, impatto ambientale, prelievo e consumo di acqua, controllo delle emissioni e conseguenti effetti sull'ambiente. I valori limite proposti costituiscono prescrizioni regolamentari minime, alle quali si affiancano i valori più ristretti imposti dai regolamenti locali.

Per quanto riguarda in particolare il problema degli odori, il Cap. 4 art. 20 cita: "Vengono prese le misure necessarie per limitare gli odori provenienti dal trattamento degli effluenti. Nel caso in cui ci siano potenziali fonti di odore su superfici estese (bacini di stoccaggio, di trattamento) difficili da confinare, queste dovranno essere situate in modo da limitare la molestia per il vicinato".

All'art. 29 si definisce "il livello di odore o concentrazione di una miscela di odoranti il fattore di diluizione da applicare a un effluente per non essere percepito come odore dal 50% di persone costituenti un campione della popolazione. La portata di odore definita convenzionalmente come il prodotto della portata d'aria reflua, espressa in m³/h, moltiplicata per il fattore di diluizione alla soglia di percezione".

La Francia utilizza un approccio basato, soprattutto, sul controllo delle portate di aria osmogenea nell'ambiente: lo stesso articolo 29 recita "Il decreto di autorizzazione fissa,

all' occorrenza, la portata di odore dei gas emessi in atmosfera dall' insieme delle fonti odoranti canalizzate, canalizzabili e diffuse, da non superare”.

La misura degli odori deve essere effettuata nel rispetto delle norme francesi: la X 43-101 del dicembre 1986, la X 43-103 e la X 43-104 del marzo 1990 [9]. In particolare, la NF X 43-101 “Metodi di misura dell’odore di un effluente gassoso” descrive il «metodo di determinazione del fattore di diluizione che permette di riportare alla soglia di percezione l' odore intenso di certi effluenti gassosi. La metodologia proposta permette di controllare, in situ, il livello di odore dei reflui gassosi emessi dalle industrie, il buon funzionamento dei dispositivi di abbattimento degli odori ed i campioni di gas odorante in laboratorio”.

La tecnica usata è quella dell’olfattometria dinamica che prevede la diluizione del campione con azoto liquido, il suo passaggio attraverso l’olfattometro e la rilevazione dello stesso da parte del panel. Infine la normativa esprime il numero di soggetti che occorrono per effettuare l’analisi olfattometria, la metodica da seguire, i materiali e le caratteristiche che devono possedere i sacchi utilizzati nella prova; infine vengono descritti i requisiti che deve rispettare la camera olfattometria e le condizioni di lavoro del panel.

2.2.3 Normativa Austriaca e Svizzera

In Austria ed in Svizzera esistono una serie di provvedimenti che vietano l’emissione di odori, ma non una normativa specifica. Entrambi i Paesi si conformano alla normativa tedesca.

Sono regolate le emissioni e gli scarichi da impianti con particolare attenzione per odori, emissioni liquide, polveri e agenti patogeni. La norma indica le possibili fonti di molestia: “Potenziali fonti di odore si hanno nel trasporto, nel deposito e nella manipolazione dei materiali biologici”.

La stessa norma fissa un limite numerico alle emissioni odorigene. In particolare, la S 2205-1 recita: “In uscita da un impianto recintato o da un impianto chiuso, le emissioni di

odore non dovrebbero superare una concentrazione di 300 U.O. / m³ (zone di uscita dell'aria proveniente dai processi, depositi, biofiltri).

Inoltre, la norma richiede che in situazioni normali per l'industria ad una distanza di 300 metri a partire dai confini fisici dei terreni industriali non siano percepibili odori sgradevoli. Per le industrie e le piccole aziende, come le aziende agricole, vale la medesima regola per una distanza di 500 metri. Vengono considerati odori sgradevoli quegli odori fortemente percepibili per più del 3% del tempo nel corso dell'anno nel primo caso (industrie), o più dell'8% (piccole aziende) nel secondo caso.

2.2.4 Normativa Belga

In Belgio, la regolamentazione degli odori rientra nell'ambito più generale della legge del 28 dicembre 1964 contro l'inquinamento atmosferico, affiancata dai decreti attuativi e dalle autorizzazioni agli impianti industriali e assimilati rilasciate dalle amministrazioni locali. In base a tale legge sono fissati gli standard di emissione e della qualità dell'aria ed il controllo delle emissioni che deve essere effettuato da laboratori di analisi abilitati.

Le autorizzazioni vengono rilasciate in conformità alle norme dettate per gli impianti pericolosi, insalubri o molesti; nella procedura per la richiesta di autorizzazione sono valutate tutte le molestie di carattere ambientale, e con particolare riguardo a quelle olfattive derivanti dal ciclo produttivo: “si devono considerare le fonti di odore, la quantizzazione di tali emissioni, e tutti i mezzi impiegati per il loro abbattimento, conformemente a quanto prescritto dalla normativa”.

Durante il corso della procedura di autorizzazione, si assicura la completa informazione alla popolazione che vive nelle vicinanze, eventualmente organizzando gruppi di coordinamento. Il controllo del pieno rispetto delle prescrizioni imposte è di competenza delle Divisione di Inquinamento Industriale.

2.2.5 Normativa Olandese

L'approccio olandese al problema odori è interessante perché è volto soprattutto a limitare i problemi e le resistenze da parte delle comunità locali. La molestia nei confronti delle popolazioni che devono affrontare problemi di odore viene valutata mediante un metodo basato sull'impiego di una giuria costituita da persone residenti nelle vicinanze dell'impianto da cui provengono le molestie olfattive.

I componenti della giuria sono invitati ad annusare l'aria della zona in un giorno preciso, ad un'ora precisa, e riferire se percepiscono odore. In caso affermativo, sono tenute a classificarlo in una scala che va da "non molesto" a "estremamente molesto".

Questo metodo permette, dopo un anno, di stabilire un indice di molestia olfattiva.

- Se tale indice è compreso tra 5 e 15, non c'è una reale molestia e perciò sarà necessario considerare distintamente i singoli casi;
- Se l'indice è compreso tra 15 e 45, c'è una possibile molestia ed è necessario prendere in considerazione un'eventuale azione di abbattimento;
- Infine per un indice compreso tra 45 e 90 c'è effettiva molestia e si rendono necessarie nuove azioni di abbattimento.

Tali valori guida sono però puramente indicativi. Il limite per gli impianti esistenti è di 1 U.O. / m³ da non superarsi per più del 2% del tempo in prossimità delle più vicine zone residenziali e dello 0,5% del tempo per i nuovi impianti. Questo limite può essere innalzato a 5 U.O. / m³ per grandi sorgenti aerali. La prescrizione può essere anche verificata sulla base della misura delle emissioni alla sorgente per via olfattometrica, in combinazione con modelli dispersivi.

CAPITOLO 3

IL NASO ELETTRONICO

3.1 Sensori

Il naso umano è sollecitato giornalmente da tutti quei prodotti capaci di trasmettere sostanze odorigene, tuttavia il suo uso pratico è sostanzialmente limitato dalla soggettività di una persona, dalle sue condizioni fisiche e mentali e si stanca facilmente. Di conseguenza c'è la necessità di avere un dispositivo che mima l'olfatto umano e riesce a fornire una stima obiettiva e quantitativa dell'odore.

Negli ultimi anni c'è stato un crescente interesse nello sviluppo di un dispositivo di questo tipo, uno strumento elettronico capace di rilevare e riconoscere molti gas e odori grazie a un array di sensori chimici e un calcolatore. La matrice di sensori è costituita da un certo numero di sensori (generalmente 6-8) con caratteristiche diverse, in modo che ogni miscela chimica dia luogo a un insieme di risposte che costituisce quindi una sorta di "impronta" caratteristica.

In genere la matrice di sensori è alloggiata in una camera realizzata con un materiale chimicamente inerte in cui fluisce un gas di riferimento che ha la funzione di stabilire una linea base per la risposta dei sensori. Per effettuare la misura vera e propria il sistema di campionamento provvede a iniettare in condizioni controllate l'odorante nella camera di misura, producendo una variazione quasi istantanea dell'atmosfera chimica e, dunque, un transitorio della risposta dei sensori.

La condizione di regime viene raggiunta in un tempo che varia da pochi secondi fino ad alcuni minuti, a seconda della tipologia di sensori, delle condizioni operative e dell'odorante sotto esame. La misura si conclude iniettando nuovamente nella camera il gas di riferimento, ripulendo il materiale attivo che costituisce i sensori e riportando la loro risposta alla linea base.

Le molecole volatili interagiscono con lo strato sensibile che di conseguenza cambia le sue proprietà fisiche. La variazione della grandezza fisica che caratterizza l'elemento sensibile viene poi tradotta in un segnale elettrico.

Gli aspetti più importanti che devono essere considerati nella scelta dei sensori sono di seguito accennati:

- Il tempo di risposta: il sensore deve fornire una risposta in tempo ragionevole;
- La soglia di rilevabilità: i sensori dovrebbero essere in grado di rilevare la presenza di molecole odorigene a livello di ppm o addirittura di ppb;

La riproducibilità tra sensori dello stesso tipo: se un sensore si guasta o si avvelena deve essere possibile sostituirlo senza ricalibrare il sistema, inoltre è importante poter riutilizzare i risultati della calibrazione di una matrice di sensori per tutte le matrici realizzate allo stesso modo.

I differenti tipi di sensori chimici, specialmente sensori di odore, che sono stati impiegati in un e-nose sono descritti in questo capitolo. [10]

classificazione dei sensori chimici

Un sensore chimico è un dispositivo capace di convertire una quantità chimica in un segnale elettrico e di essere sensibile alla concentrazione di specifiche particelle come atomi, molecole, o ioni presenti nei gas o nei liquidi fornendo un segnale elettrico. I sensori chimici sono molto diversi da quelli fisici. Usando sensori fisici si possono distinguere approssimativamente fino a 100 quantità, con i sensori chimici questo numero è di vari ordini di grandezza più grande.

I sensori chimici che possono essere utilizzati hanno la necessità di rispondere a molecole odorose in fase gassosa, che sono tipicamente molecole organiche volatili con masse molari diverse.

Nella seguente tabella sono indicati i sensori chimici che sono stati sfruttati e già costruiti.

Principle	Measurand	Sensor type	Sensor type	Fabrication methods	Availability/sensitivity	Advantages	Disadvantages
Conductometric	Conductance	Chemoresistor	MOS	Microfabricated, Sputtering	Commercial, many types, 5–500 ppm	Inexpensive, microfabricated	Operates at high temperature
			Conducting polymer	Microfabricated, Electroplating, Plasma CVD, Screen printing, Spin coating	Commercial, many types, 0.1–100 ppm	Operates at room temperature, microfabricated	Very sensitive to humidity
Capacitive	Capacitance	Chemocapacitor	Polymer	Microfabricated, Spin coating	Research	Applicable to CMOS-based chemosensor	Very sensitive to humidity
Potentiometric	Voltage/e.m.f.	Chemodiode	Schottky Diode	Microfabricated	Research	Integrated, Applicable to CMOS-based chemosensor	Needs Pd, Pt, Au, Ir (expensive)
	I-V/C-V	Chemotransistor	MOSFET	Microfabricated	Commercial, special order only, ppm	Integrated, Applicable to CMOS-based chemosensor	Odorant reaction product must penetrate gate
Calorimetric	Temperature	Thermal chemosensor	Thermister (pyroelectric)	Microfabricated, Ceramic fab.	Research	Low cost	Slow response
			Pellistor	Microfabricated	Research	Low cost	Slow response
			Thermocouple	Microfabricated	Research	Low cost	Slow response
Gravimetric	Piezoelectricity	Mass-sensitive chemosensor	QCM	Microfabricated, Screen printing, Dip-coating, Spin coating	Commercial, several types, 1.0 ng mass change	Well understood technology	MEMs fabrication, interface electronics?
			SAW	Microfabricated, Screen printing, Dip-coating, Spin coating	Commercial, several types, 1.0 ng mass change	Differential devices can be quite sensitive	Interface electronics?
Optical	Refractive index	Resonant-type chemosensor	SPR	Microfabricated, Screen printing, Dip-coating, Spin coating	Research	High electrical noise immunity	Expensive
	Intensity/spectrum	Fiber-optic chemosensor	Fluorescence, chemoluminescence	Dip-coating	Research	High electrical noise immunity	Restricted availability of light sources
Amperometry	current	Toxic Gas Sensor	Electrocatalyst	Composite Electrodes	Commercial ppb-ppm	Low cost noRh interference	Size

Tab. 6: Classificazione dei sensori chimici. Metal oxide semiconductor, MOS; MOS field effect transistor, MOSFET; quartz crystal microbalance, QCM; surface acoustic wave, SAW; surface plasmon resonance, SPR.

3.1.1 Chemoresistors

Il principio di funzionamento di questo tipo di sensori si basa sulla variazione di conducibilità che si ha nei MOS o nei CP_s (organic conducting polymers) dovuta a reazioni chimiche tra lo strato sensibile del sensore e le molecole gassose. Questi sono i più semplici tra i sensori di gas e sono largamente usati nel riconoscimento di gas e odore.

MOS

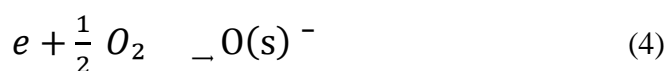
MOS a ossidi di metallo come SnO₂, ZnO, Fe₂O₃ e WO₃ sono intrinsecamente semiconduttori n-type. Alla temperatura di 200-500°C rispondono a gas riducibili come H₂, CH₄, CO, C₂H₅, o H₂S e aumentano la loro conducibilità. La conducibilità σ e la resistività ρ sono date da

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu \quad (3)$$

dove e è la carica dell'elettrone ($1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$), n è la concentrazione di carica (elettrone o lacuna) e μ è la mobilità di carica ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).

In atmosfera, alcuni atomi di ossigeno vengono assorbiti dallo strato sensibile del semiconduttore n-type legandosi agli elettroni liberi del semiconduttore e producendo in prossimità della sua superficie uno strato fortemente resistivo. L'assorbimento di atomi di ossigeno e la cristallizzazione del policristallo del semiconduttore creano un doppio strato elettrico che funziona da centro di dispersione per gli elettroni di conduzione. Il conseguente aumento di elettroni liberi comporta un aumento di conducibilità. Il principio è lo stesso per i semiconduttori p-type, solo di segno opposto.

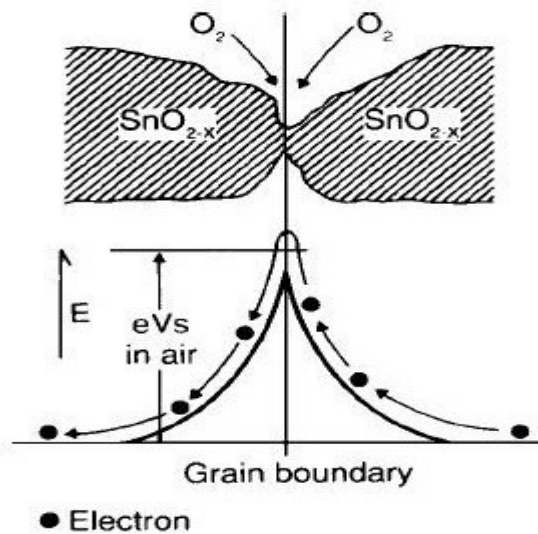
Il meccanismo che spiega l'aumento nella concentrazione di cariche dalla reazione con i gas riducibili può essere capito dalla seguente reazione:





Dove e è un elettrone della banda conduttiva dell'ossido del semiconduttore, $R(g)$ è il gas riducibile, s e g indicano superficie e gas rispettivamente. L'equazione (4) implica che l'ossigeno viene fisicamente assorbito dalle lacune dell'ossido del semiconduttore rendendo la sua conducibilità minore rispetto al caso di non assorbimento. Tuttavia dalla reazione col gas riducibile $R(g)$, reazione (5), viene prodotto un elettrone e aumentata la conducibilità come risultato della concentrazione di cariche.

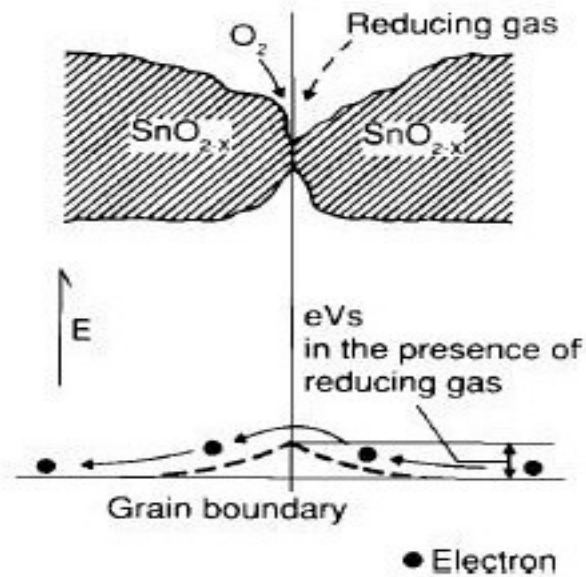
Quando l'ossido di metallo viene riscaldato ad una certa temperatura assorbe sulla sua superficie ossigeno con una carica negativa. I donatori di elettroni sulla superficie del cristallo vengono trasferiti all'ossigeno assorbito formando uno strato di cariche positive (lacune). Si forma sulla superficie un potenziale che funge da barriera al flusso di elettroni. (Fig.3.1).



*Fig 3.1: model for inter-grain potential barrier
(in the absence of gases)*

All'interno del sensore fluisce una corrente elettrica tra le giunzioni (grain-boundary) del microcristallo di SnO_2 . Nelle giunzioni l'ossigeno assorbito forma una barriera di potenziale che blocca il moto libero delle cariche. La resistenza elettrica del sensore viene attribuita a questo potenziale. In presenza di gas di deossidazione, diminuisce la densità

superficiale di ossigeno caricato negativamente e si riduce l'altezza della barriera alle giunzioni (fig 3.2).



*Fig 3.2: model for inter-grain potential barrier
(in the presence of gases)*

La sua diminuzione abbassa la resistenza del sensore.

La relazione tra la resistenza del sensore e la concentrazione di gas di deossidazione può essere espressa dalla seguente equazione:

$$R_s = A[C]^{-\alpha} \quad (6)$$

Dove: R_s = resistenza elettrica del sensore

A = costante

$[C]$ = concentrazione di gas

α = pendenza della curva R_s

La reazione tra gas e l'ossigeno sulla superficie varierà secondo le diverse temperature di funzionamento del sensore e l'attività dei suoi materiali. L'aumento nella sensibilità e nella selettività può essere realizzato drogando il semiconduttore con impurità e metalli

catalizzatori come il palladio (Pd) il platino (Pt). Le impurità funzionano da donatori o accettori estrinseci, e regolando il livello di drogaggio si può cambiare la conducibilità del sensore. Drogando il sensore con metalli catalitici o rivestendone la superficie con un sottile film si può cambiare la sua selettività. La struttura cristallina del semiconduttore usato come materiale nel sensore è solitamente policristallina e questo comporta un gran numero di giunzioni.

Questo tipo di sensori esibiscono una relativa povertà di selettività per i gas e reagiscono a molte miscele di gas. Sono sensibili ai gas combustibili, operano ad alta temperatura (250-450°C) e usano la tecnologia del film spesso: funzionano da sensori antincendio, sfruttandogli effetti della reazione di combustione di molecole, che vengono bruciate sulla superficie del sensore. Sono sensibili nei confronti degli idrocarburi gassosi, di NOx e CO, con un livello di soglia di sensibilità superiore a quello di percezione dell'olfatto umano.

Risentono dell'umidità relativa superiore al 10%. Con l'utilizzazione di una serie di sei sensori MOS, le sostanze volatili odorose disperse nell'aria o nello spazio di testa del materiale vengono rivelate per effetto del cambiamento della resistenza elettrica del semiconduttore, prodotta dalle reazioni d'ossidazione-riduzione delle molecole, con cui vengono a contatto.

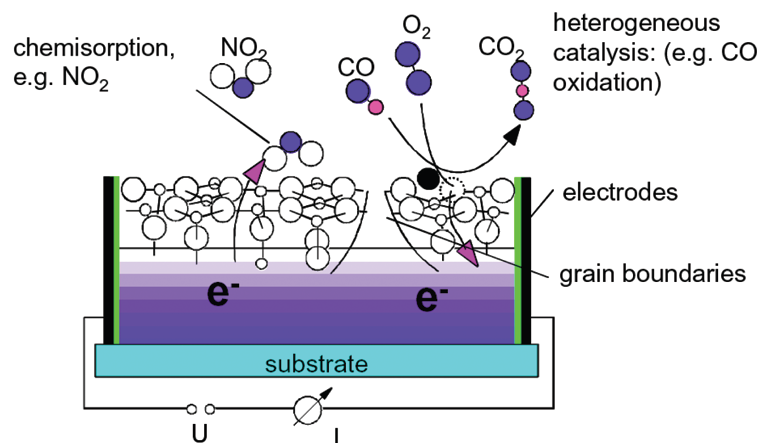


Figure 3.3: Sketch of an MOS sensor illustrating the detection principle. The resistance of the sensing layer changes when molecules react on the surface.

Organic CPs

I sensori di questo tipo mostrano un cambio in conduttanza quando vengono esposti a gas riducibili o ossidabili. I sensori a polimeri conduttori presentano un cambio reversibile in conduttanza quando le sostanze chimiche vengono adsorbite o desorbite dal polimero.

Rispondono ai composti polari, operano a temperatura vicina a quella ambiente, dispongono di una grande varietà di tipi e sono prodotti per via elettrochimica.

I polimeri organici, ottenuti dalla polimerizzazione di composti eterociclici derivati dal pirrolo, dal tiofene e dall'anilina con differenti gruppi funzionali, manifestano una capacità d'adsorbimento dinamico, reversibile e selettivo delle molecole odorose, in funzione delle lacune presenti entro la struttura del polimero sensore. I monomeri del sensore sono polimerizzati sotto condizioni strettamente controllate, per produrre polimeri aventi lacune di geometria uniforme. Ogni tipo di polimero nella serie dei sensori, per esposizione a differenti odori e aromi, esibisce cambiamenti specifici nella resistenza elettrica, misurabili per ogni elemento della serie.

Ogni sensore impiega pochi secondi per interagire con una sostanza chimica volatile e raggiungere il punto d'equilibrio. Tale equilibrio è uno stato stazionario tra l'adsorbimento e il desorbimento delle molecole volatili del campione. A questo punto si misura il rapporto della variazione della resistenza elettrica (R) del sensore, prodotta dal contatto con le molecole odorose, rispetto a quella (R°) di riferimento dell'aria pulita.

Le singole specie chimiche interagiscono con più di un sensore con differente intensità, in funzione della disposizione spaziale e della dimensione delle molecole. Il processo di rivelazione di ogni elemento sensore non è quindi specifico e dipende dal grado di adsorbimento della sostanza volatile. Esso è dipendente dal livello d'adattamento della molecola alla geometria delle lacune del polimero: più la forma della molecola si adatta nello spazio lacunare, maggiore è il segnale elettrico emesso.

Un costituente può interagire con certi sensori e non con altri. Questa interazione selettiva produce un profilo di variazioni percentuali di resistenza che vengono raccolte ed elaborate dal software di acquisizione dei dati generando l'impronta digitale dell'aroma (impronta odorosa).

Anche la concentrazione ha un suo ruolo. Le molecole che si inseriscono con difficoltà negli spazi lacunari, se sono presenti ad alta concentrazione, possono creare un segnale uguale a quello di una specie che entra facilmente nella lacuna. Quando un odore comprende numerose molecole di specie differenti l'impronta odorosa è la somma delle loro interazioni combinate con tutti i sensori della serie.

I vantaggi principali dei sensori a polimeri conduttori sarebbero:

- cinetiche di adsorbimento e desorbimento rapide e reversibili a temperatura ambiente;
- bassi consumi d'energia originati dai principi fondamentali dei polimeri conduttori e dall'elettronica speciale a bassa potenza necessaria;
- le interazioni dipendono dalle caratteristiche di polarità e di struttura spaziale delle molecole odorose. I sensori organici conduttori sono sensibili unicamente alle variazioni steriche, ioniche, idrofile e idrofobe dello spettro di molecole della sostanza odorosa;
- i composti volatili esistenti nell'ambiente, che possono avvelenare i sensori MOS inorganici, (per esempio i composti solforati) possono essere rivelati senza inattivare i polimeri. Sono però sensibili all'umidità fino ad alte concentrazioni di vapor d'acqua, il che diventa un limite per la misura di campioni d'umidità variabile.
- Rapidità di risposta;
- Minore sensibilità ai vapori organici rispetto ai MOS ma minore sensibilità ad acqua, alcool e CO₂ ;
- Basso costo;
- Punto di lavoro a basse temperature Riproducibilità;
- Deriva nel tempo, vita media 9-18 mesi.

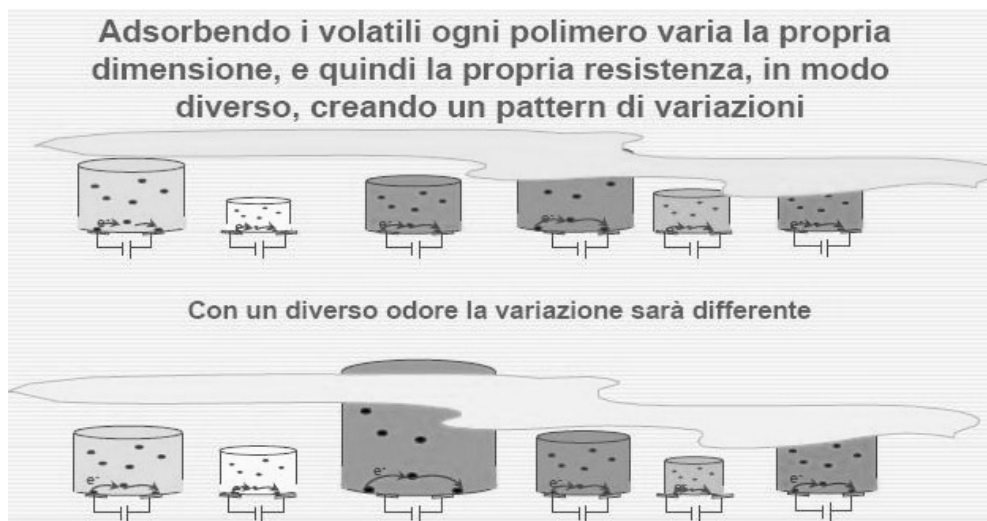
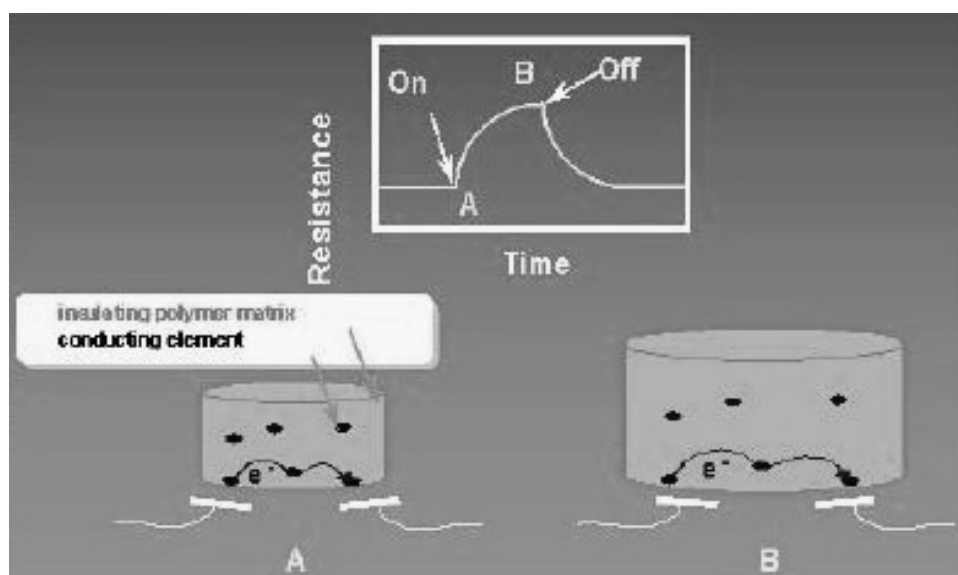


Fig. 3.4



I sensori di questo tipo rispondono a un gran numero di molecole polari alla temperatura ambiente e studi recenti hanno dimostrato che è possibile raggiungere un'alta sensibilità sotto a 0.1 ppm. Questo indica che sono molto utili nel riconoscimento di odore e nelle applicazioni con e-nose.

Un altro modo per usare i polimeri conduttori è nel fare materiali non conduttori, per esempio silicone e polistirene, che diventano conduttivi con l'inclusione di polvere nera di carbonio.

Properties	Conducting polymer	SnO ₂ (thick film)	SnO ₂ (thin film)
Key measurand	Conductance	Conductance	Conductance
Fabrication	Electrochemical growth, plasma CVD	paste	Sputtering, Sol-gel
Choice of materials	Wide	Limited	Limited
Operating temperature	10–110 °C	250–600 °C	250–600 °C
Molecular Receptive range	Wide range	Combustible vapors	Combustible vapors
Detection Range	less than 20 ppm	10–1000 ppm	1–100 ppm
Response time	60 s	20 s	20 s
Size	Less than 1 mm ²	1 × 3 mm	Less than 1 mm ²
Power Consumption	Less than 10 mW	800 mW	80 mW
Integrated array	Yes	No	Yes
Stability	Moderate	Relatively poor	Poor
Interference	Acidic gases, water	SO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O	SO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O

Tab. 6: confronto tra le proprietà dei CPs e dei MOS.

3.1.2 Chemocapacitors (CAP)

Questo tipo di sensore ha due stati stabili durante il funzionamento. Nel primo stato, in mancanza di molecole gassose da analizzare, in aria libera, viene misurato un valore C di capacità dello strato sensibile a polimeri, questo valore costituisce lo zero per le misure future. Nel secondo stato, quando il polimero adsorbe le molecole odorigene, lo strato sensibile cambia le sue proprietà elettriche (per esempio la costante dielettrica ϵ) e le sue proprietà fisiche (per esempio il volume V) producendo deviazioni dal riferimento di zero ΔC . Questi cambiamenti sono il risultato dei legami reversibili tra le molecole odorigene e lo strato sensibile.

In Fig. 3.6 vediamo un chemocapacitor e le sue variazioni di capacità dello strato sensibile. Ci sono due stadi di funzionamento per lo strato sensibile:

- a) Campione d'aria senza molecole gassose;
- b) Campione d'aria con presenza di molecole.

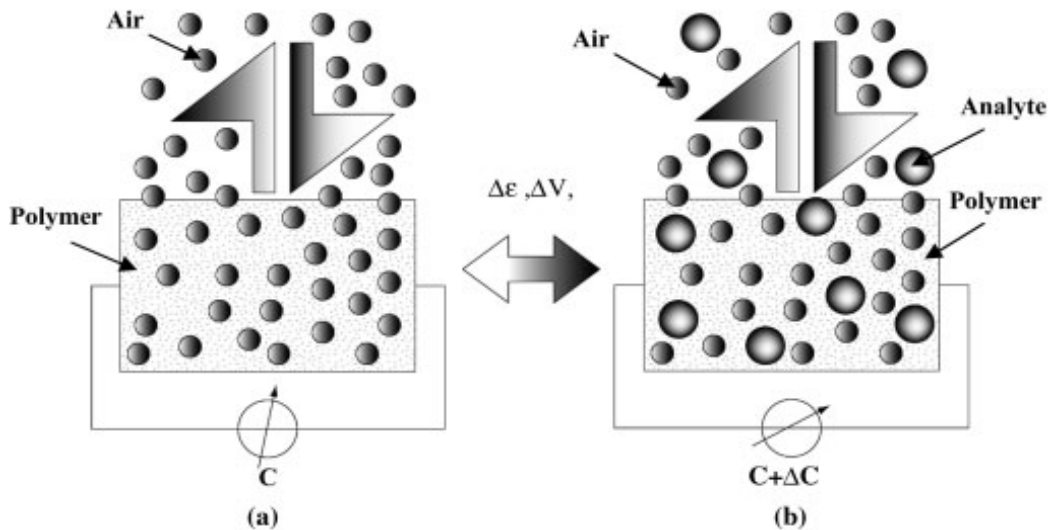


Fig. 3.6

3.1.3 Potentiometric odor Sensor

Sensori di gas che utilizzano le caratteristiche elettriche dei diodi Schottky e dei MOSFET basano il loro funzionamento rispettivamente sul cambio di funzionamento per la presenza di specie chimiche sulla loro superficie e sul fatto che il metallo di gate è un catalizzatore per il rilevamento di gas.

MOSFET

I micro-sensori chimici che usano la struttura a MOSFET nei quali il gate è fatto di un metallo sensibile ai gas come il Pd sono stati proposti per la prima volta da Lundstrom nel 1975 [11].

Questo sensore mostrava un salto nella tensione di soglia dipendente dalla concentrazione di gas ed era particolarmente sensibile all'idrogeno sotto il livello di ppm con un salto della tensione di soglia di circa 0.5 V. L'uso di altri materiali per il gate come il Pt o l'Ir e il far lavorare il sensore a diverse temperature ha condotto ad una ragionevole selettività nel riconoscimento di gas come NH_3 , H_2S e l'etanolo.[12].

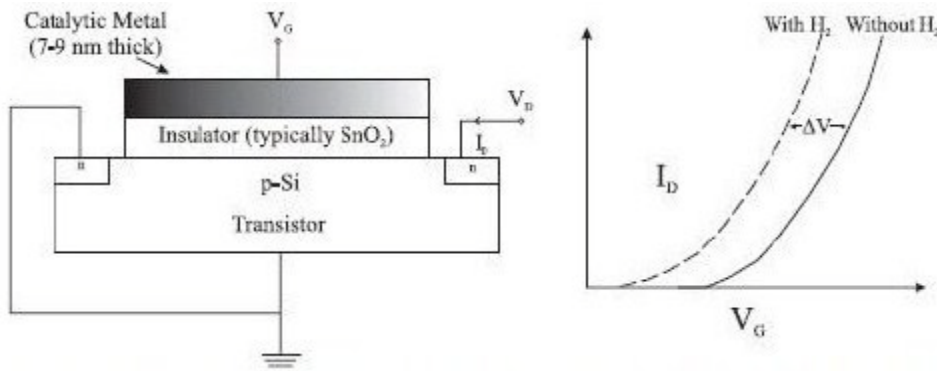


Fig.3.7: Per reazione catalitica dell'odore sul metallo si sviluppa idrogeno che viene adsorbito dall'isolante con conseguente variazione di tensione

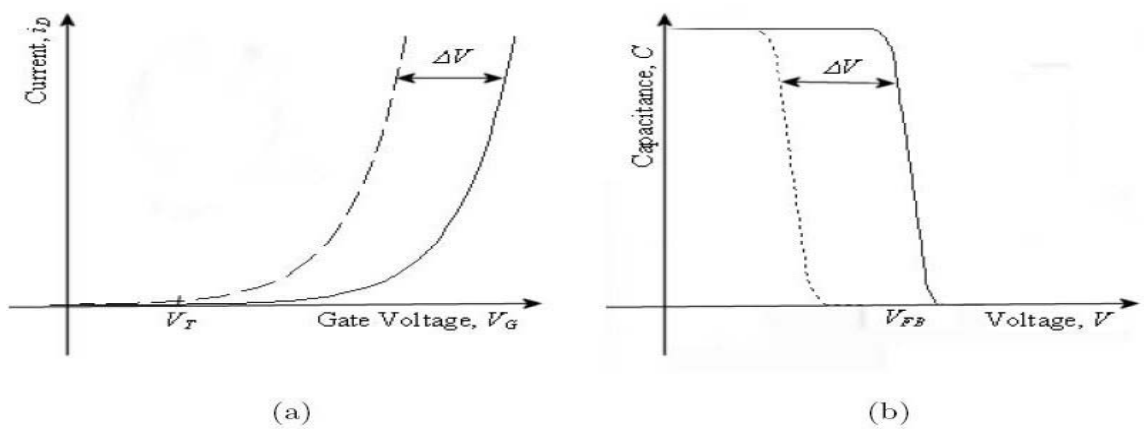


Fig. 3.8: struttura base di un n-channel MISFET e MISCAP, che lavorano con lo stesso principio ma differiscono nei misurandi.

Ci sono due strutture base come il MISFET (a) (metal-insulator-semiconductor FET) e il MISCAP (b) (MIS Capacitors). Nel MISFET la corrente di drain i_d che fluisce attraverso il semiconduttore è controllata dal potenziale sulla superficie dovuto alla tensione di gate V_g , mentre nel MISCAP la capacità dipende dal potenziale di superficie.

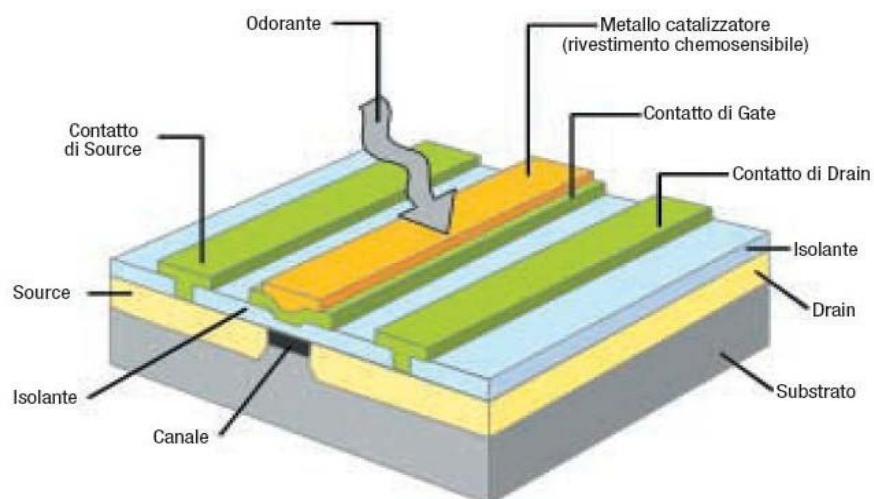


Fig.3.8: struttura base di un sensore MOSFET

Questi dispositivi possono rispondere a tutti quei gas che ne cambiano il potenziale di superficie o il funzionamento del metallo di gate.

Nella seguente tabella sono indicati tutti i diversi materiali con cui sono costruiti questi sensori.

Chemosensor type	Structure	Examples of sensor materials used	Examples of detecting gases
MOSFET type	Metal-gate MOSFET	Pd(Pt)-gate FET (SiO ₂ , SnO ₂ -Si, SiC)	H ₂ , CO, H ₂ S, NH ₃
Schottky type	Metal/Semiconductor	Pd-TiO ₂ (ZnO)	H ₂ , CO, CH ₃ SH
	<i>p/n</i>	Nb ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃	
Chemoresistors	<i>p/n</i>	ZnO-CuO	NH ₃ , NO _x
	Metal/polymer	Al/poly(3-octylthiophene)	
	<i>n</i> -type semiconductors	SnO ₂ , ZnO, α -Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , In ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , SnO ₂ + Pd, ZnO + Pt, SnO ₂ + ThO ₂ + Pd,	H ₂ , CO, alcohols, hydrocarbons, O ₂ , NO ₂ , Cl ₂
	<i>p</i> -type semiconductors	CoO, Co ₃ O ₄ , CuO, Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ , Co _{0.3} Mg _{0.7} O, La _{0.35} Sr _{0.65} Co _{0.7} Fe _{0.3} O _{3-x}	H ₂ , O ₂ , CO, alcohols
	Conducting polymers	Anthracene, phthalocyanine, polypyrrol, polyacrylonitrile, polyphenylacetylene	NO, NO ₂ , O ₂ , SO ₂ , CO, NH ₃ , alcohols

Tab. 7

3.1.4 Gravimetric Odor Sensors

Recentemente sono stati investigati per applicazioni in un e-nose dei sensori di odore gravimetrici che lavorano percependo gli effetti sulla propagazione di onde acustiche da parte delle molecole assorbite. Sono stati usati principalmente due tipi: QCM (o bulk acoustic wave, BAW) e i SAW.

In entrambi i casi il dispositivo consiste di un substrato piezoelettrico, come il quarzo, il niobato di litio e ZnO, rivestito con una opportuna membrana [13].

Le molecole gassose assorbite sulla membrana possono essere rilevate dall'effetto che esse hanno sulla propagazione di onde acustiche causando cambiamenti nella frequenza di risonanza e nella velocità delle onde. Le onde acustiche che si propagano hanno un range di frequenza tipicamente da 1 a 500 MHz.

QCM

Tra i tipi di sensori che usano un materiale piezoelettrico i QCM sono probabilmente i più semplici. Il materiale piezoelettrico (SiO_2) che forma il substrato ha la proprietà di deformarsi meccanicamente quando è sottoposto a una tensione elettrica e, viceversa, è in grado di generare una tensione elettrica quando viene sottoposto ad uno sforzo meccanico. Applicando una tensione a.c. sul cristallo di quarzo, questo può essere fatto oscillare a una frequenza di risonanza caratteristica. La gamma di frequenze di risonanza ottenibili dai quarzi è ampia, da 400Hz fino a 125MHz.

Il limite superiore delle frequenze dipende dallo spessore minimo che si può meccanicamente ricavare senza pericolo di fratture in regime di funzionamento.

Un sensore QCM contiene una porzione di cristallo di quarzo, tipicamente di 1cm di diametro, racchiusa da elettrodi in oro.

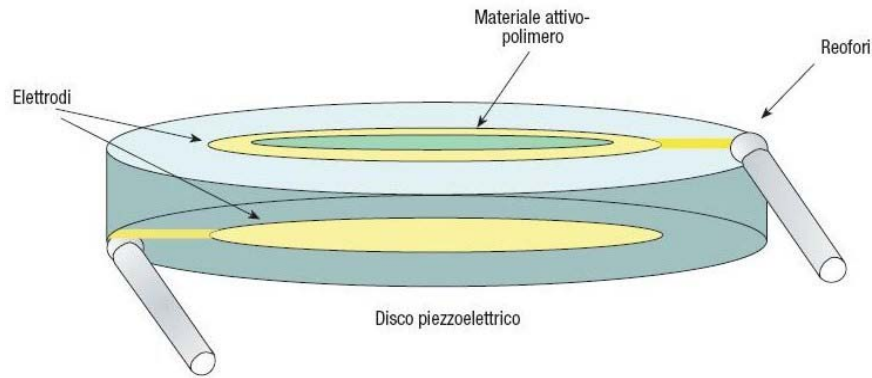


Fig. 3.9

Lo spessore del quarzo determina la lunghezza d'onda dell'armonica fondamentale di oscillazione.

La frequenza di risonanza è legata al cambiamento di massa del QCM secondo l'equazione di Sauerbrey [14] :

$$\Delta f = -2f_0^2 m_f / A(\rho_q \mu_q)^{1/2} \quad (7)$$

Dove Δf è la variazione di risonanza, f_0 è la frequenza di risonanza, m_f è la massa finale dovuta all'assorbimento del gas, A è l'area dell'elettrodo, ρ_q è la densità del quarzo e μ_q è il coefficiente di taglio.

Per un tipico cristallo di quarzo alla frequenza di 10MHz un cambiamento di massa di dell'ordine di 1ng produce un cambiamento di frequenza di circa 1Hz.

Piccoli cambiamenti di massa possono essere misurati usando un QCM rivestito da una membrana sulla quale si depositano le molecole odorigene. La selettività del sensore dipende dalla membrana depositata sulla sua superficie.

Per quanto riguarda le problematiche legate al sensore risulta molto importante lo studio della struttura fisica del QCM sempre con lo scopo di migliorare le prestazioni del sensore.

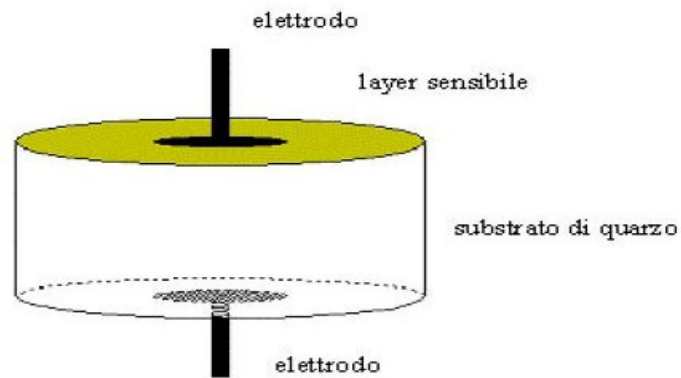


Fig. 3.10: struttura base di un sensore QCM

SAW

I sensori SAW (Surface Acoustic Wave) sono particolari strutture fatte da strati di materiali piezoelettrici (ZnO e niobato di litio) con elettrodi (trasduttori) interdigitati Fig.3.11.

Applicando una tensione a.c. alle dita di un elettrodo interdigitato viene deformata la superficie del cristallo piezoelettrico.

Questi trasduttori convertono i segnali elettrici oscillanti in onde acustiche e viceversa. Generalmente si ha un trasduttore di trasmissione che genera l'onda acustica e un trasduttore di ricezione che la riconverte in un segnale elettrico oscillante. I trasduttori vengono realizzati su un substrato di tipo piezoelettrico. Un trasduttore semplice è formato da una coppia di elettrodi (struttura ad un braccio) Fig.7, al trasduttore di ingresso viene applicata una tensione sinusoidale mentre quello in uscita riceve l'onda acustica superficiale e la converte in una differenza di potenziale.

In base all'orientamento degli elettrodi sul substrato le onde si propagano in una determinata direzione.

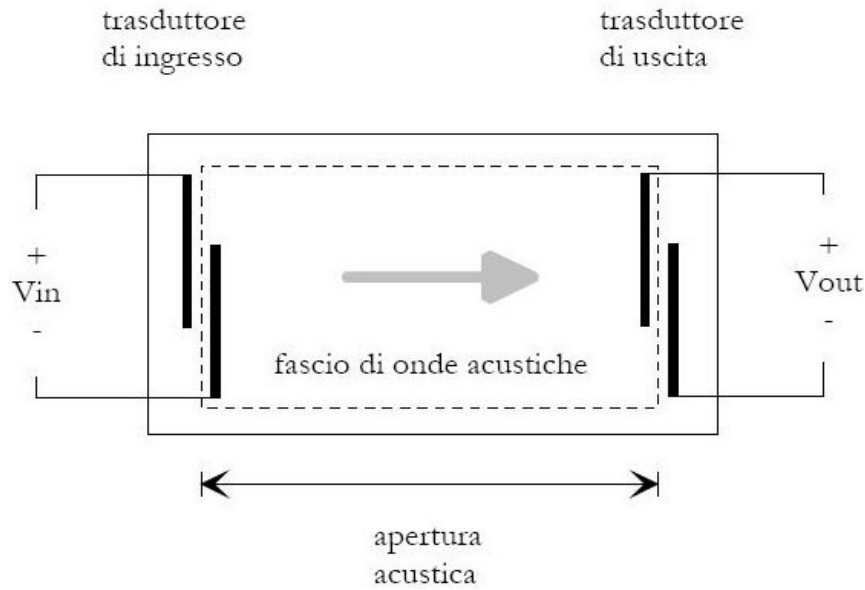


Fig. 3.11

Una sola coppia di elettrodi non risulta molto efficiente nella realizzazione di onde acustiche con un'ampiezza adeguata. La soluzione è quella di aumentare il numero di dita presenti nel trasduttore d'ingresso, realizzando un trasduttore interdigitato.

I dispositivi SAW solitamente operano in una di due configurazioni possibili: o come linea di ritardo o come risonatori.

Questi sensori si ottengono dalla struttura descritta deponendo tra i due elettrodi un sottile strato di materiale sensibile, di tipo polimerico.

In presenza di un gas le molecole vengono adsorbite dal film sensibile, la presenza delle nuove molecole nello strato causa la variazione di una proprietà del sistema: massa, elasticità, conducibilità elettrica o temperatura, con conseguente variazione della velocità di propagazione delle onde e, quindi, del ritardo di propagazione.

Il cambiamento in frequenza dovuto alle molecole odorigene Δf_v è dato da :

$$\Delta f_v = \Delta f_p c_v k_p / \rho_p \quad (8)$$

Dove, per una piccola massa di carico, Δf_p è il cambio di frequenza causato dal polimero stesso della membrana, c_v è la concentrazione di vapore, k_p è il coefficiente caratteristico del polimero e ρ_p è la densità del polimero usato nella membrana [15].

Questo tipo di sensori che usano polimeri come materiali sensibili possono essere chimicamente modificati per ottenere un alto indice di specificità, poiché la scelta della membrana determina la selettività del sensore.

I sensori SAW lavorano generalmente a frequenze più alte dei QCM, nell'ordine dei GHz contro i le decine di MHz. Questo aspetto risulta un fattore determinante per l'implementazione del sistema di misura, in quanto la misura di una frequenza dell'ordine delle centinaia di MHz risulta sicuramente meno agevole di quella di una frequenza dell'ordine delle decine di MHz.

Un altro problema deriva dal fatto che i sensori SAW hanno una stabilità relativamente corta nel tempo e un'alta sensibilità all'umidità [16].

3.1.5 Sensori PID

I sensori PID (Photoionization detectors) sono dispositivi con alta velocità di risposta e facilmente utilizzabili nella rilevazione di molte sostanze organiche volatili (VOCs) pericolose in quantità di ppm.

In Fig. 3.12 è mostrato un tipico progetto di un sensore PID.

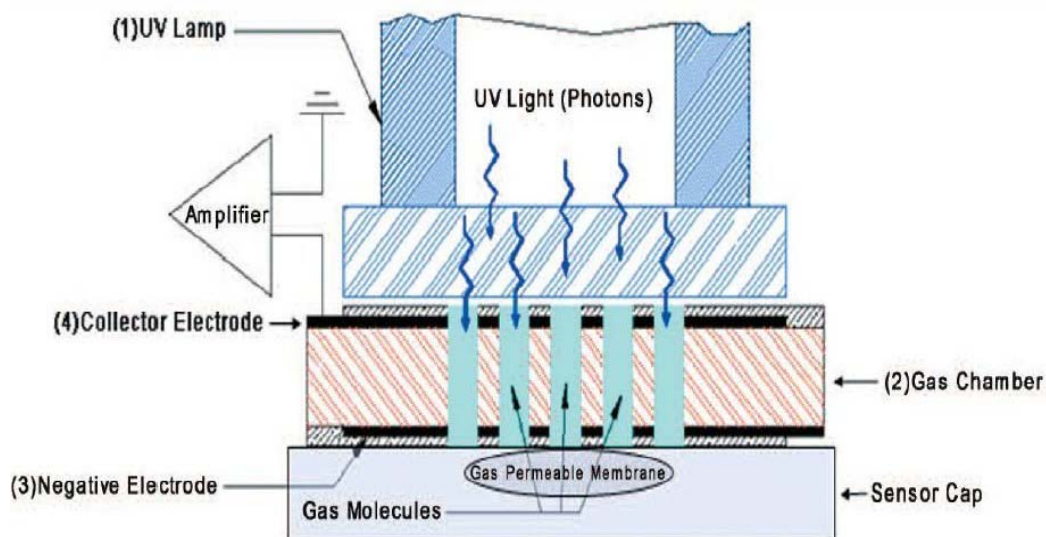


Fig. 3.12

Il primo componente importante è una sorgente di luce ultravioletta (UV Lamp). Questa genera fotoni che hanno una discreta energia misurata in elettron-volt (eVs).

Quando questi attraversano la camera-gas (2) , per il processo di ionizzazione, causano l'espulsione di elettroni dalle molecole odorigene. Dopo la ionizzazione queste assumono una carica positiva.

L'elettrodo caricato negativamente (3) forza le molecole caricate verso l'elettrodo di collettore (4). L'aumento dell'attività di ionizzazione e la corrente prodotta è proporzionale alla concentrazione di gas presente nella camera. Allora, il segnale di output, risultato di questa corrente, può essere associato a una concentrazione di gas espressa in ppm.

L'energia necessaria a rimuovere un elettrone (potenziale di ionizzazione o IP) varia da elemento a elemento, tuttavia si avrà ionizzazione solo per elementi che hanno un potenziale di ionizzazione minore dell'energia di ionizzazione della sorgente ultravioletta.

Possono essere usati diversi tipi di lampada, secondo le necessità di utilizzo. La più comune è una lampada a 10.6 eV. Molti composti hanno un IP minore di 10.6 eV. Il vapore acqueo, la CO₂, l'ossigeno sono esempi di gas con IP più grande di 10.6 eV e non sono rilevati. Questo tipo di sensore a 10.6 eV resta quindi selettivo per molte VOCs senza essere drammaticamente influenzato da cambiamenti ambientali come l'umidità e cambiamenti nei livelli di CO₂ e ossigeno.

Lampade con altre energie sono state usate nei sensori PID ma hanno tutte delle limitazioni. In passato veniva usata una lampada con energia di ionizzazione di 11.7 eV. Questa, anche se capace di rilevare molte VOCs, ha una vita di funzionamento molto breve (qualche mese in lavoro continuo) e richiede una manutenzione continua.

Calibrazione e response factor

Il modo migliore per calibrare un sensore PID per la rilevazione di un composto specifico è usando un gas sintetico come l'isobutilene.

I fattori di risposta che sono una misura della sensibilità di un sensore PID a un particolare gas possono allora mettere in relazione la risposta all'isobutilene a quella del

gas di interesse. L'utente moltiplica la lettura dello strumento (calibrato per l'isobutilene) per il fattore di risposta per avere il valore corretto del composto di interesse.

Con i fattori di risposta un utente può misurare molti composti usando un solo gas per la calibratura.

Bisogna fare attenzione al fatto che un sensore PID può rilevare che qualcosa è presente e può informare l'utente sul fatto che può verificarsi una situazione pericolosa ma sono necessari altri step per identificare correttamente una sostanza e la sua quantità.

Fattori che influiscono nel funzionamento di un PID

Molti sensori PID possono rilevare fino a qualche migliaia di ppm. Il limite inferiore è approssimativamente di 0.1 ppm nelle migliori condizioni.

Condizionamenti esterni come l'umidità e la temperatura possono limitare la rilevazione sotto i livelli di ppm.

Effetto della temperatura

Un effetto ben conosciuto che può manifestarsi nel sensore PID è la difficoltà di accendere la lampada a basse temperature. Questo problema è stato notato soprattutto in unità portatili, specialmente dopo lunghi periodi di inutilizzo.

Come soluzione può essere usata una routine software per fornire periodicamente una tensione atta a condizionare l'accensione della lampada.

La compensazione di temperatura ottenuta tramite questa tecnica diventa un must in operazioni fatte in un range tra 0°C e 40°C.

Umidità e condensa

Anche se il vapore acqueo non viene subito ionizzato da una luce a 10.6 eV, in condizioni di alta umidità relativa non condensata, può produrre una variazione nella quantità di gas rilevata nell'ordine di alcuni ppm.

Con un progetto adeguato questo tipo di effetto può essere ridotto a un ppm o meno.

Un altro problema dovuto alla variazione di umidità è l'effetto "quenching" (smorzante) che può essere descritto come un effetto di filtro della luce uv sul gas di interesse a causa delle molecole d'acqua.

Questo effetto è direttamente proporzionale all'umidità (RH) e riduce il margine di lettura quando il gas di interesse è introdotto nella camera di gas.

I costruttori riportano una riduzione nell'output del 50%. Tuttavia questo effetto può essere ridotto con particolari geometrie del sensore e i livelli di umidità relativa (RH) possono essere portati a meno del 10%.

Possono inoltre depositarsi goccioline d'acqua tra gli elettrodi del sensore e la loro differenza di potenziale causerà una completa deviazione dell'output.

La Fig. 3.13 spiega l'andamento dell'output al diminuire della temperatura e in presenza di alta umidità.

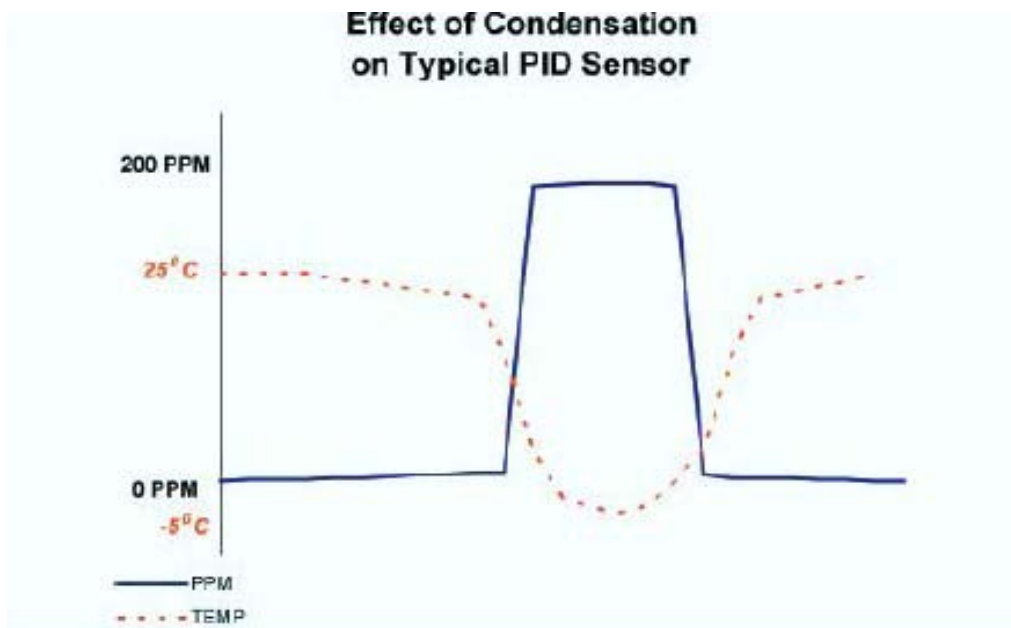


Fig.3.13

La condensa può essere ridotta mantenendo una temperatura nel sensore che sia di pochi gradi superiore a quella ambiente.

Anche quando la temperatura ambiente è inferiore allo zero l'output è stabilmente a zero Fig. 3.14 .

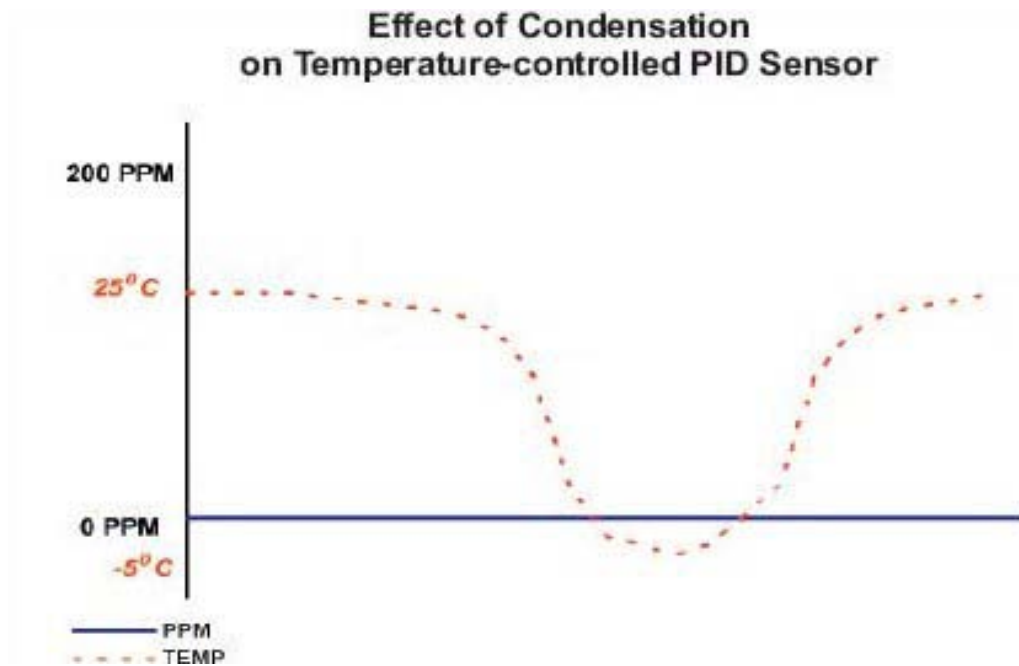


Fig. 3.14

Non linearità

In presenza di alte concentrazioni di VOCs può verificarsi una non linearità nella risposta. Può essere corretta con un algoritmo di linearizzazione. Tuttavia la non linearità, in alcuni sensori PID, può essere pensata come dovuta a un effetto di self-quenching (conosciuto anche come effetto di rollover). Questo può verificarsi quando la concentrazione di VOCs è così alta da bloccare la luce prima che raggiunga tutte le molecole nella camera di gas. E, come risultato, può esserci una diminuzione dell'output del sensore.

Questo effetto può essere ridotto diminuendo il volume interno della cella di ionizzazione. Con un piccolo volume ci sarà uno strato di gas insufficiente a bloccare la luce prima che attraversi interamente la camera.

Riportiamo una lista di composti rilevabili da un sensore PID, Tab.8. [17]

1,4-Dioxane	Cumene
1-Butanol	Cyclohexane
1-Propanol	Cyclohexanone
1,2,3-Trimethylbenzene	Decane
1,2,4-Trimethylbenzene	Diethylamine
1,2-Dibromoethane	Dimethoxymethane
1,2-Dichlorobenzene	Ethyleneglycol
1,3,5-Trimethylbenzene	Ethylacetate
1-Methoxy-2-propanol	Ethylene
Methylacetate	Heptane
Methylacrylate	Hexane
Methylacetoacetate	Iso-amylacetate
Methylbenzoate	Iso-propylamine
Methylmethacrylate	Iso-propylether
2-Butanone	Iso-butanol
2-Pentanone	Iso-butylene
2-Propanol	Iso-octane
2-Methoxyethanol	Iso-phorone
n,n-Dimethylformamide	Meta-xylene
n,n-Dimethylacetamide	Mesityloxide
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	Methyl Isobutyl Ketone
Acetone	Methyltertiarybutylether
Acetophenone	Ortho-xylene
Amylacetate	Octane
Benzene	Para-xylene
Bromomethane	Phosphine
Butadiene	Propylene
Butylacetate	Propylene Oxide
Tetrachloroethylene	Pyridine
Trichloroethylene	Quinoline
Dichloroethane	Tertiarybutylamine
Ethylbenzene	Trisdichloroethene
Ethylacetoacetate	Tetrahydrofuran
Chlorobenzene	Thiophene
	Toluene

Tab. 8.

3.2 L'elaborazione dei segnali e riconoscimento

Elaborazione dei segnali provenienti dai sensori

L'oggetto di questo capitolo è la relazione che intercorre tra la risposta dei sensori e il riconoscimento dell'impronta odorosa. Un numero di circuiti elettronici è implicato nel lavoro di analisi e riconoscimento.

Per prima cosa la risposta dei sensori deve essere misurata e convertita in un segnale elettrico (per esempio una tensione). Questa operazione viene svolta da circuiti di interfaccia.

Il segnale viene poi condizionato, filtrato, pulito per avere delle informazioni soddisfacenti.

Il segnale analogico viene poi campionato, digitalizzato, e memorizzato.

Infine, i campioni vengono analizzati. [18]

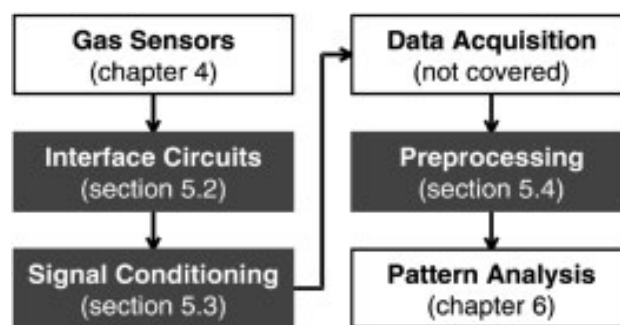


Fig. 3.15

3.2.1 Circuiti di interfaccia

I circuiti di interfaccia costituiscono il primo stadio di uno strumento di misura. Lo scopo di questi circuiti è quello di generare un segnale elettrico che rifletta i cambiamenti che avvengono nei sensori.

I circuiti di interfaccia sono fortemente dipendenti dal tipo di sensori utilizzati e verranno qui brevemente introdotti quelli relativi ai sensori normalmente presenti in un EN e anche nello strumento utilizzato per questo lavoro.

Chemoresistive

In questo tipo di sensori il misurando fa variare la conducibilità (o la resistenza) della membrana sensibile e i circuiti di interfaccia sono quelli utilizzati nelle misure di variazione di resistenza. Vengono implementati solitamente due tipi di circuiti: i partitori di tensione (resistivi) e i ponti Wheatstone (ponti a deflessione resistivi).

Nei partitori di tensione il sensore R_s è in serie con una resistenza di carico R_l e connesso a un riferimento di tensione V_{cc} . La corrente I_s che fluisce tra l'elemento sensibile e la resistenza di carico è:

$$I_s = \frac{V_{cc}}{R_s + R_l} \quad (9)$$

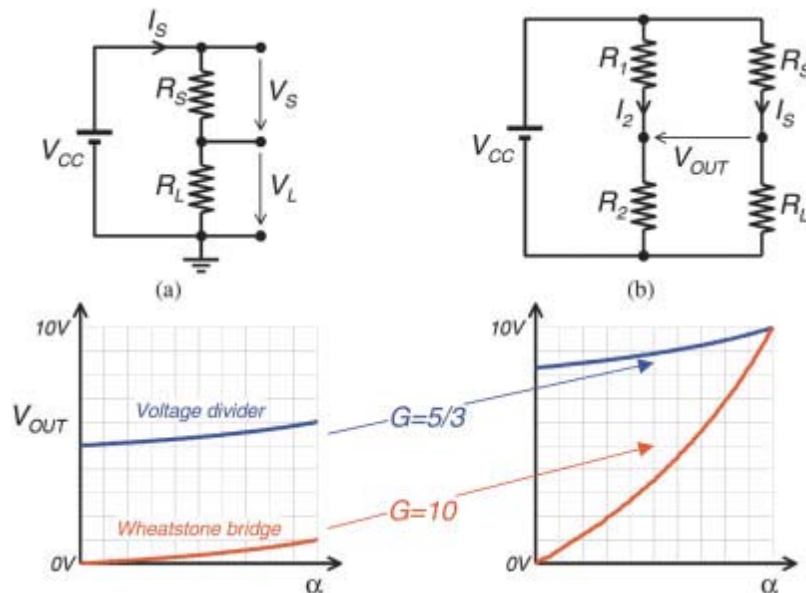


Fig. 3.16: (a) partitore resistivo; (b) ponte a deflessione resistivo Wheatstone; (c) e (d) aumento di sensibilità con uno stadio op-amp.

Cambiamenti nella resistenza del sensore sono poi misurati come cambiamenti di tensione sul sensore (V_s) o sulla resistenza di carico V_l . Facendo riferimento a R_l la tensione di out risultante è:

$$V_l = I_s R_l = \frac{V_{cc}}{R_s + R_l} R_l \quad (10)$$

Il valore di R_l deve essere scelto in modo da massimizzare la sensibilità S del circuito:

$$S = \frac{dV_I}{dR_s} = V_{CC} \frac{-R_l}{(R_s + R_l)^2} \quad (11)$$

Ricercando il valore massimo troviamo che il valore ottimo si ha per $R_l = R_s$, valore di resistenza del sensore sul punto di lavoro.

Questa configurazione circuitale costringe a misurare la tensione V_s con una risoluzione molto elevata, per essere in grado di rilevare un cambiamento nel valore δR_s ($\delta R_s = R_s - R_0$ con R_0 valore di resistenza presentato dal sensore quando la grandezza incognita assume un dato valore di riferimento). Risultà perciò appropriato solo per misurare grandi cambiamenti di resistenza come è tipico nei sensori MOS ma i chemoresistors hanno variazioni di un ordine di grandezza in meno e richiedono l'uso di ponti Wheatstone.

È più conveniente dunque utilizzare un altro partitore formato da resistenze non sensibili al misurando e scelte in modo da fornire in uscita proprio la tensione V_0 che è il valore di out del circuito in corrispondenza al valore di riferimento R_0 ; per mezzo di un amplificatore operazionale sarà poi possibile rilevare solamente la differenza tra queste due tensioni.

SENSORI A EFFETTO CAMPO (field-effect gas sensor)

Nei sensori di gas metal-insulator-semiconductor-field-effect possono essere usate due configurazioni, capacitivi (MISCAP) e transistori (MISFET); questi forniscono informazioni simili, la differenza è nei circuiti di misura usati.

Nel caso dei MISCAP, i cambiamenti nella curva tensione-capacità possono essere misurati con una piccola tensione alternata (1 MHz) sovrapposta a una tensione continua. I cambiamenti nella curva $I_D - V_G$ nel caso dei MISFET possono essere invece misurati con l'impiego di un circuito a tensione o corrente costante. [19]

Nella figura seguente viene mostrato un sistema convenzionale a due terminali per un MISFET n-channel con una configurazione gate-drain comune e il relativo circuito a corrente costante di interfaccia.

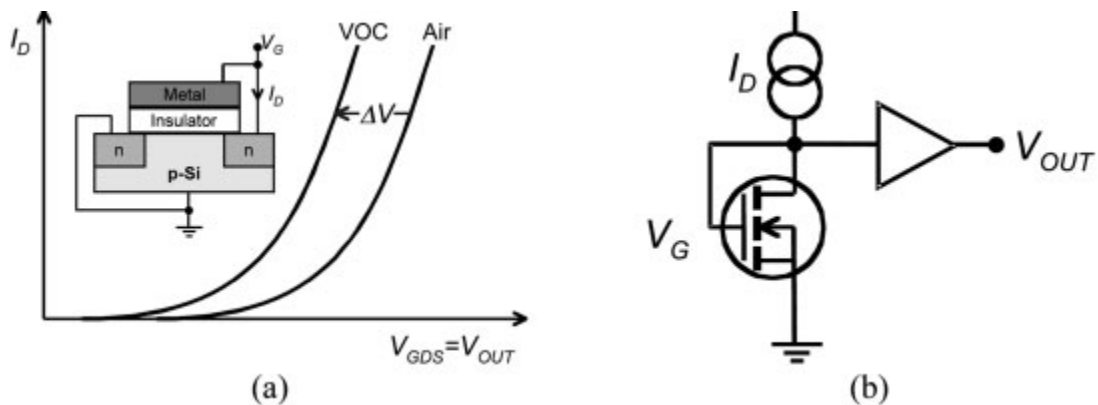


Fig. 3.17: Sensore MISFET: (a) configurazione a due terminali e (b) possibile interfaccia a corrente costante.

Lo scostamento nella curva $V_{GDS} - I_D$ durante l'esposizione a composti organici volatili è dato dal cambiamento della tensione di soglia, valore che dipende dalla carica, dalle condizioni sulla superficie e dallo scostamento nella condizione di lavoro.

Una sorgente di corrente inietta una corrente costante in drain e la tensione V_{GDS} risultante viene bufferizzata e campionata in modo da creare un segnale a tempo ritardato. I sensori a effetto campo operano a una temperatura elevata (100-200 °C con substrato al Si, 700 °C per substrato SiC) e, come i metal-oxide chemoresistor, richiedono un circuito di controllo per la temperatura.

CONTROLLO DI TEMPERATURA

Il funzionamento dei sensori a metal-oxide avviene tipicamente in modo isothermico, nel quale la temperatura del sensore è mantenuta costante durante l'esposizione all'odore.

Se il sensore opera normalmente a bassa temperatura, per eliminare l'eccesso di contaminanti organici dalla superficie, è necessario portarlo ad una alta temperatura.

Il modo più semplice e comune per mantenere la temperatura costante consiste nell'applicare una tensione costante ai terminali di una resistenza di riscaldamento (resistive heater) R_H , come mostrato in figura Fig.3.18 (a). La resistenza R_H è funzione della temperatura T : $R_H = R_0(1+\alpha T)$, con R_0 valore a riposo di resistenza R_H e α è il coefficiente di temperatura. Per α positivi la resistenza R_H aumenta con la temperatura.

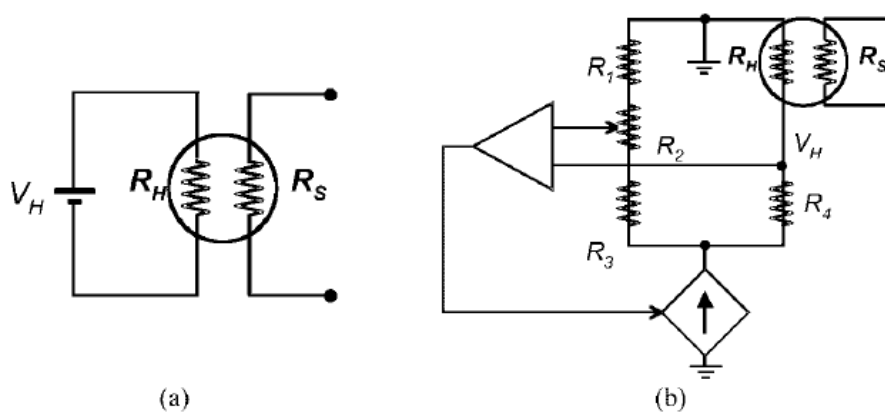


Fig.3.18 (a) tensione costante di riscaldamento, (b) circuito con resistenza di riscaldamento

La stabilità di temperatura è realizzata usando un materiale riscaldatore con un coefficiente di temperatura positivo in modo che l'effetto termoresistivo funzioni come feedback negativo. Questo sistema è utilizzabile quando la stabilità di temperatura non è critica. [20]

Controllando la resistenza R_H piuttosto che la tensione di heater si può aumentare la stabilità. [21]

In operazioni a resistenza costante il sensore "riscaldatore" è inserito in un ponte di Wheatstone e confrontato con il riferimento di un potenziometro che determina un set-point di resistenza, come mostrato in Fig.3.18 (b).

Deviazioni di resistenza dal suo set-point si presentano sul ponte come una tensione differenziale, la quale ci permette di controllare una sorgente di tensione o di corrente.

Un'alternativa è quella di creare un sistema embeded, un sensore di temperatura interno al substrato o usare il riscaldatore come un sensore di temperatura [22]. Questo metodo richiede tuttavia coefficienti termoresistivi elevati che non sono caratteristici dei metal-oxide sensors più comuni e quindi un costo aggiuntivo.

La temperatura della superficie del sensore può anche essere misurata con un termometro a infrarossi, ma questa tecnica è risultata essere poco accurata. [23]

3.2.2 Condizionamento del segnale

I segnali elettrici provenienti dai sensori e dai circuiti di interfaccia non sono adeguati ad essere direttamente convertiti in forma numerica e quindi trattabili da un calcolatore e

devono essere processati dallo stadio circuitale di condizionamento. I quattro steps di base sono: la bufferizzazione (buffering), l'amplificazione, il filtraggio e una serie di funzioni come la compensazione, la linearizzazione, etc.

I dispositivi di condizionamento del segnale hanno il compito di trasformare il segnale elettrico fornito da una generica sorgente in un segnale di tensione, di caratteristiche adatte ad essere trattato all'interno del sistema di misura. Si può fare riferimento ad uno schema in cui un generatore equivalente di tensione o di corrente rappresenta la sorgente di segnale, vista dall'ingresso del sistema di misura; nel caso in cui si misuri una grandezza non elettrica, tale generatore può rappresentare l'uscita di un sensore.

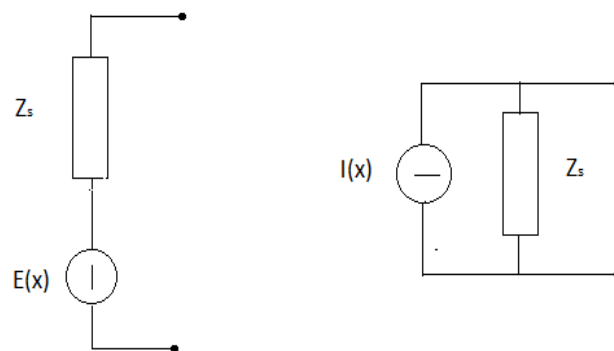


Fig.3.19 : generatori equivalenti di tensione o di corrente come modelli della sorgente di segnale elettrico.

Le condizioni in cui deve operare un elemento di condizionamento del segnale sono dunque:

- generatore di segnale di caratteristiche date; l'ampiezza del segnale e l'impedenza di uscita della sorgente di segnale non sono considerabili parametri di progetto;
- carico di caratteristiche date, spesso con vincoli all'andamento del segnale di uscita, dipendenti dalle specifiche proprie del dispositivo che, nella catena di misura, segue il condizionamento;
- possibile presenza di una componente di rumore sovrapposta al segnale utile.

Le funzioni minime richieste sono invece:

- adattamento del livello del segnale ai limiti imposti in uscita: ciò può richiedere sia una attenuazione sia una amplificazione del segnale;

- minimizzazione dell'effetto di carico prodotto sul generatore di segnale: questo si traduce nel realizzare un circuito con un opportuno valore d'impedenza di ingresso;
- realizzazione di una impedenza di uscita adatta;
- ottimizzazione del rapporto segnale/rumore.

AMPLIFICATORE OPERAZIONALE

Il componente base di un circuito di elaborazione analogica, almeno per frequenze non superiori a qualche decina di kHz, è l'amplificatore operazionale (op-amp), normalmente rappresentato come in Fig 3.20

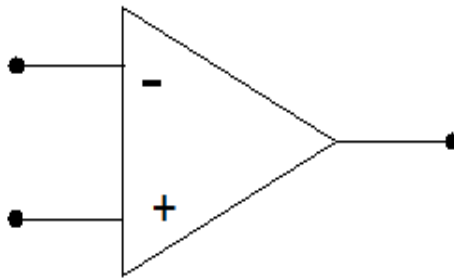


Fig.3.20 : simbolo grafico di un amplificatore operazionale.

Questo dispositivo presenta generalmente una sola uscita, mentre sono sempre presenti due ingressi, detti rispettivamente ingresso invertente (-) e ingresso non invertente (+). [24]

Dare una descrizione dettagliata del funzionamento di un op-amp esula dallo scopo di questo capitolo, daremo comunque delle brevi spiegazioni che potranno essere utili nella comprensione dei successivi paragrafi.

Un op-amp è essenzialmente un amplificatore di guadagno che genera una tensione di out $V_o = G_{ol}V_d$ proporzionale alla differenza V_d tra l'ingresso non invertente e l'ingresso invertente. La potenza necessaria ad eseguire l'amplificazione ($G_{ol} \approx 10^4 - 10^6$) è fornita dalla tensione di alimentazione ($\pm V_s$) e, tuttavia, la tensione di out è limitata tra $-V_s < V_o < +V_s$. È conveniente fare riferimento ad un op-amp ideale, intendendo tale un dispositivo, funzionante in modo lineare, che presenta:

- amplificazione infinita (dell'ordine di 10^5 e più);
- impedenza di ingresso infinita (dell'ordine di 10^8);

- impedenza di out nulla (in pratica dell'ordine di qualche Ohm).

Da queste si possono dedurre altre due importanti proprietà:

- corrente assorbita dai due ingressi nulla, poiché l'impedenza di ingresso è infinita (RULE 2);
- tensione all'ingresso invertente coincidente con quella all'ingresso non invertente, perchè la tensione di out ha valore finito a l'amplificazione si è supposta infinita (RULE 1).

Vengono mostrate di seguito alcune delle configurazioni a retroazione che impiegano op-amp più comuni.

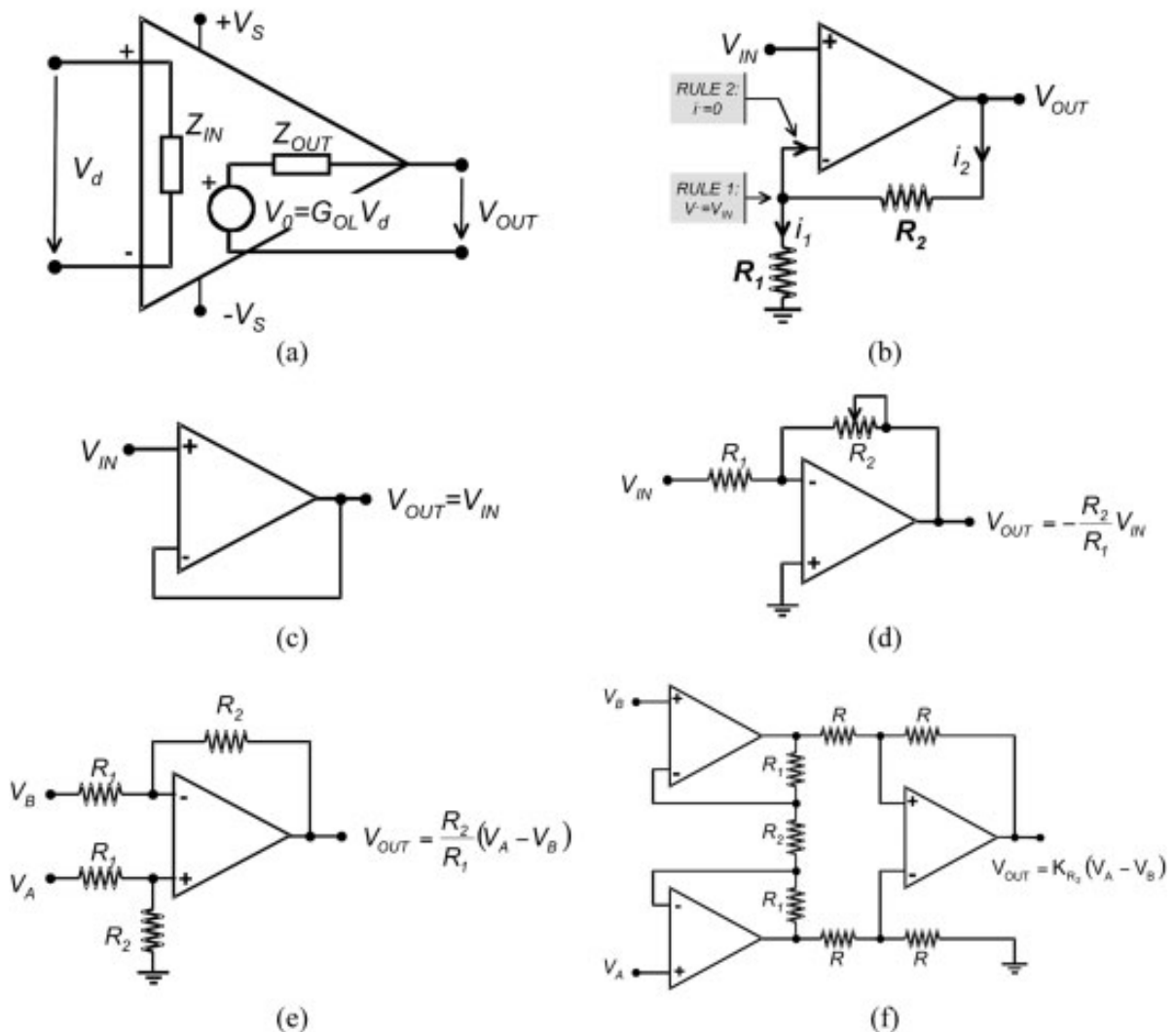


Fig.3.21: (a) op-amp modello, analisi circuiti a retroazione: (b) non invertente, (c) buffer, (d) invertente, (e) amplificatore differenziale, (f) instrumentation amplifier.

BUFFERING

La prima e più semplice applicazione di un op-amp è il buffer. Si possono realizzare amplificatori con guadagno di tensione unitario che, sfruttando la proprietà di alta impedenza di ingresso e bassa impedenza di uscita di un operazionale, permettono di evitare un carico eccessivo sulla sorgente di segnale e, se necessario, realizzano un adattamento di impedenza verso l'uscita.

AMPLIFICAZIONE

Una amplificazione è tipicamente necessaria per portare il segnale proveniente dai circuiti di interfaccia a un livello utile per il range dinamico di un successivo convertitore analogico-digitale.

Possiamo classificare i circuiti di amplificazione in single-ended o in differenziali.

Un segnale single-ended V_{IN} , come quello per esempio proveniente da un partitore di tensione, può essere amplificato con un amplificatore non invertente descritto in Fig.3.21 (b) oppure con un'altra topologia circuitale.

Nel caso di circuiti di interfaccia con ponti a deflessione, Wheatstone, si può usare una configurazione differenziale come in Fig.3.21(e). Questa configurazione presenta però degli inconvenienti: l'impedenza di input viene ridotta dalla presenza in serie di R_1 , inoltre, una volta stabilito il rapporto R_1/R_2 , che determina il guadagno dell'amplificatore, interessa verificare l'uguaglianza tra coppie (matching) di resistenze $R_{A1} = R_{B1}$ e $R_{A2} = R_{B2}$ per avere una buona reiezione di modo comune.

Per questi problemi viene molte volte utilizzato un *instrumentation amplifier* come stadio differenziale. In Fig.3.21(f) è mostrato uno schema classico dove i due amplificatori di ingresso svolgono principalmente la funzione di separatori e quello di uscita garantisce di ottenere una tensione di out proporzionale alla differenza delle tensioni di ingresso.

Amplificatori di questo tipo si trovano in commercio già integrati in un chip e con la possibilità di avere un guadagno programmabile variando R_2 .

FILTRAGGIO

Filtri analogici sono usati per rimuovere componenti a frequenza non voluta dai segnali provenienti dai sensori.

Possiamo dividere i filtri in quattro classi: low-pass, high-pass, band-pass e band-reject.

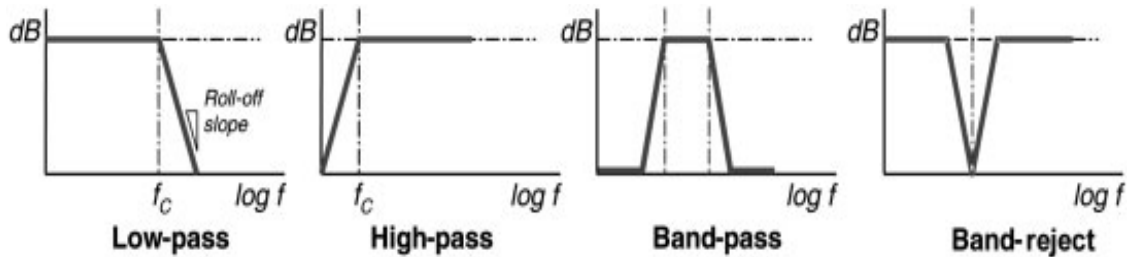


Fig.3.22 : risposta in frequenza di filtri analogici.

Si possono implementare questi filtri usando circuiti attivi o passivi. Filtri passivi consistono in resistori, condensatori e induttori, i filtri attivi includono anche componenti attivi come gli op-amp.

I filtri attivi richiedono una alimentazione e sono limitati dalla banda passante dei componenti attivi. I filtri passivi hanno il vantaggio di essere low-noise.

Nella figura seguente presentiamo un esempio di filtro passa basso (low-pass) implementato sia con componenti passivi e sia con attivi.

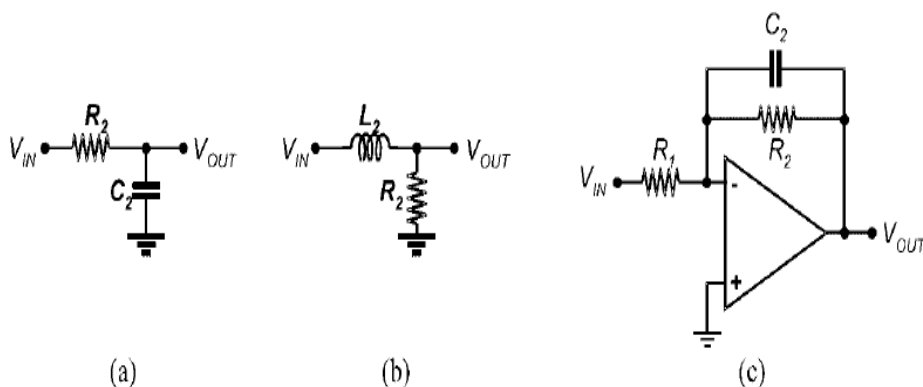


Fig.3.23 : filtro low-pass del primo ordine, (a,b) passivo e (c) attivo.

COMPENSAZIONE

Il funzionamento di un generico sensore può essere espresso mediante la relazione funzionale $y = f(x)$, dove x è la sollecitazione esterna di ingresso e y la grandezza di uscita, che si supponrà di tipo elettrico. Una delle funzioni dei circuiti di condizionamento può essere appunto quella di linearizzare tale legame.

Scopo principale dell'uso di un sensore è di risalire ad una valutazione della grandezza x dalla conoscenza della grandezza y . Dal punto di vista matematico questo richiede di realizzare la funzione inversa $f^{-1}(y)$. Tuttavia, la funzione f non è sempre esprimibile in forma analitica e, anche quando lo è, la sua inversa può non essere facilmente realizzabile mediante circuiti elettronici.

Nei sensori reali spesso il legame tra x e y non è lineare e, in alcune applicazioni, non è possibile considerarlo tale neanche in prima approssimazione.

Alcune strutture circuitali consentono di compensare gli scostamenti di linearità, di zero e di sensibilità della curva di taratura di un sensore. Si usa talvolta il termine di “messa a punto” intendendo l'insieme di operazioni che devono essere eseguite affinché il diagramma di taratura di un sistema soddisfi determinati requisiti.

Introduciamo alcuni circuiti di interfaccia per chemoresistor che possono essere usati per ottenere delle relazioni resistenza-tensione lineari.

LINEARIZZAZIONE NELLE MISURE DI RESISTENZA

I partitori di tensione hanno una funzione di trasferimento resistenza-tensione non lineare, di conseguenza la sensibilità del circuito non è costante sull'intero range dinamico del sensore.

La relazione resistenza-tensione può tuttavia essere linearizzata pilotando l'elemento sensibile a un valore di tensione o corrente costante. In Fig.3.24 viene mostrato un circuito di misura a tensione costante che impiega una massa virtuale (virtual ground) al morsetto invertente di un op-amp in modo da fornire una tensione costante V_{cc} sulla resistenza R_s . [25]

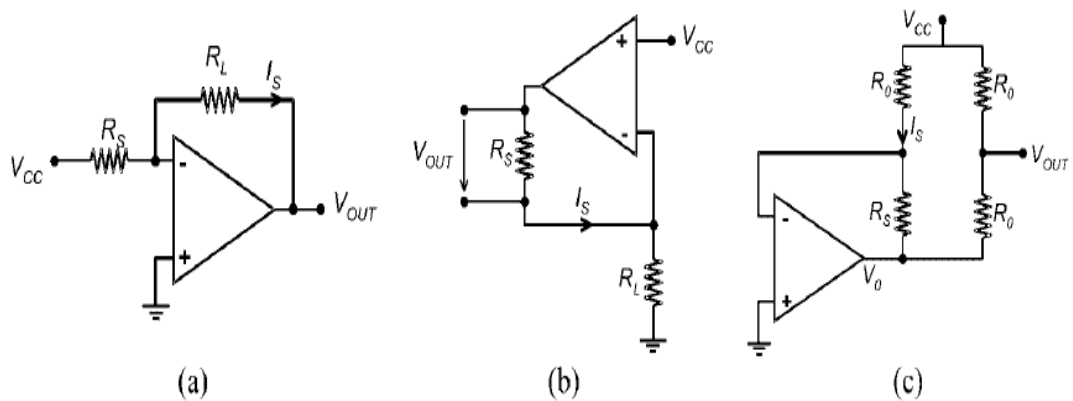


Fig.3.24 : linearizzazione di un partitore di tensione attraverso una tensione costante (a) oppure una corrente costante (b). Linearizzazione di un ponte a deflessione con un blocco a corrente costante (c).

Un feedback negativo attraverso una resistenza di carico genera un output che cambia linearmente con la conduttanza G_s del sensore (inverso della resistenza R_s del sensore):

$$V_{out} = -I_s R_L = -\frac{V_{cc}}{R_s} R_L = -V_{cc} R_L G_s \quad (12)$$

La resistenza R_L può essere scelta in modo da ottenere diversi guadagni di amplificazione. In Fig.3.24(b) viene mostrata la configurazione a corrente costante. La corrente I_s attraverso il sensore è totalmente determinata dalla resistenza di carico dato che la tensione al morsetto invertente dell'op-amp è costante e pari a V_{cc} [26]. La tensione differenziale sul sensore è linearmente proporzionale alla resistenza del sensore:

$$V_{out} = R_s I_s = R_s \frac{V_{cc}}{R_L} \quad (13)$$

Una architettura circuitale simile può essere usata per fornire una relazione resistenza-tensione lineare nei ponti a deflessione Wheatstone, come mostrato in Fig.3.24 (c).

L'op-amp applica una massa virtuale a metà del braccio del sensore generando una corrente costante attraverso lo stesso:

$$I_s = \frac{V_{cc}}{R_0} \quad (14)$$

La tensione all'uscita dell'op-amp è poi proporzionale alla resistenza del sensore:

$$V_o = -R_s I_s - R_s \frac{V_{CC}}{R_o} \quad (15)$$

E l'uscita del circuito diventa:

$$V_{out} = \frac{1}{2} V_{CC} \left(1 - \frac{R_s}{R_o}\right) = \frac{1}{2} V_{CC} \left(1 - \frac{R_o(1-\alpha)}{R_o}\right) = \frac{1}{2} V_{CC} \alpha \quad (16)$$

FUNZIONI MISCELLANEE

Usando circuiti analogici è possibile creare una mescolanza di funzioni di compensazione. In Fig.3.25(a) è mostrato un amplificatore logaritmico che può essere usato per compensare la relazione concentrazione-resistenza R proporzionale a $[C]^\beta$ dei chemoresistor metal-oxide [27] e dare in out una tensione proporzionale alla concentrazione logaritmica $\log[C]$ del componente.

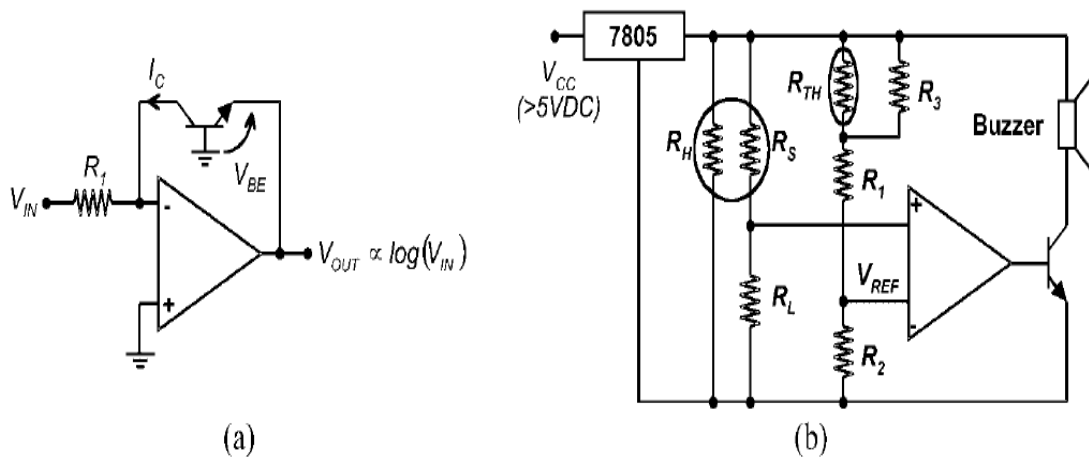


Fig.3.25 :funzioni speciali: (a) amplificatore logaritmico e (b) compensazione di temperatura.

La relazione V_{BE} proporzionale a $\log(I_C)$ può essere usata per trovare la funzione di trasferimento logaritmica. Questo circuito, tuttavia, richiede una compensazione aggiuntiva per le oscillazioni e la temperatura ambiente. [28]

In Fig.3.25(b) è illustrato un circuito usato commercialmente negli allarmi di gas per compensare la temperatura [29]. Il circuito include un termistore R_{TH} (resistore temperatura dipendente) che adatta il riferimento di allarme V_{REF} secondo la temperatura

ambiente. Lo schema usa un regolatore di tensione (7805) per dare una tensione di alimentazione stabile (5 v DC) al riscaldatore e al partitore di tensione. In fine l'uscita del comparatore è current-booster con un transistor *npn* in modo da pilotare un allarme.

3.2.3 SIGNAL PREPROCESSING

Dopo un opportuno stadio di condizionamento, i segnali dell'array di sensori sono digitalizzati e poi processati realtime o memorizzati per una analisi successiva.

In letteratura si possono trovare tutti i sistemi utili all'acquisizione dei dati : sample/hold, anti-aliasing, e convertitori analogico-digitali. [30]

È importante ricordare che il modo per evitare effetti di aliasing è campionare il segnale a una frequenza almeno doppia della frequenza massima della risposta dei sensori: $f \geq 2B$.

Questo è conosciuto come teorema di Nyquist.

L'obiettivo del signal preprocessing è quello di estrarre informazione utile dalle risposte dei sensori e preparare i dati alla successiva fase di pattern analysis multivariata.

Anche se il signal preprocessing è in qualche modo dipendente dal tipo di sensori utilizzati, si possono indicare tre tipologie generali: manipolazione della baseline, la compressione, e la normalizzazione.

La scelta delle operazioni da svolgere può influenzare la performance dei blocchi successivi di analisi.

MANIPOLAZIONE DELLA BASELINE

La prima fase consiste nel manipolare la risposta dei sensori rispetto alla loro baseline (per esempio rispetto alla risposta data da un componente di riferimento) con lo scopo di ridurre di scala, contrastare gli aumenti, migliorare la compensazione.

Considerando la risposta dinamica del sensore $X_s(t)$ in Fig.3.26(a) si possono implementare tre tecniche [31]:

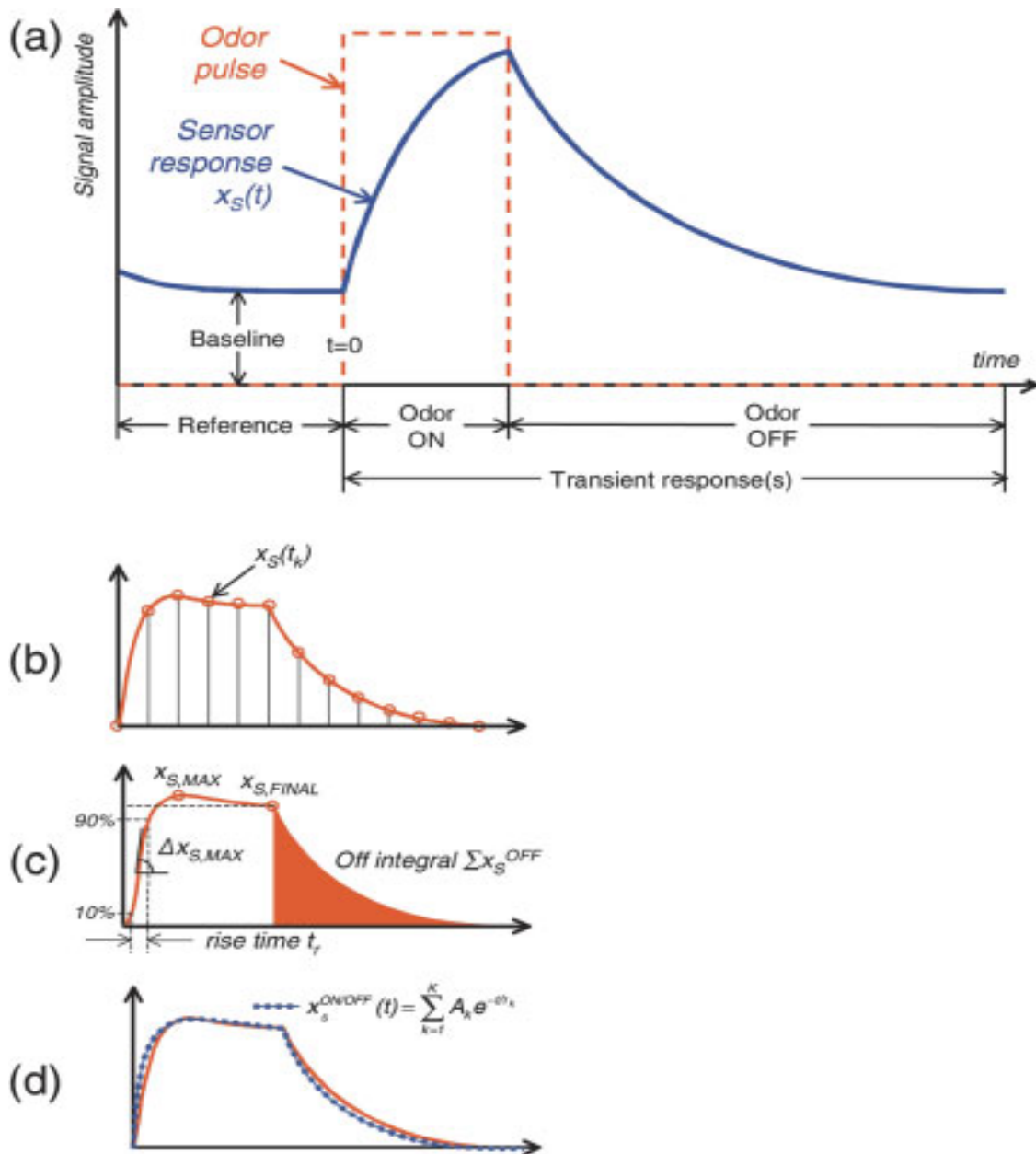


Fig.3.26: (a) risposta transitoria di un sensore di gas a un impulso di odore. Analisi del transitorio: (b) sub-sampling, (c) estrazione del parametro, (d) system-identification.

- differenziale: la baseline $X_s(0)$ è sottratta dalla risposta del sensore. Come risultato ogni deriva δ_A o rumore additivo che può essere presente nel segnale viene rimosso dalla risposta preprocessata $Y_s(t)$:

$$Y_s(t) = (X_s(t) + \delta_A) - (X_s(0) + \delta_A) = X_s(t) - X_s(0) \quad (17)$$

- relativa: la risposta del sensore viene divisa dalla baseline. Misure relative eliminano l'effetto di derive moltiplicative δ_m e danno risposte adimensionali $Y_s(t)$:

$$Y_s(t) = \frac{X_s(t)(1 + \delta_m)}{X_s(o)(1 + \delta_m)} = \frac{X_s(t)}{X_s(0)} \quad (18)$$

- frazionaria: la baseline è sottratta e poi divisa dalla risposta del sensore. Misure frazionarie non sono solo adimensionali ma anche normalizzate dato che la risposta risultante $Y_s(t)$ è

$$Y_s(t) = \frac{X_s(t) - X_s(0)}{X_s(0)} \quad (19)$$

La scelta della tecnica con cui manipolare la baseline e il parametro $X_s(t)$ di risposta (per esempio la resistenza, la conduttanza, la frequenza) dipende molto dalla tecnologia del sensore e dalla particolare applicazione, tuttavia si possono usare delle linee guida che troviamo in letteratura. Gardner et al. [37,38] hanno mostrato che un cambiamento frazionario in conduttanza $Y_s(t) = (G_s(t) - G_s(0)) / G_s(0)$ fornisce la migliore performance nella pattern-recognition per chemoresistors MOS *n-type*, compensando le non-linearità nella dipendenza dalla concentrazione. [32]

Nel caso di chemoresistors a polimeri conduttivi, è comunemente usata la tecnica frazionaria sia nei prototipi che in strumenti commerciali [33].

Negli oscillatori piezoelettrici, dove il parametro monitorato nella risposta $X_s(t)$ è la frequenza, è solitamente implementata la tecnica differenziale rispetto a un componente di riferimento. Anche con sensori MOSFET, in cui la risposta $X_s(t)$ è uno spostamento della curva $I(V)$, si usa la tecnica differenziale.

In letteratura troviamo diverse varianti di queste tre tecniche con procedure adeguate a ottimizzare la manipolazione della baseline in specifiche applicazioni. [34]

COMPRESSIONE

La seconda fase del preprocessing consiste nella compressione della risposta dell'array di sensori in modo da ottenere alcuni descrittori e formare un vettore di features. In molti casi questo consiste nell'estrarre un singolo parametro (per esempio in steady-state, o nella massima risposta) da ogni sensore, disgregando la risposta transitoria iniziale che può essere contaminata dalla fluido-dinamica della distribuzione dell'odore nel sistema.

L'analisi al transitorio può aumentare significativamente le performance di un array di sensori di gas:

- Aumento di selettività: la risposta dinamica a un'esposizione all'odore porta una ricchezza di informazioni sulla discriminazione di odore che non può essere sempre catturata da un singolo parametro. In molte situazioni i parametri transitori hanno mostrato una ripetibilità migliore rispetto ai descrittori statici. [35]
- Tempo di acquisizione ridotto: la durata del ciclo di acquisizione può essere significativamente ridotto se i transitori iniziali del sensore contengono un numero sufficiente di informazioni discriminative, discriminando i tempi di acquisizione eccessivamente lunghi necessari a raggiungere lo steady-state.
- Come conseguenza i sensori richiedono minor tempo per tornare alla loro baseline, un processo questo che può essere particolarmente lento quando sono presenti alte concentrazioni di odore.
- Aumento vita dei sensori: riducendo la durata degli impulsi di odore e, minimizzando l'irreversibile quantità di molecole che si fissa, la durata di vita utile del sensore può aumentare.

I metodi di compressione del transitorio possono essere raggruppati in tre classi:

- Metodi sub-sampling: come mostrato in Fig.3.26(b) , questi metodi utilizzano informazioni dinamiche campionando la risposta del sensore al transitorio (e/o le sue derivate) in istanti diversi durante l'esposizione all'odore e/o nella fase di recovery.

- Metodi di estrazione dei parametri: questi metodi comprimono la risposta al transitorio usando un numero di descrittori, come il rise-time, risposta massima/minima e pendenza.
 - Metodi di identificazione del sistema: questi metodi fissano un modello teorico ai transitori sperimentali e usano i parametri del modello come tratti caratteristici.
- [34]

Nell'usare informazioni provenienti dai transitori bisogna tener conto del fatto che ci sarà un gran numero di parametri dinamici che, per evitare di avere in una fase di pattern recognition un sovradattamento di dati, richiederanno un numero di esempi di allenamento (training) che crescerà esponenzialmente.

In modo alternativo si possono usare tecniche di resampling o di regolarizzazione (per esempio weight decay) per controllare la complessità del modello.

NORMALIZZAZIONE

La normalizzazione costituisce la fase finale del preprocessing digitale prima dell'analisi multivariata.

Le tecniche di normalizzazione possono essere raggruppate in due classi: metodi locali e metodi globali.

I metodi locali operano sull'array di sensori in ogni passata individuale ("sniff") del naso in modo da compensare le variazioni tra campioni successivi causate dalla deriva del sensore e dalla concentrazione di composto.

I metodi globali operano su un intero insieme di campioni per ogni singolo sensore e sono generalmente implementati in modo da compensare le differenze nello scaling del sensore.

Il metodo locale più utilizzato è la normalizzazione vettoriale, nella quale, il vettore di features di ogni "sniff" viene diviso per la sua norma (funzione che assegna ad ogni vettore dello spazio vettoriale tranne lo zero una lunghezza positiva) e forzato a stare in una ipersfera di raggio unitario, Fig.3.27 (d),(e).

La normalizzazione vettoriale può essere applicata in situazioni in cui ogni odore ha un'unica concentrazione ma l'analisi deve tener conto della qualità dell'odore più che della sua intensità (direzione del vettore di risposte contro il suo modulo).

Come metodi globali si usano, in un EN, principalmente due procedure:

- Autoscaling del sensore, nella quale la distribuzione di valori di ogni sensore nell'intero database deve avere media nulla e deviazione standard unitaria.
- Normalizzazione del sensore, nella quale il range di valori per ciascun sensore è fissato all'insieme $[0,1]$. Questo viene fatto sottraendo alla risposta X del sensore S al K -esimo esempio nel database il minimo valore (presente nel database) e dividendo per l'intero range di valori del sensore.

I metodi globali vengono usati per assicurare che le informazioni dei sensori siano comparabili, prevenendo che le seguenti procedure di pattern-recognition siano falsate da valori dei sensori arbitrariamente grandi.

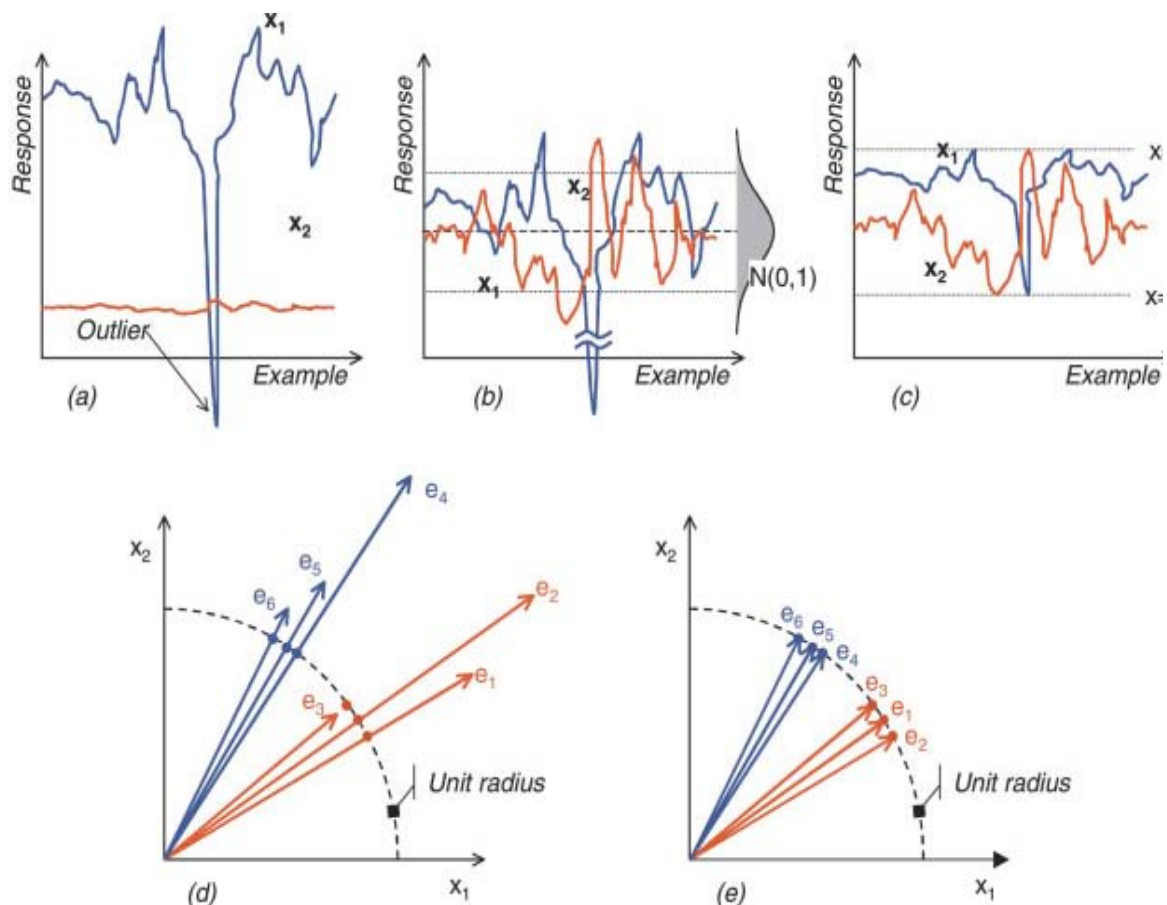


Fig.3.27 : procedure di normalizzazione: (a,d) raw data, (b) autoscaling sensore, (c) normalizzazione del sensore ed (e) normalizzazione del vettore.

Entrambe le tecniche possono aumentare il rumore.

3.2.4 RUMORE

Il rumore è un effetto indesiderato che oscura l'analisi di un determinato segnale. Può presentarsi in ogni stadio del processo di misura, propagarsi ed essere amplificato nel percorso del segnale.

Sorgenti di rumore possono essere inerenti la fisica dei sensori e dei componenti elettronici e non essere riducibili; possono però anche essere originate durante il processo come il rumore di quantizzazione e di trasmissione.

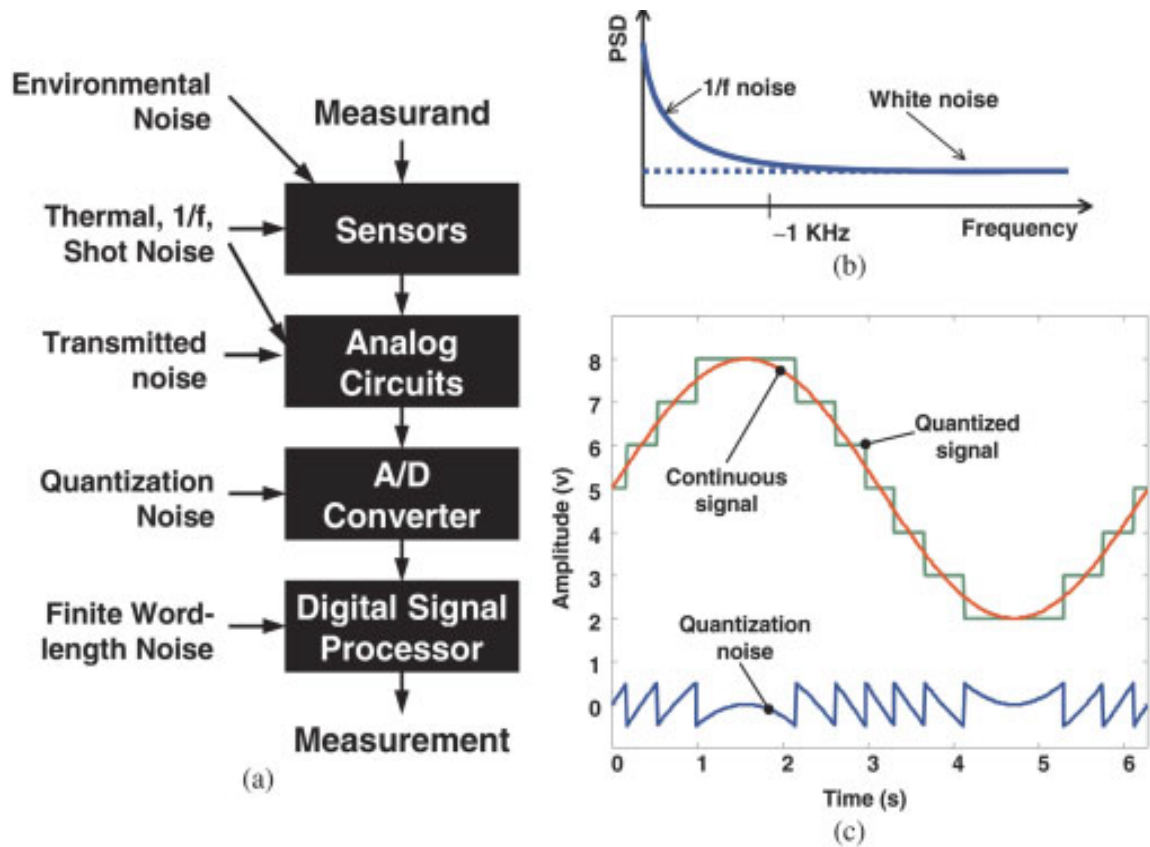


Fig.3.28 : sorgenti di rumore, (a) densità di potenza spettrale, (b) rumore di quantizzazione nella conversione A/D

3.3 Pattern Analysis

In questo capitolo verranno trattate le tecniche di pattern analysis, i metodi di riconoscimento e gli algoritmi di riconoscimento che vengono applicati nell'utilizzo di un naso elettronico.

Il sistema di elaborazione provvede dapprima al trattamento e alla preparazione dei segnali forniti dai sensori (signal processing), e successivamente al riconoscimento di un modello. In particolare l'elaborazione dei segnali può essere suddivisa in quattro stadi: pretrattamento delle risposte dinamiche (correzione della deriva delle risposte dei sensori e compressione degli stati non stazionari non utili per l'analisi dei dati), estrazione delle caratteristiche (feature extraction), classificazione e decisione finale.

L'estrazione delle caratteristiche ha principalmente due scopi: ridurre la dimensionalità dello spazio delle misure (proporzionale al numero di sensori della matrice) ed individuare le informazioni rilevanti al fine della classificazione. Una volta effettuata l'estrazione delle caratteristiche si possono usare delle tecniche per la riduzione dello spazio dimensionale delle features. Ad esempio si può usare la PCA (Principal Component Analysis), che calcola le cosiddette componenti principali, ossia le proiezioni delle risposte dei sensori lungo le direzioni di massima variazione delle stesse, e permette di visualizzare i risultati in un grafico (bidimensionale, nel caso in cui si considerino le prime due componenti principali).

Quando si effettua una misura con il naso elettronico ogni sensore fornisce una risposta legata alla variazione di una grandezza fisica che caratterizza il sensore stesso (ad es. conducibilità, frequenza di risonanza). Ogni misura può dunque essere rappresentata come un punto nello spazio n-dimensionale, dove n è il numero di sensori nell'insieme (array). L'ipotesi sulla quale si basano i diversi sistemi di classificazione e di riconoscimento è che la distanza fra i punti in questo spazio sia inversamente proporzionale al grado di somiglianza fra i campioni relativi a tali punti.

I punti appartenenti ad una stessa classe di odore si raggrupperanno quindi in una regione limitata dello spazio n-dimensionale delle misure, lontano dai punti corrispondenti ad una diversa classe osmogenica.

L'analisi statistica multivariata è la scienza che permette di discriminare e separare fra loro le diverse classi osmogeniche (raggruppamento o clustering), in particolare l'analisi delle componenti principali (PCA) è la tecnica più usata di questo tipo.

Al giorno d'oggi è disponibile un gran numero di pattern recognition techniques (PARC) e per scegliere l'algoritmo PARC appropriato è importante capire la natura dei dati che devono essere trattati.

Il problema dell'analisi dei dati forniti da un EN si traduce nel determinare le relazioni tra un insieme di variabili indipendenti (gli output di un array di n sensori) e un altro insieme di variabili dipendenti (le classi di odori e le concentrazioni dei componenti), usando per esempio un'analisi multivariata. [36]

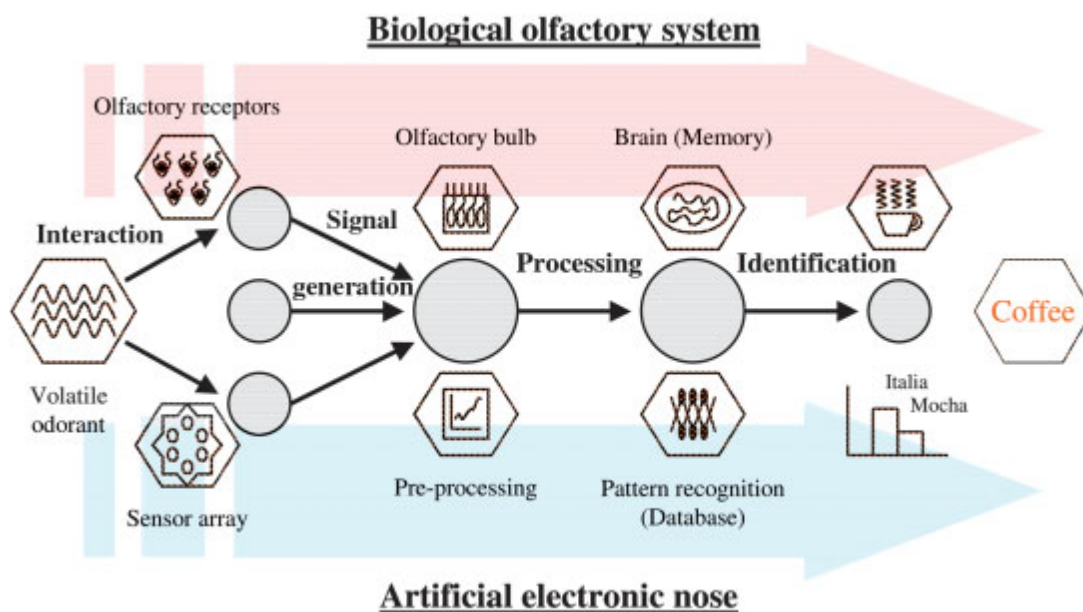


Fig.3.29: analogie tra naso biologico ed artificiale

Natura dei dati di un array di sensori

Consideriamo ora un array di n sensori discreti, come illustrato in figura 3.30, in cui ogni sensore i produce un segnale di output tempo-dipendente $X_{ij}(t)$ in risposta a un odore j . Il segnale elettrico del sensore dipende da diversi fattori fisici (la pressione ambientale, il

flusso di odore attorno al sensore, la temperatura, l'umidità), ma ci aspettiamo che a uno stimolo costante in ingresso il sensore fornisca risposte che raggiungono un valore asintotico costante.

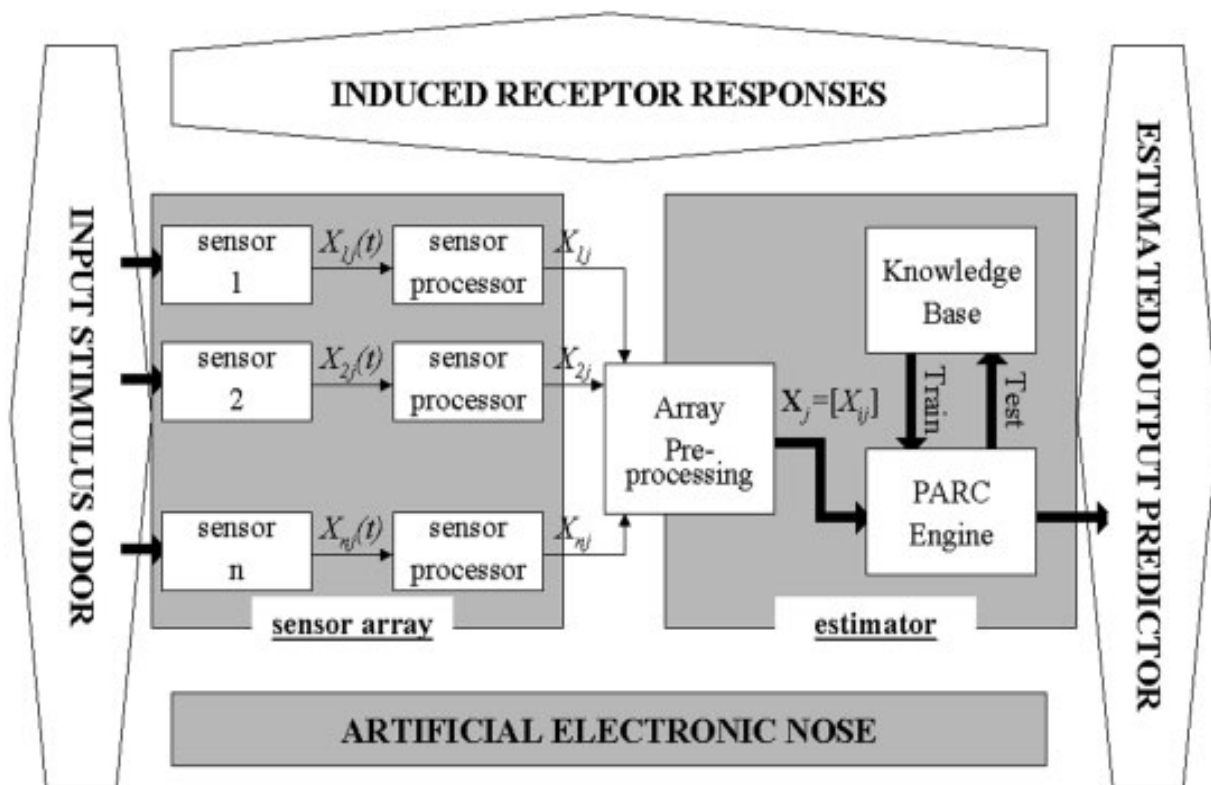


Fig.3.30: organizzazione di base di un sistema di analisi dei dati in un EN

Generalmente, per estrarre le informazioni utili dai dati in termini di variazioni dei parametri dei sensori (resistenza o conducibilità) una buona scelta è usare il seguente modello: $X_{ij} = (X_{ij}^{odor} - X_i^0) / X_i^0$ dove X_{ij}^{odor} è la risposta del sensore i al campione di odore j , e X_i^0 è il segnale di riferimento. La risposta fornita da un array di n sensori a un odore j può allora essere rappresentata da un vettore tempo-indipendente:

$$X_j = (X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{ij}, X_{nj})^T. \quad (20)$$

Quando lo stesso array è presentato come un insieme di m odori, le risposte possono essere rappresentate come un insieme di m vettori, oppure una matrice \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & X_j & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nm} \end{pmatrix}$$

Ogni colonna rappresenta un vettore di risposte associate a un particolare odore, le righe indicano invece le risposte di ogni singolo sensore ai diversi misurandi. Un singolo sensore risponderà a diversi odori però con variazioni sulla sua sensibilità (per esempio sulla velocità e l'intensità della risposta). Come risultato avremmo che i termini della diagonale della matrice \mathbf{R} saranno di solito diversi da zero, perciò, sotto queste condizioni, le tecniche PARC sono le più utili.

Classificazione delle tecniche di analisi

Le risposte generate da un array di sensori possono essere trattate con diverse tecniche. Dopo essere stata pre-processata e normalizzata, la matrice \mathbf{R} viene mandata al blocco PARC.

Questo può essere classificato come:

- *Parametrico*: una tecnica parametrica, che fa riferimento comunemente ad un approccio di tipo statistico, si basa sul fatto che la dispersione dei dati provenienti da un sensore può essere descritta da una densità di probabilità. In molti casi si assume che i dati fanno riferimento ad una distribuzione normale con media e varianza costanti.
- *Non parametrico*: una tecnica non-parametrica non fa riferimento a nessun tipo di densità di probabilità. Questo tipo di approccio nell'analisi di dati multivariati viene lasciato al campo delle reti neurali artificiali.
- *Supervisionato*: in un apprendimento PARC supervisionato, un insieme di odori conosciuti viene sistematicamente introdotto nel EN, il quale

successivamente li classifica come descrittori conosciuti o come classi di un “dizionario di conoscenza”. In un secondo momento un odore non conosciuto viene testato secondo queste classi, che contengono la “relazione di conoscenza”, e successivamente identificato come appartenente ad una classe. Vettori di odori sconosciuti vengono analizzati usando una relazione *a priori* da un insieme di vettori di odori conosciuti usati come iniziale calibrazione o insegnamento.

- *Non-supervisionato*: per un metodo non-supervisionato, i metodi PARC separano passo dopo passo le diverse classi di odori che si presentano in un vettore di risposta dal sensore, discriminando tra vettori di odori sconosciuti che non si presentano con i corrispondenti descrittori.

Questi metodi tendono ad essere molto vicini a quelli con cui il sistema olfattivo umano lavora usando associazioni intuitive o no o l’esperienza e quindi conoscenze precedenti.

Descriveremo in seguito solamente la *principal component analysis* PCA, metodo di analisi dello strumento RQBOX EN e metodo statistico convenzionale. Tuttavia, dato che il problema di *pattern analysis* dei dati di un EN è come abbiamo già detto un problema di analisi multivariata di dati, presentiamo di seguito uno schema di classificazione degli algoritmi PARC usati.

Lo schema di fig.3.31 è fatto su tre livelli: una prima distinzione tra un approccio statistico e uno biologico, poi tra algoritmi PARC quantitativi e qualitativi e in fine tra tecniche supervisionate e non-supervisionate. [37]

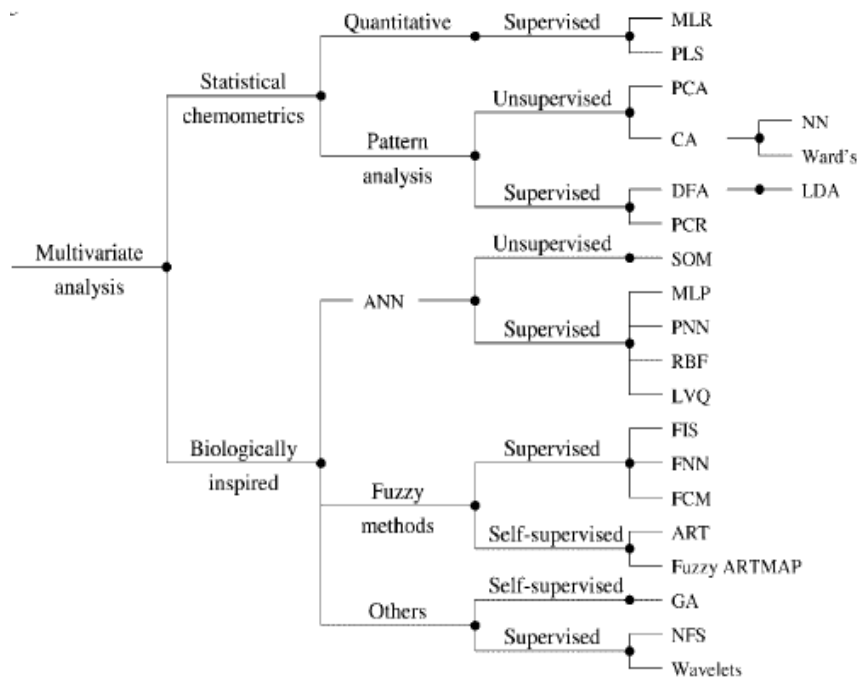


Fig.3.31: classificazione tecniche di analisi PARC usate negli EN

3.3.1 PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA)

La PCA è un metodo lineare non-supervisionato che è stato largamente usato per mostrare la risposta di un EN a odori semplici e complessi, una tecnica di estrazione di *feature* basata sul criterio dell'errore quadratico medio.

Questa tecnica consente di ridurre la complessità dell'insieme dei dati riducendo lo spazio n-dimensionale delle risposte degli n sensori ad uno spazio di dimensioni inferiori, mantenendo però il maggior numero di informazioni contenute nell'insieme di dati. Ciò è possibile in quanto le informazioni contenute nell'insieme delle risposte dei sensori sono spesso ridondanti.

In pratica le componenti principali consistono nella proiezione dei dati lungo nuovi assi, che costituiscono le direzioni lungo le quali si ha la massima varianza delle risposte dei sensori. Tali assi (vettori ortogonali) si ottengono come combinazioni lineari dei singoli vettori di risposta. L'ampiezza dei coefficienti nelle combinazioni lineari risultanti

forniscono un'indicazione dell'importanza relativa delle dimensioni iniziali nella struttura dei dati.

Generalmente sono sufficienti due o tre componenti principali per esprimere tutte le informazioni significative presenti nelle risposte dei sensori. La proiezione dei dati lungo questi assi dà luogo a un grafico rispettivamente bi- o tridimensionale che consente di visualizzare le risposte in modo più chiaro.

È un approccio classico alla riduzione della dimensionalità ed alla separazione di sorgenti, opera essenzialmente come un metodo di rappresentazione di segnali, che esprime cioè un dato segnale come somma di componenti ortogonali e scorrelate.

È un metodo statistico multivariato, basato sull'espansione di Karhunen-Loève, e consiste nell'esprimere un vettore di risposte X_j come combinazione lineare di vettori ortogonali su un nuovo sistema di assi coordinati, solitamente viene indicato anche come una scomposizione vettoriale utile nel mostrare graficamente i dati in due o tre dimensioni.

Il prodotto scalare dei vettori ortogonali con i vettori-risposta dà il valore del p -esimo componente principale:

$$Z_p = a_{1p}X_{1j} + a_{2p}X_{2j} + a_{3p}X_{3j} + \dots + a_{ip}X_{ij} + a_{np}X_{nj} \quad (21)$$

La varianza di ogni componente principale Z_p è massimizzata con la restrizione che la somma dei coefficienti dei vettori ortogonali, autovettori, $a_p = (a_{1p}, \dots, a_{jp}, \dots, a_{np})$ sia fissata all'unità e che i vettori siano incorrelati.

I corrispondenti autovalori danno un'indicazione della quantità di informazioni che i rispettivi componenti principali rappresentano: l'autovettore associato con il più grande autovalore ha la stessa direzione del primo componente principale; l'autovettore associato con il secondo più grande autovalore determina la direzione del secondo componente principale. Dato che spesso c'è un alto grado di "sensor co-linearity" nei dati di un EN, la maggior parte delle informazioni rappresentate nello spazio delle risposte può venire graficata con un piccolo numero di componenti principali.

La PCA è essenzialmente una tecnica di riduzione grafica per dati correlati, in modo che un grafico bi o tri-dimensionale possa descrivere un problema n -dimensionale. Tuttavia se

i parametri di output dei sensori non sono lineari (linearizzati) i risultati della PCA non sono chiari.

Vediamo di seguito un esempio grafico delle risposte di un array di 32 sensori, un sistema usato per riconoscere sei specie di batteri.

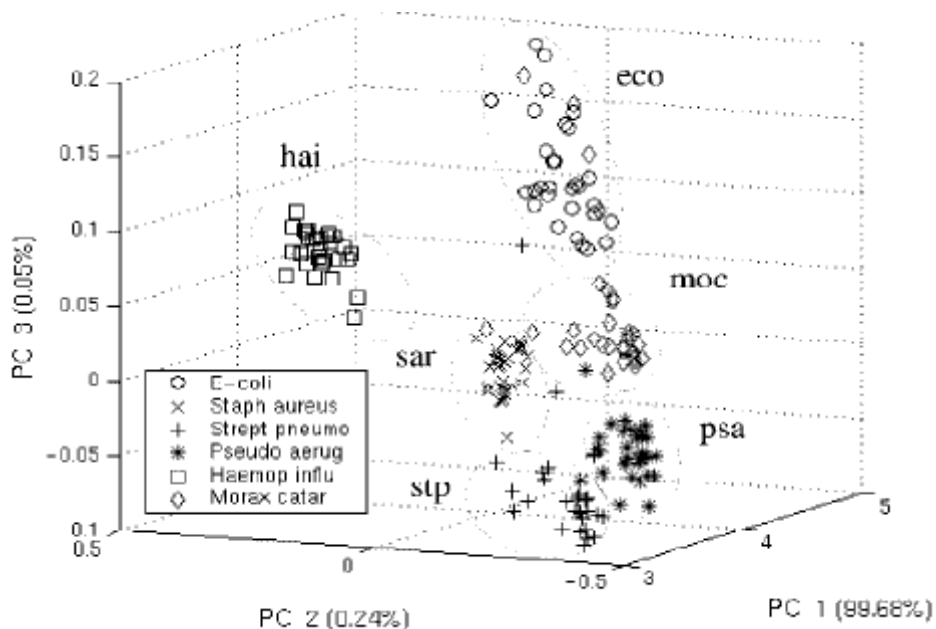


Fig.3.32: risultati di un'analisi PCA delle risposte di 32 sensori a sei specie di batteri

Dalla figura possiamo notare l'esistenza di sei gruppi associati alle sei specie di batteri diversi.

Successivamente all'elaborazione dei segnali si utilizzano delle sofisticate tecniche di riconoscimento che permettono di attribuire i campioni incogniti a una di queste classi osmogeniche (classificazione). [37]

Tra di esse verranno di seguito descritte brevemente la KNN (K-Nearest Neighbour) e le reti neurali artificiali (ANN, Artificial Neural Networks).

Il metodo KNN

Il metodo di classificazione KNN (K-“punti più prossimi”) si basa semplicemente sulla somiglianza fra le risposte dei sensori per i diversi campioni analizzati. Nonostante la sua apparente banalità questa tecnica è molto efficace. Tale metodo tratta le risposte dei sensori come vettori $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$, dove n è il numero di sensori dell’array, e quindi come dei punti nello spazio n -dimensionale. Il principio su cui si basa il metodo consiste nell’ipotesi che la distanza fra tali punti sia inversamente proporzionale al loro grado di somiglianza. Per la classificazione, il metodo KNN calcola la distanza euclidea fra il punto relativo alla misura del campione incognito, e tutti i punti relativi ai dati immagazzinati in fase di addestramento che identificano le diverse classi osmogeniche. Tali distanze vengono riordinate dalla più piccola alla più grande determinando così i k punti più prossimi al punto che rappresenta il campione incognito. Il campione incognito viene quindi attribuito alla classe osmogenica alla quale appartengono la maggior parte dei k punti ad esso più prossimi [38].

3.3.2 TECNICHE DI PATTERN ANALYSIS “INTELLIGENTI”

La natura dei dati di un EN è tale che spesso è desiderabile usare un metodo PARC più potente, un metodo capace di occuparsi di dati non lineari, di auto-organizzarsi, di aumentare le proprie capacità, e di essere tollerante al rumore. Quando l’obiettivo è quello di sviluppare un EN capace di mimare il sistema olfattivo umano, la caratteristica peculiare da imitare e che caratterizza il sistema nervoso umano, è la capacità di acquisire esperienza da esempi.

L’imitazione del sistema nervoso umano ha portato allo sviluppo di metodologie, algoritmi, usualmente implementati su calcolatori, e noti come “reti neurali artificiali”.

Una rete neurale artificiale può essere definita come segue:

“ Rete di elementi semplici interconnessi in parallelo in larga misura e la cui organizzazione gerarchica è progettata in modo da interagire con gli oggetti del mondo reale in modo simile al sistema nervoso biologico” .

Il campo tipico di applicazione delle reti neurali è quello dell'individuazione in sistemi complessi di legami ingresso-uscita, spesso nei casi in cui i dati a disposizione sono molto numerosi e per lo più contenenti poca informazione e di cui non si conosce la struttura ma solo esempi. L'esempio tipico è quello del riconoscimento.

I problemi che occorre affrontare nella progettazione di una rete neurale efficiente sono i seguenti:

Architettura della rete neurale:

La struttura della rete neurale con i parametri che mette a disposizione è per sua natura adatta a realizzare compiti particolari. Quindi, quando si tratta di svolgere un compito assegnato, occorrerebbe fare riferimento ad un'architettura avente in sé la capacità di risolverlo. Il problema in questione non è risolto, esistono solo risultati parziali, affetti inoltre dal pericolo di un'eccessiva dimensionalità, sicuramente ridondante;

Insieme di apprendimento:

L'insieme di apprendimento contiene l'informazione su ciò che la rete neurale dovrebbe fare, cioè la rete neurale dovrebbe acquisire esperienza dagli esempi facenti parte dell'insieme di apprendimento. A questo proposito, quindi, la rete neurale può essere considerata come un meccanismo di generazione di un sistema esperto basato sull'imitazione della microstruttura del cervello umano. Ciò va inteso come contrapposizione al sistema esperto così come è inteso nell'ambito dell'intelligenza artificiale, dove l'imitazione del cervello dell'esperto umano avviene a livello di macrostruttura. Il problema di valutare se l'insieme di apprendimento contenga tutta l'informazione necessaria al compito che deve essere realizzato è ancora aperto. Tale problema è inoltre collegato a quello della riduzione della ridondanza dei dati;

Algoritmo di apprendimento:

L'algoritmo di apprendimento serve a travasare l'informazione contenuta nell'insieme di

apprendimento nell'architettura della rete neurale, fissandone i parametri. In particolare l'apprendimento si articola in una sequenza di operazioni iterative, che nel generico passo prevedono l'azione dell'ambiente e la modifica convergente dei parametri della rete mediante un algoritmo opportuno. Anche in questo caso è aperto il problema di valutare l'efficienza dell'algoritmo circa la capacità di estrarre la suddetta informazione. Sono disponibili soltanto risultati parziali.

L'imitazione del sistema nervoso può essere utilmente guidata dal buon senso, che distingue nettamente tra il semplice immagazzinamento degli esempi e l'acquisizione delle regole astratte che generano gli esempi. Occorre distinguere fra la MEMORIZZAZIONE delle regole esistenti fra gli esempi e la loro GENERALIZZAZIONE o ASTRAZIONE.

Il corretto funzionamento di una rete neurale sull'insieme di apprendimento non offre garanzia di un altrettanto soddisfacente funzionamento su altri dati relativi allo stesso concetto, ma non utilizzati nella fase di apprendimento (insieme che può essere utilizzato per effettuare un test). Inoltre è evidente che l'architettura della rete neurale gioca un ruolo fondamentale per l'efficienza della fase di apprendimento. Si origina una sorta di principio di indeterminazione dell'apprendimento secondo il quale non è possibile al variare dei pesi della rete ottenere un'adeguata generalizzazione per nuovi esempi. La memorizzazione e la generalizzazione possono anche essere espresse in termini di dispendio di risorse disponibili, principio a cui si adegua il sistema nervoso nell'acquisizione di esperienza.

Tale principio è noto in letteratura sotto il nome di "Principio di Occam" e in relazione alle reti neurali può essere enunciato nel seguente modo:

"date due reti che soddisfano l'insieme di apprendimento, la rete di minore complessità è quella che si comporta meglio su esempi non visti, cioè ha la maggiore capacità di generalizzazione".

È noto che c'è un "mattone elementare" che caratterizza tutte le strutture cerebrali, una cellula, denominata neurone, che è sede di processi elettrochimici responsabili per la generazione di campi elettromagnetici. Come illustrato nella seguente figura, i neuroni

sono composti da un corpo detto *soma* e da due tipi di diramazioni: i dendriti e il cilindrasse o *assone*.

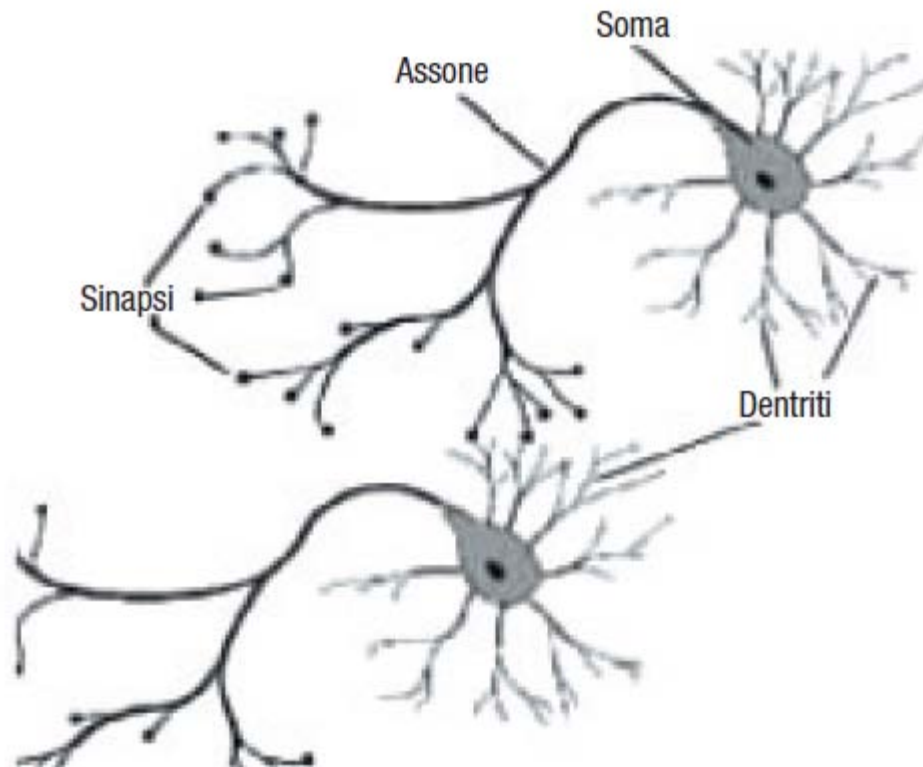


Fig.3.33: struttura cellulare neurone

Nel cervello umano sono presenti oltre 100 miliardi di neuroni, ciascuno interconnesso a circa altri 10.000. Nelle interconnessioni ha luogo la *sinapsi*, un processo elettrochimico atto a rinforzare o inibire l'interazione cellulare. I segnali rilevabili hanno un potenziale dell'ordine di alcune decine di millVolt e si presentano come treni di impulsi con frequenza attorno ai 100 Hz, con opportune modulazioni. È opinione condivisa da ricercatori nel mondo delle scienze cognitive che i segnali elettrici presenti nei neuroni siano alla base dell'elaborazione dell'informazione a livello cerebrale. C'è evidenza sperimentale che per sostenere che la struttura cerebrale e le sinapsi siano influenzate dalla vita degli individui, dalle loro esperienze.

L'elemento base necessario per la costruzione di una rete neurale è il NEURONE FORMALE, modello matematico del neurone biologico. Esso non cattura appieno le proprietà biologiche e funzionali dei neuroni reali, costituisce una forte semplificazione della realtà mostrando tuttavia delle analogie che ne permettono l'utilizzo.

Ci sono molti modi con cui semplificare le nostre conoscenze sui neuroni biologici allo scopo di caratterizzare matematicamente dei "neuroni artificiali" astratti (unità) che possono potenzialmente incorporare il calcolo computazionale che avviene nel nostro cervello. Le strategie più comuni partono dalle seguenti semplificazioni:

- Ignorare le non linearità delle relazioni fra gli spikes presinaptici e le attività del canale postsinaptico.
- Ignorare le non linearità nelle relazioni fra le attività dei canali ed il potenziale postsinaptico.
- Incorporare gli effetti della struttura dendridica nei "pesi" sinaptici.

La j -esima unità (o processing element) riceve gli input da strati precedenti o direttamente dall'esterno (stimoli). Sulle connessioni sono presenti pesi sinaptici che denotano la "forza" della connessione (sinapsi). Questi segnali sono convogliati (dendridi), insieme alla soglia interna del neurone (bias), nel net_j (soma) del neurone artificiale. L'uscita del neurone (assone) è generata dalla funzione di attivazione $g(net_j)$. La figura 6.6 illustra il modello di neurone.

La variazione del potenziale di membrana postsinaptico si riflette nel net input dell'unità della rete neurale artificiale, che è tipicamente funzione degli ingressi

$$net_j = w_{j0} + \sum_{i=1}^n w_{ji}x_i \quad (22)$$

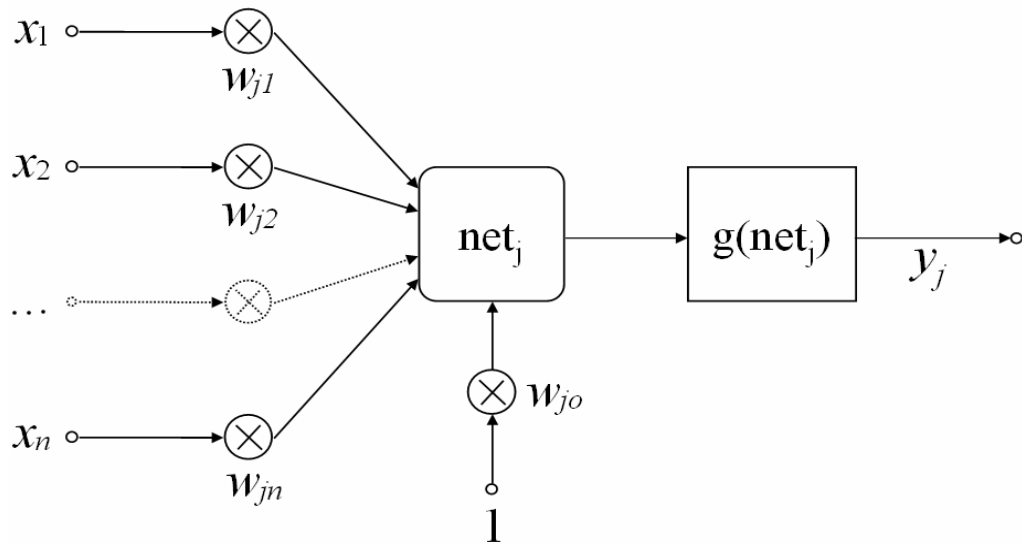


Fig.3.34: modello di un neurone

La maggior parte dell'elaborazione avviene dunque durante la fase di addestramento, in quanto la rete neurale deve assegnare i pesi alle singole connessioni, in modo da associare correttamente le impronte in ingresso alle uscite. Una volta stabiliti questi pesi l'unica operazione è costituita dalla propagazione dei segnali di input lungo tutta la rete fino all'output, secondo le funzioni di attivazione dei singoli neuroni.

È possibile distinguere tra reti *completamente connesse*, in cui ogni neurone è connesso a tutti gli altri, e reti *stratificate* (multilivello) in cui i neuroni sono organizzati in strati. Una rete a tre strati è mostrata nella figura 3.35 :

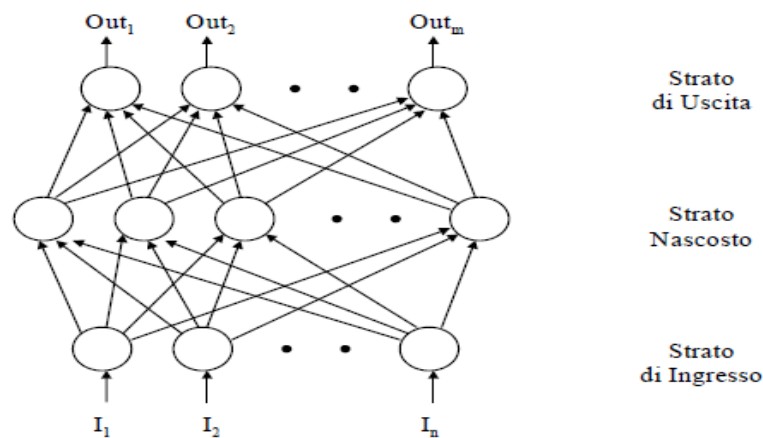


Fig.3.35: rete neurale a tre strati

Nelle reti multilivello (multy-layer perceptron) tutti i neuroni di uno strato sono connessi con tutti i neuroni dello strato successivo, nel verso che va dall'ingresso all'uscita. Non esistono connessioni né tra neuroni di uno stesso strato né tra neuroni di strati non adiacenti. Una rete a due strati con n ingressi e p uscite è in grado di discriminare al massimo p classi diverse a condizione che ciascuna classe C_i sia linearmente separabile, ovvero esista un iperpiano in R^n che separi i punti che appartengono a C_i da quelli che non appartengono a C_i . Tipici problemi non separabili sono le XOR, cioè riconoscere (1,0) e (0,1) da (0,0) e (1,1), la parità, cioè riconoscere vettori binari con numero pari di bit, e la verticalità, cioè riconoscere segmenti verticali da orizzontali.

Una rete con due soli strati non è in grado di discriminare un insieme di pattern se questo non è linearmente separabile. Per questo problema si possono usare particolari funzioni di uscita non lineari oppure ricorrere ad architetture di rete a tre strati.

Grazie ai neuroni nascosti si formano delle rappresentazioni interne degli ingressi che, opportunamente combinate, consentono il riconoscimento di forme più complesse. La formazione di regioni decisionali complesse è possibile solo se la funzione di uscita dei neuroni è non lineare; infatti, una rete multistrato a neuroni lineari è sempre riconducibile ad una rete equivalente con due soli strati.[39]

MULTI-LAYER FEED-FORWARD NETWORKS

È stato dimostrato che le reti neurali feed-forward hanno un potere computazionale universale, ovvero sono in grado di calcolare ogni funzione di ragionevole interesse pratico con un numero sufficientemente grande di neuroni. Presuppongono schemi di “calcolo in avanti”, basati su un ordinamento delle unità. Danno risultati velocemente, sono efficienti nel processare informazioni e nell'apprendere da esempi; a volte tuttavia può risultare difficile scegliere i parametri ottimi della rete e le procedure di apprendimento.

Recentemente le reti neurali sono state largamente usate nel riconoscimento degli odori; l'architettura a tre strati ha fornito sufficiente capacità computazionale nel risolvere

problemi di classificazione, diventando così la topologia base nell'implementare MLP (Multi-Layer perceptron).

MLP è una rete di apprendimento a tre strati feed-forward back-propagation (BP), è la topologia neuronale più popolare nella classificazione degli odori ed è stata la prima ad essere usata negli EN.

Gli elementi della rete sono organizzati in una architettura regolare di tre distinti strati: input, neuroni hidden e strato di output.

Solo le unità di hidden e di output sono neuroni cioè, la MLP ha due strati di “peso”. Il numero di nodi di input corrisponde al numero di sensori presenti nell'array (interfaccia col mondo esterno) dello strumento.

Il numero di neuroni hidden è determinato sperimentalmente e generalmente il numero di odori analizzati determina il numero di neuroni di output. Il più semplice schema di codifica one-in-N usa un neurone di output per ogni potenziale classe di odori.

Usando una BP per istruire la rete è necessario fornire un numero di campioni di input (training set) con il loro corrispondente output target. Ogni neurone computa gli input pesati ed esegue una trasformazione non lineare della somma usando una data funzione di “attivazione”, per esempio una f.d.t sigmoidea, in modo da contenere il segnale di output all'interno di specifici intervalli per esempio [0,+1] o [-1,+1].

Considerando un neurone h , con n inputs, $[1, \dots, i, \dots, n]$ e un vettore j di input, la combinazione lineare a_{jh} moltiplica e somma i segnali di input X_{ij} con il loro peso w_{hi} e il loro valore fisso di soglia θ_{h0} (valore che deve essere presente in input affinché il neurone si attivi), il tutto viene poi trasformato da una funzione non lineare di attivazione $f(\cdot)$ (per esempio sigmoidea) per dare in out il singolo valore z_{jh} :

$$z_{jh} = f(a_{jh}) = 1/(1+\exp(-a_{jh})) = f\left(\sum_{i=1}^n (w_{hi}X_{ij} - \theta_{h0})\right) \quad (23)$$

Durante questa fase di apprendimento, i pesi vengono aggiustati per minimizzare la differenza tra l'output reale z_{jh} e quello ideale o di target t_{jh} per il vettore di input j con l'espressione $\delta_{jh} = z_{jh} - t_{jh}$. Questa viene chiamata regola del delta e il vettore componente differenza viene calcolato con l'espressione $\delta_{jh} = (t_{jh} - z_{jh})(1 - t_{jh})$.

Cioè, presentando in input una o più variabili indipendenti, è possibile riprodurre in output il valore della variabile indipendente. Per permettere alla rete di approssimare al meglio la funzione in esame, è necessario sottoporla ad un processo di allenamento. Questo consiste nel controllare la risposta fornita dalla rete quando in input vengono inseriti valori di variabili indipendenti per i quali si conosce l'esatto valore della variabile dipendente.

In questo modo, modificando i pesi delle connessioni, è possibile ridurre al minimo la differenza $\delta_{jh} = z_{jh} - t_{jh}$; ci si basa sulla constatazione che se l'errore cambia al cambiare dei pesi allora l'errore può essere inteso come una funzione dei pesi medesimi $G(w)$. Questo metodo è chiamato "metodo di apprendimento supervisionato".

Usando una BP, i pesi e le soglie dei neuroni sono modificati in modo da minimizzare l'errore di mappatura e si dice che la rete è allenata. Ad ogni interazione i pesi vengono modificati di una percentuale μ che se piccola comporta un apprendimento più lento ma spesso più accurato (Discesa del gradiente); tuttavia il fatto di muoversi nella direzione indicata dal gradiente non significa necessariamente raggiungere il minimo della funzione. La procedura di aggiornamento viene ripetuta fino a quando l'errore nella rete non raggiunge un piccolo valore costante.

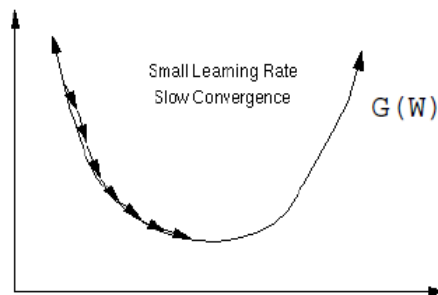


Fig.3.36 : discesa del gradiente:ogni freccia corrisponde alla variazione μ dei pesi.

La classificazione di nuovi pattern viene fatta propagando il nuovo pattern attraverso la rete e il neurone con lo score più alto in risposta indica la classe. Durante la fase di addestramento si allena la rete ad associare delle impronte di ingresso o input (ossia le risposte fornite dai sensori) a delle uscite o output (ossia le classi osmogeniche a cui appartengono i campioni analizzati). Nel successivo utilizzo la rete è in grado di attribuire

ad un'impronta di ingresso incognita l'output corrispondente all'impronta di input memorizzata in fase di addestramento ad essa più simile. [40]

CAPITOLO 4

UN ESEMPIO DI APPLICAZIONE

4.1 RQBOX

Lo strumento sottoposto ad analisi è stato l' RQBOX prodotto dalla ditta francese Alpha M.O.S.

RQBOX e' un sistema con array da 1 a 6 sensori di gas e dotato di un' interfaccia radio wireless che permette una comunicazione in real-time con un PC remoto. Le risposte dei sensori sono infatti trasmesse in real-time e memorizzate nel PC ospite.

E' uno strumento utilizzato per l'analisi dell'aria, anche all'esterno, con un grado di protezione contro sostanze solide e liquide IP65.

L'RQBOX è costituito dalle seguenti unità funzionali:

- detector a fotoionizzazione PID per misure su quantità di 10 ppb o superiori di VOC;
- due sensori elettrochimici per misure su sostanze specifiche come CO, H₂S, O₃, , ,;
- tre sensori MOS per il delineamento e l'identificazione di odori (identificazione di sorgenti, correlazione tra le unità odorose...);

Caratteristiche standard dell'apparato sono:

- fino a sei sensori (PID,elettrochimici,MOS);
- protezione IP65;
- pompa interna e filtri;
- 110-250V a 50/60 Hz in regime continuo;
- un modulo di trasmissione wireless;

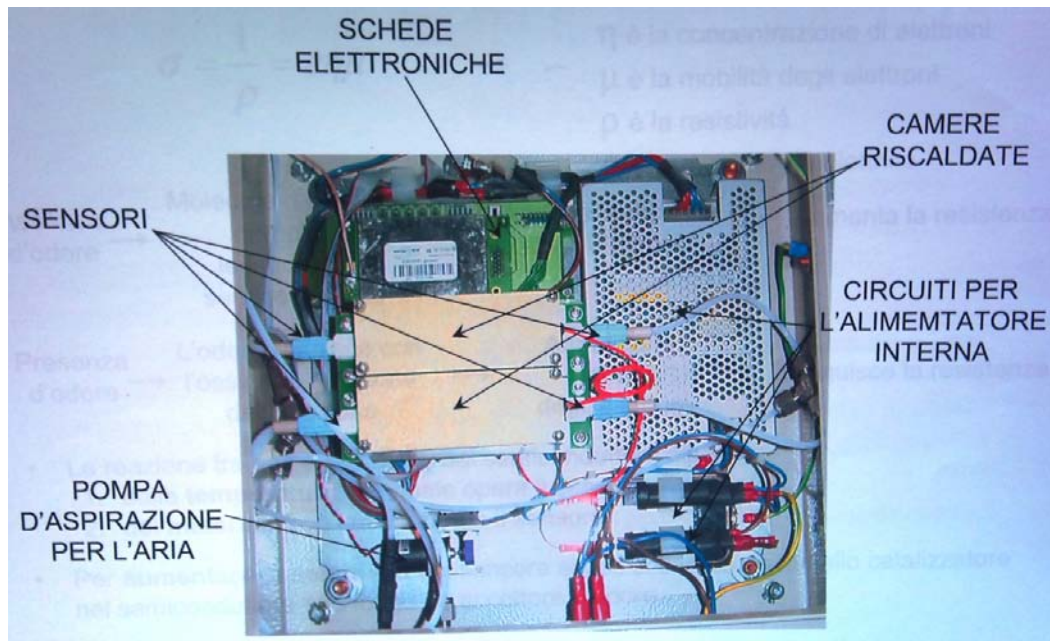


Fig.4.1: RQBOX

UTILIZZO

Il sistema RQBOX offre un rilevamento flessibile di uno spettro di sostanze volatili conosciute e non. Può essere usato per esempio nelle seguenti applicazioni:

qualità dell'aria in ambienti indoor:

- monitoraggio della dispersione di molecole contaminanti nell'aria (AMC), per esempio nella produzione di microelettronica
- carrozzerie, officine di verniciatura

qualità dell'aria outdoor:

- monitoraggio del perimetro di impianti per il trattamento delle acque reflue, industrie cartiere, raffinerie e impianti petrolchimici
- monitoraggio in prossimità di impianti di allevamento di bestiame

RQBOX: struttura e principio di funzionamento

Il sistema RQBOX consiste di:

1. Unità di misura: consiste di due camere in teflon, separate e contenenti tre sensori ciascuna Fig.4.2. Ogni camera include i seguenti sensori

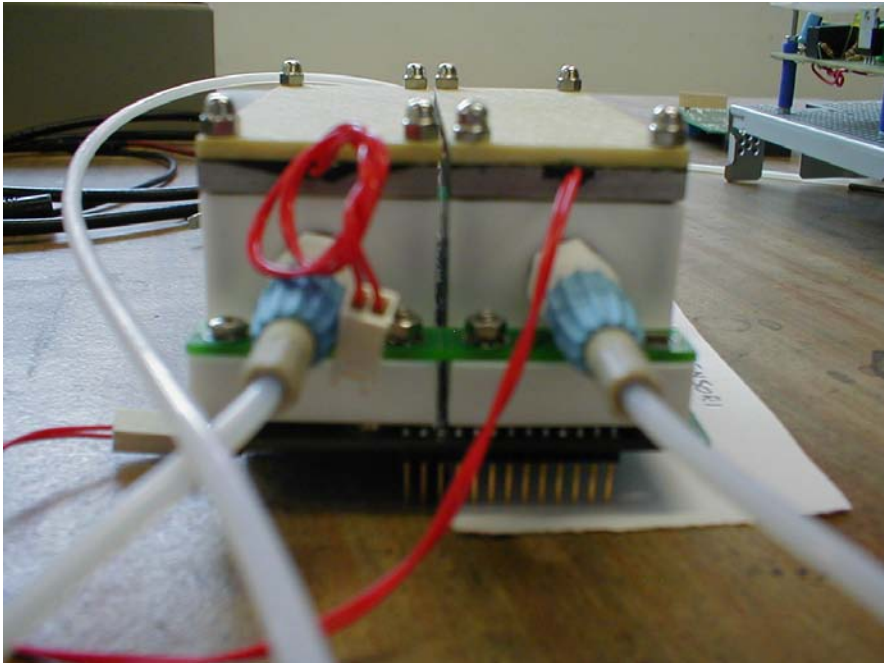
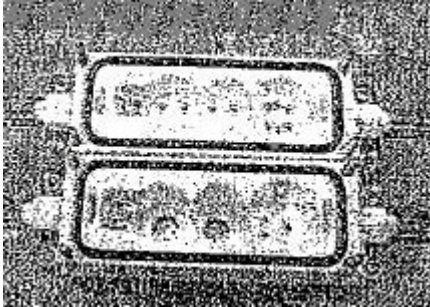


Fig.4.2: camere sensori

Camera 1: PID + cella elettrochimica(2) + sensore di temperatura e sensore di umidità (RH sensor);

Camera 2: MOS(3) + sensore di temperatura. La temperatura è controllata a 65°C.

La parte elettronica consiste di una pila di 4 schede elettroniche per il condizionamento dei segnali provenienti dai sensori, l'acquisizione, un microcontrollore e il controllo della potenza data dall'alimentazione Fig.4.3.

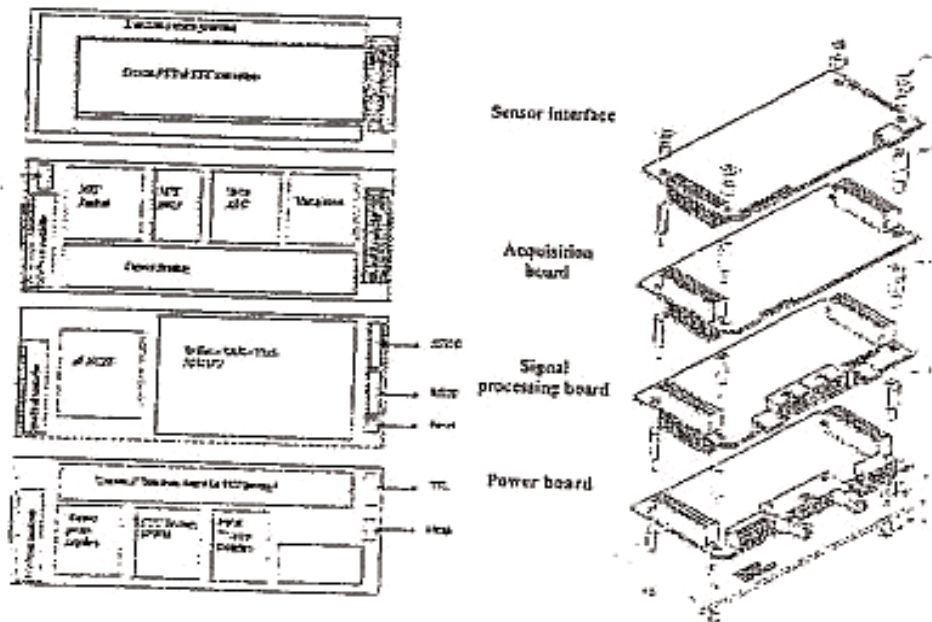


Fig.4.3: 4 schede elettroniche, dall'alto: sensor interface, acquisition board, signal processing board, power board

RQBOX contiene inoltre un filtro di rete Schaffner, due blocchi di alimentazione (uno singolo 0-15v, uno triplo 0/5v/12v/-12v), e un modem radio con antenna.

2. RQNet: RQBOX software;
3. Sottosistema di campionamento dell'aria: l'aria viene aspirata con una pompa KNF a membrana ed entra nel sistema con un flusso di 400 ml/min (6.6 ml/s). Questo viene regolato con una valvola interna di diametro 1/8" e portato a 200 ml/min per ogni camera. Un filtro di 60 micrometri di sezione rimuove poi eventuale polvere o particelle.
4. Un calcolatore è poi necessario per controllare il completo funzionamento.

Presso il laboratorio di Fotometria e Illuminotecnica del Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università di Padova si è provato ad affrontare un'analisi di reverse

engineering sulle 4 schede elettroniche come primo passo per una maggiore comprensione del complicato sistema di analisi, condizionamento e processamento dei segnali provenienti dai sensori.

Scheda 1 sensor interface e trasduzione:

I componenti principali che si possono distinguere sono 2 amplificatori operazionali OPA4277 della Burr-Brown Products e un OP-AMP Chopper-Stabilized ICL7650 della Maxim.

Scheda 2 acquisizione segnali e condizionamento:

E' presente un multiplexer analogico 16-channel/dual 8-channel MAX306 della Maxim usato intuitivamente come sample-and-hold, un convertitore ADC AD7851 a 14 bit della Analog Device.

Scheda 3 elaborazione del segnale:

Sono presenti quattro Flip-Flops ottali edge-triggered D-type a tre stati AHC574 della Texas Instruments, progettati per implementare registri buffer, porte I/O, bus bidirezionali e registri. Due porte seriali, out-put per il modem wireless o per un collegamento diretto al computer. Un latch ottale D-type a tre stati AHC573 della Texas Instruments, un microprocessore Intel a 16-bit TN80C188. Una memoria CMOS SRAM BS62LV1024 della Brilliance Semiconductor Inc. e una interfaccia di comunicazione Drivers/Receivers MAX236 della Maxim

Scheda 4 power-board:

Troviamo un decoder 3-to-8 line 74HC138D della Philips Semiconductors, due potenziometri della Xicor Inc. X9C102S e X9312WS ideali per il trimming controllato in modo digitale di resistenza. Sei alimentatori switching, uno per ogni sensore, e resistenze di shunt.

Interfaccia radio modem:

Il modulo trasmettitore è il TinyOne lite 868Mhz RF modules, con capacità di trasmissione fino a 500 m e banda di 868 – 870 MHz, velocità di trasmissione radio di 38.4 Kbps Fig.4.4 e Fig.4.5.

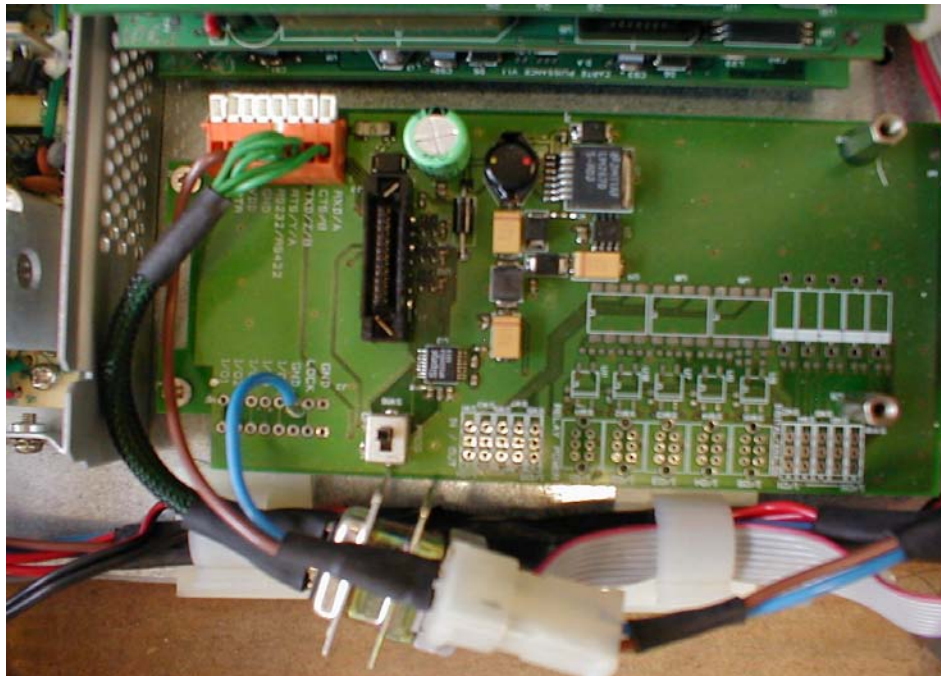


Fig.4.4

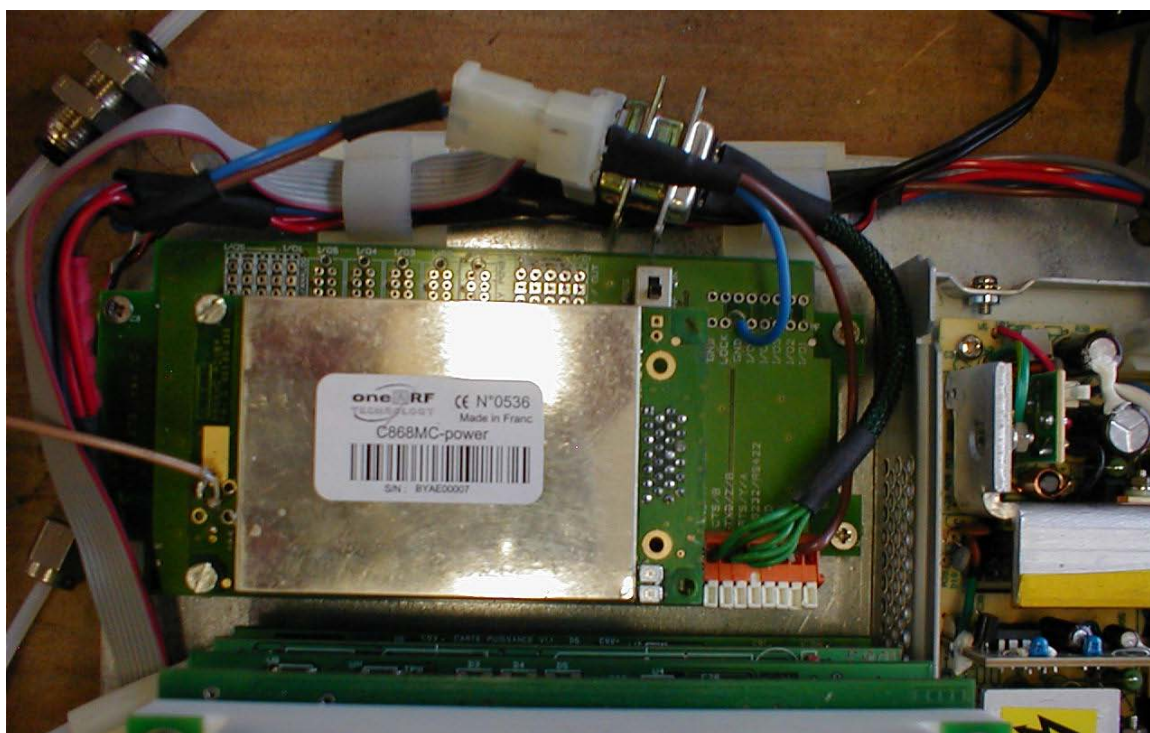
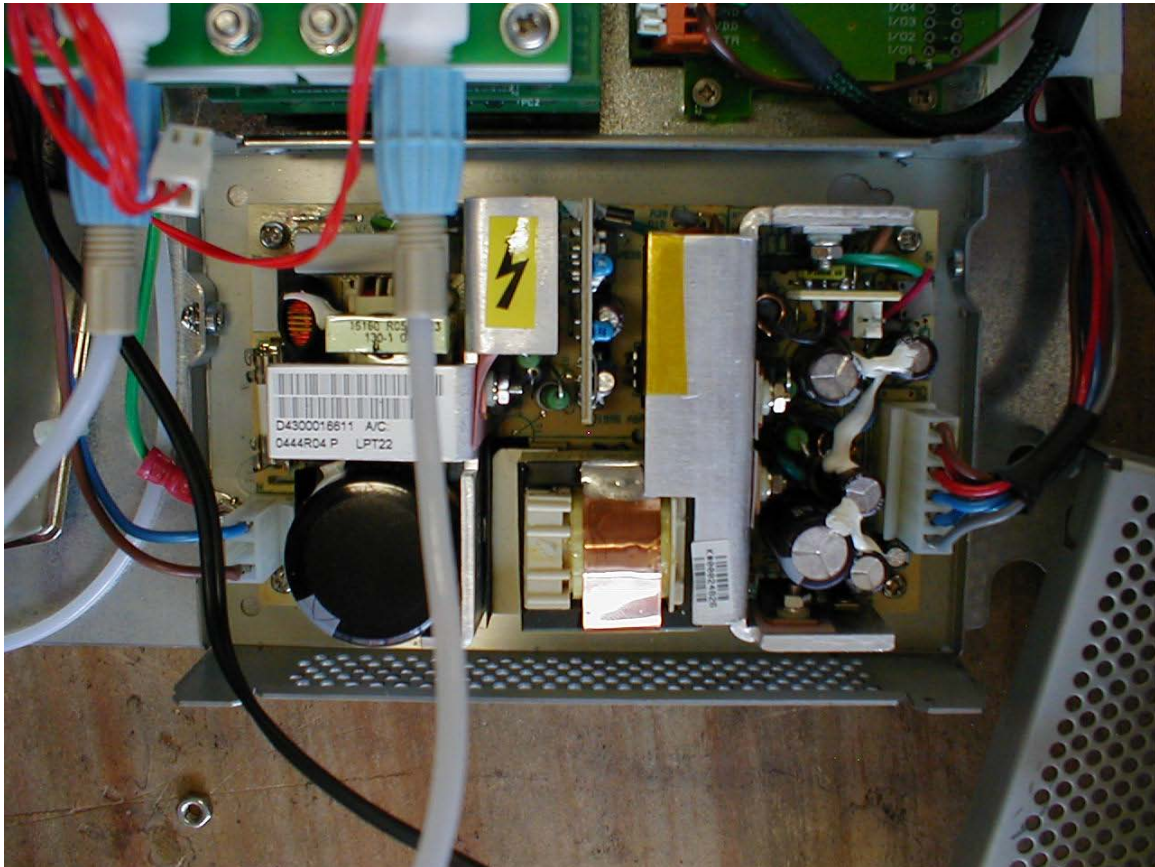


Fig.4.5

Alimentatore:



È un alimentatore della serie LPT20, un sistema embedded della Emerson Network Power.

Input range 110-250 VAC, triplo output.

PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

L'unità RQBOX è costituita da 6 sensori sensibili a diverse molecole volatili. Il meccanismo di misura da parte dei sensori non richiede una precedente separazione dei

composti volatili e fornisce un'immagine olfattoria multidimensionale dei campioni di gas.

SENSORI MOS:

I sensori MOS qui impiegati sono segnati nelle seguenti tabelle Tab.9-10:

Sensitivity guidelines are described in the following table:

Gas species	Alpha MOS Sensor Type	Detection range	Detection limit	AQ: Air quality (Outside) LTE: Long term exposure Limit (8 h)	Olfactory perception
Acetone (C ₃ H ₆ O)	P40/2 - PA2 LY/G - LY/AA P30/2 - P30/1	0-1000 ppm 0-300 ppm	1 ppm 1 ppm	AQ: 25 ppm LTE: 1000 ppm	-
Ethanol (C ₂ H ₅ O)	P30/1 - PA2 LY/G LY/gCT	0-1000 ppm	1 ppm	LTE: 1000 ppm	-
Ammonia (NH ₃)	P30/1 P40/2 - PA2 P10/1 - P30/2 LY/AA	0-10 ppm 10-1000 ppm 100-3000 ppm 10-100 ppm	1 ppm	LTE: 25 ppm	5 ppm
Hydrogen Chloride (HCL)	T30/1 P10/1 - PA2	0-1000 ppm	<5 ppm	LTE: 5 ppm	-
Chlorine (Cl ₂)	LY/LG P40/1 - P40/2	0-5 ppm	0.2 ppm	LTE: 1 ppm	-
Nitrogen dioxide (NO ₂)	LY/LG - PA2	0-5 ppm	0.2 ppm	AQ: 70 ppb LTE: 3 ppm	-
Hydrogen Sulphide (H ₂ S)	LY/gCT P30/1 - P30/2 PA2 P40/2	0-10 ppm 0-1 ppm 1-5 ppm 5-10 ppm	1 ppm 0.3 ppm	LTE: 10 ppm	7 ppb
Sulfur Dioxide (SO ₂)	LY/LG - PA2	0-3 ppm	0.1 ppm	AQ: 50 ppb	-

Version 2.0

				LTE: 2 ppm	
Carbon monoxide (CO)	T30/1 - T70/2 LY/LG	0-400 ppm	1 ppm	AQ: 8.7 ppm LTE: 50 ppm	
Nitrous oxide (N2O)	LY/LG - PA2	2-10 ppm			
CHClF2 - Freon R22	P40/1	10-3000 ppm			
	B40/1	50-1000 ppm			
C2H2F4 - Freon R134a	P40/2	10-1000 ppm			
	B40/2	50-1000 ppm			
Hydrogen (H2)	LY/H23	50-5000 ppm			
	P10/9	10-1000 ppm			
	B10/9	10-1000 ppm			
Ozone (O3)	LY/LG	0-300 ppb	30 ppb	HP: 55 ppb LTE: 0.1 ppm	10 ppb

Tab.9-10

CELLE ELETTROCHIMICHE

Teoricamente, ogni gas capace di ossidazione o riduzione elettrochimica può essere rilevato, tuttavia, i sensori commercialmente disponibili sono progettati per rilevare sostanze tossiche (CO, Ozono, Cloro, H₂S, NH₃, HCL...). Alcuni di questi possono rilevare composti organici come i mercaptani³ o il tetrahydrothiophene (THT).

La selettività delle celle elettrochimiche è buona, tuttavia, esistono interferenze di incrocio con altri gas: per esempio, un sensore HCL può avere un rapporto di sensibilità 1:1 se esposto all' HBr, ma risulterà completamente inalterato da poche percentuali di idrocarburi.

Il tempo di risposta dei sensori elettrochimici usati in questo strumento dipendono dai tipi di gas che devono essere rilevati e dal range di rilevazione dei sensori stessi.

La sensibilità dipende dalla natura del gas di riferimento. Le seguenti tabelle riassumono le specifiche di alcune celle elettrochimiche utili in molte applicazioni:

³ Mercaptani: gruppo di composti organici simili agli alcoli, ma aventi l'ossigeno del gruppo ossidrilico sostituito dallo zolfo. Si possono anche considerare derivati dall'idrogeno solforato per sostituzione di un idrogeno con un radicale alchilico.

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
				Gas/concentration	Reading ppm
Hydrogen Sulfide	CE3/H2S/30	0-30 ppm 15s<T ₉₀ 30s<T ₉₀	<0.1 ppm		
				unsat Hydrocarb. %	0
				CO ₂ /5000 ppm	0
				CO/100 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				H ₂ 10%	0
				Ozone/0.25ppm	0
NO ₂ /100 ppm	-15				
NO/100 ppm	0				
SO ₂ /20 ppm	2				
Mercaptane (Ethyl-SH)	CE2/TBM	0-50 mg/m ³ (0-14 ppm) 40s<T ₉₀ 90s<T ₉₀	<0.5 mg/m ³		
				Gas/concentration	Reading ppm
				Hydrocarbons %	0
				Alcohols/1000 ppm	0
				CO/300 ppm	0
				CO ₂ /5000 ppm	0
				Unsat. Hydrocarb. %	0
				H ₂ /10000 ppm	0
				H ₂ S/1 ppm	0
				NO ₂ /10 ppm	-79
SO ₂ /20 ppm	0				
Ammonia	CE3/NH3/100S	0-100 ppm 20s<T ₉₀ 60s<T ₉₀	<5ppm		
				Gas/Concentration	Reading ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Amines	Yes, n/d
				CO ₂ /5000 ppm	0
				CO/100 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				H ₂ 1%	0
				H ₂ S/20 ppm	2
				NO ₂ /10 ppm	-0.5
SO ₂ /20 ppm	-40				

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
Carbon Monoxide	CE3/CO/300	0-300 ppm 10s<T ₉₀ 30s<T ₉₀	<3ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Acetic acid/sat. vap.	0
				Alcohols/1000 ppm	0
				Ammonia/100 ppm	0.1
				CO ₂ /10%	0
				Gasoline vapours %	0
				H ₂ /3000 ppm	1000
				H ₂ S/20 ppm	0
NO ₂ /10 ppm	0				
SO ₂ /20 ppm	0				
Hydrogen	CE3/H ₂ /1%	0-1% 40s<T ₉₀ 70s<T ₉₀	<20ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Ammonia/100 ppm	0
				IPA/1100 ppm	Yes, n/d
				CO ₂ /1000 ppm	0
				CO/100 ppm	150
				Ethylene/500 ppm	Yes, n/d
				CH ₄ 1%	0
				H ₂ S/20 ppm	4
NO ₂ /10 ppm	-40				
SO ₂ /5 ppm	0				
Nitrogen Oxide	CE3/NO/100	0-100 ppm 10s<T ₉₀ 20s<T ₉₀	<0.7ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Hydrocarbons/5 ppm	0
				Alcohols/1000 ppm	0
				CO/100 ppm	0
				CO ₂ /5000 ppm	0
				Unsat. Hydrocarb.	Yes, n/d
				H ₂ /3000 ppm	3
				H ₂ S/10 ppm	0
NO ₂ /10 ppm	3.5				
SO ₂ /20 ppm	6				

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
Nitrogen Dioxide	CE3/NO2/50	0-50 ppm 10s<T ₅₀ 30s<T ₅₀	<0.1ppm	Gas/concentration	Reading ppm
				Ammonia/100 ppm	-0.1
				Alcohols/1000 ppm	0
				CO ₂ /5000 ppm	0
				H ₂ /3000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				NO/100 ppm	0.4
				O ₃ /0.25 ppm	0.02
				Unsat. Hydrocarb.	Yes, n/d
SO ₂ /20 ppm	5				
Ozone	CE3/O3/1	0-1 ppm 30s<T ₅₀ 60s<T ₅₀	<0.02ppm	Gas/concentration	Reading ppm
				Ammonia/100 ppm	-3
				Bromine, Iodine	Yes, n/d
				CO/100 ppm	0
				CO ₂ /5000 ppm	0
				Chlorine/1 ppm	1.2
				H ₂ /3000 ppm	0
				H ₂ S/20 ppm	1.6
				NO ₂ /10 ppm	6
SO ₂ /20 ppm	-0.2				
Chlorine	CE2/Cl2/5	0-5 ppm 20s<T ₅₀ 70s<T ₅₀	<0.05ppm	Gas/concentration	Reading ppm
				Arsine/0.2 ppm	-0.5
				Ethanol/6.6%	0
				CO ₂ /1%	0
				H ₂ /10000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				HCl/100 ppm	0.4
				Br ₂ /1 ppm	1
				ClO ₂ /1 ppm	0.8
SO ₂ /5 ppm	-4				

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
Arsine	CE3/AsH3/1	0-1 ppm 10s<T ₅₀ 30s<T ₉₀	<20 ppb	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Ammonia/100 ppm	0.1
				Diborane/0.25 ppm	0.18
				CO/100 ppm	0
				CO ₂ /5000 ppm	0
				Silane/5 ppm	3.8
				H ₂ /3000 ppm	0
				H ₂ S/20 ppm	5
PH ₃ /0.1 ppm	0.13				
SO ₂ /20 ppm	2				
Silane/Germane	CE3/SiH ₄ /50	0-50 ppm SiH ₄ 0-2 ppm GeH ₄ 10s<T ₅₀ 60s<T ₉₀	<0.05ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Arsine/0.2 ppm	0.2
				Ammonia/100 ppm	0
				CO ₂ /1%	0
				H ₂ /3000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				GeH ₄ /1 ppm	1.0
				Diborane/0.25 ppm	0.1
H ₂ S/20 ppm	Yes, n/d				
SO ₂ /20 ppm	4				
Hydrogen Chloride	CE3/HCl/30	0-30 ppm 30s<T ₅₀ 70s<T ₉₀	<0.7 ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Amines	No effect
				Ammonia/100 ppm	0.1
				CO ₂ /5000 ppm	0
				Phosphine/0.1 ppm	0.3
				HBr/1 ppm	1.0
				H ₂ S/20 ppm	13
AsH ₃ /0.2 ppm	0.7				
SO ₂ /20 ppm	8				

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
Hydrogen Fluoride	CE3/HF/10	0-10 ppm 40s<T ₅₀ 90s<T ₅₀	<0.25ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				Ammonia/100 ppm	0.1
				CO2/5000 ppm	0
				F ₂ /3 ppm	Yes, n/d
				HCl/10 ppm	6.6
				H ₂ S/20 ppm	0
AsH ₃ /0.2 ppm	0				
SO ₂ /20 ppm	8				
Fluorine	CE3/F2/1	0-1 ppm 30s<T ₅₀ 80s<T ₅₀	<0.02 ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				Hydrogen/1%	0
				CO2/5000 ppm	0
				Cl ₂ /1 ppm	0
				HCl/5 ppm	0
				H ₂ S/1 ppm	-2
AsH ₃ /0.2 ppm	1				
HCN/1 ppm	-3				
Hydrogen Cyanide	CE2/HCN/30	0-30 ppm HF 20s<T ₅₀ 30s<T ₅₀	<0.2ppm	Gas/concentration	Reading
					ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				Ammonia/100 ppm	0
				CO2/5000 ppm	0
				H ₂ /10000 ppm	0
				HCl/5 ppm	0
				Diborane/0.25 ppm	0.4
AsH ₃ /0.2 ppm	1				
NO ₂ /10 ppm	-19				

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
				Gas/concentration	Reading ppm
Phosgene	CE3/COCl2/1	0-1 ppm 60s<T ₅₀ 120s<T ₉₀	<0.02 ppm	Gas/concentration	Reading ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				Hydrogen/1%	0
				ClO2/1 ppm	-3
				Cl ₂ /1 ppm	0.4
				HCl/5 ppm	0
				H ₂ S/1 ppm	0
				AsH ₃ /0.2 ppm	0.2
HCN/5 ppm	0				
Hydrazine	CE2/N2H4/1	0-1 ppm 30s<T ₅₀ 120s<T ₉₀	<0.01ppm	Gas/concentration	Reading ppm
				Alcohols/1000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				Ammonia/200 ppm	0.04
				CO2/5000 ppm	0
				H ₂ /3000 ppm	0
				Cl ₂ /1 ppm	-0.75
				lprOH/200 ppm	11
				AsH ₃ /0.1 ppm	0.1
				NO ₂ /10 ppm	-5.4
Tetrahydrothiophene	CE3/THT	0-50 mg/m ³ 10s<T ₅₀ 30s<T ₉₀	<1.5 mg/m ³	Gas/concentration	Reading mg/m ³
				Butene 1%	6
				Hydrocarbons %	0
				Hydrogen 1%	0
				COS 1%	10
				lprOH/200 ppm	400
				Methane 100%	0
				H ₂ S/1 ppm	0
				TBuSH/10 mg/m ³	10
				Unsat.	Yes,n/d
Hydrocarbons /1000ppm					

GAS	Sensor	Range	Resolution	Cross sensitivities	
				Gas/concentration	Reading ppm
Chlorine dioxide	CE3/ClO2/1	0-1 ppm 20s<T ₉₀ 120s<T ₉₀	<0.02ppm	Alcohols/1000 ppm	0
				Hydrocarbons %	0
				Ammonia/100 ppm	0
				CO2/5000 ppm	0
				H ₂ /3000 ppm	0
				HCN/20 ppm	-0.9
				Cl ₂ /1 ppm	0.3
				AsH ₃ /0.2 ppm	-0.01
				NO ₂ /10 ppm	3.7

I fattori di interferenza possono differire da sensore a sensore e variare col tempo utile di vita.

SENSORI PID

I sensori PID usati nell'RQBOX hanno una lampada con potenziale di 10.6 eV. Sono considerati sensori di gas non affetti da interferenze con altri gas presenti in aria:

- Lamp: 10.6 eV
- CO: 13.79 eV
- H₂O: 12.59 eV
- O₂: 12.02 eV

La sensibilità di riferimento è di 10 ppb per l'isobutilene.

I fattori di risposta di seguito elencati sono stati ottenuti con un sensore PID diverso da quello presente nell'RQBOX (DSO 150/2 della ditta LASTEM), con una lampada di 10.6 eV, rispetto all'isobutilene:

1,2,3-trimethylbenzene	0.49	gasoline	1.1
1,2,4-trimethylbenzene	0.43	heptane	2.5
1,2-dibromoethane	11.7	hydrazine	2.6
1,2-dichlorobenzene	0.5	hydrogen sulfide	3.2
1,2-dichloroethane (11.7 lamp)	0.5	isoamyl acetate	1.8
1,3,5-trimethylbenzene	0.34	isobutanol	4.7
1,4-dioxane	1.4	isobutyl acetate	2.6
1-butanol	3.4	isobutylene	1
1-methoxy-2-propanol	1.4	isooctane	1.3
1-propanol	5.7	isopentane	8
2-butoxyethanol	1.3	isophorone	0.74
2-methoxyethanol	2.5	isoprene (2-methyl-1,3-butadiene)	0.6
2-pentanone	0.78	isopropanol	5.6
2-picoline	0.57	isopropyl acetate	2.6
3-picoline	0.9	isopropyl ether	0.8
4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone	0.55	isopropylamine	0.9
acetaldehyde	10.8	Jet A fuel	0.4
acetic acid	11	JP-5 fuel	0.48
acetone	1.2	JP-8 fuel	0.48
acetophenone	0.59	mesityl oxide	0.47
acrolein	3.9	methanol (11.7 lamp)	2.5
allyl alcohol	2.5	methyl acetate	7
ammonia	9.4	methyl acetoacetate	1.1
amylacetate	3.5	methyl acrylate	3.4
arsine	2.6	methyl benzoate	0.93

benzene	0.53	methyl ethyl ketone	0.9
bromoform	2.3	methyl isobutyl ketone	1.1
bromomethane	1.8	methyl mercaptan	0.6
butadiene	0.69	methyl methacrylate	1.5
butyl acetate	2.4	methyl tert-butyl ether	0.86
carbon disulfide	1.2	methylamine	1.2
chlorobenzene	0.4	methylbenzil alcohol	0.8
cumene (isopropylbenzene)	0.54	methylene chloride (11.7 lamp)	0.85
cyclohexane	1.5	m-xylene	0.53
cyclohexanone	0.82	naphthalene	0.37
decane	1.6	n,n-dimethylacetamide	0.73
diethylamine	1	n,n-dimethylformamide	0.8
dimethoxymethane	11.3	n-hexane	4.5
dimethyl disulfide	0.3	nitric oxide	7.2
diesel fuel #1	0.9	n-nonane	1.6
diesel fuel #2	0.75	nitrogen dioxide (11.7 lamp)	10
epichlorhydrin	7.6	n-pentane	9.7
ethanol	10	n-propyl acetate	3.1
ethyl acetate	4.2	octane	2.2
ethyl acetoacetate	0.9	o-xylene	0.54
ethyl acrylate	2.3	phenol	1
ethyl ether (diethyl ether)	1.2	phosphine	2.8
ethyl mercaptan	0.6	pinene, alpha	0.4
ethylbenzene	0.51	pinene, beta	0.4
ethylene	10.1	propionaldehyde (propanal)	14.8
ethylene glycol	15.7	propylene	1.3
ethylene oxide	19.5	propylene oxide	6.5
p-xylene	0.5		
pyridine	0.79		
quinoline	0.72		
styrene	0.4		
tert-butyl alcohol	3.4		
tert-butyl mercaptan	0.55		
tert-butylamine	0.71		
tetrachloroethylene	0.56		
tetrahydrofuran	1.6		
thiophene	0.47		
toluene	0.53		
trans-1,2-Dichloroethene	0.45		
trichloroethylene	0.5		
trimethylamine	0.83		
turpentine - crude sulfite	1		
turpentine - pure gum	0.45		
vinyl acetate	1.3		
vinyl bromide	0.4		
vinyl chloride	1.8		
vinylcyclohexane (VCH)	0.54		
vinylidene chloride (1,1-DCE)	0.8		

4.2 Problematiche RQBOX

Nel periodo di lavoro con lo strumento RQBOX sono emerse diverse problematiche di utilizzo.

La prima è stata quella di dover sempre avere una fonte di energia nelle immediate vicinanze; questa è stata superata dotando il naso di un apparato fotovoltaico permettendo così un'alimentazione ancorabile in fase di monitoraggio, leggera da trasportare in fase di addestramento e capace di garantire una potenza oraria costante per lunghi periodi di funzionamento. L'apparato è formato da 4 pannelli fotovoltaici di $1,17\text{m}^2$ di area, dimensionato per un consumo di 22Wattora, assorbite dal naso e dal ricevitore in assenza di calcolatore, una batteria da 12v 100AH e un inverter Sinus Solar 550RI (regolatore di carica interno).

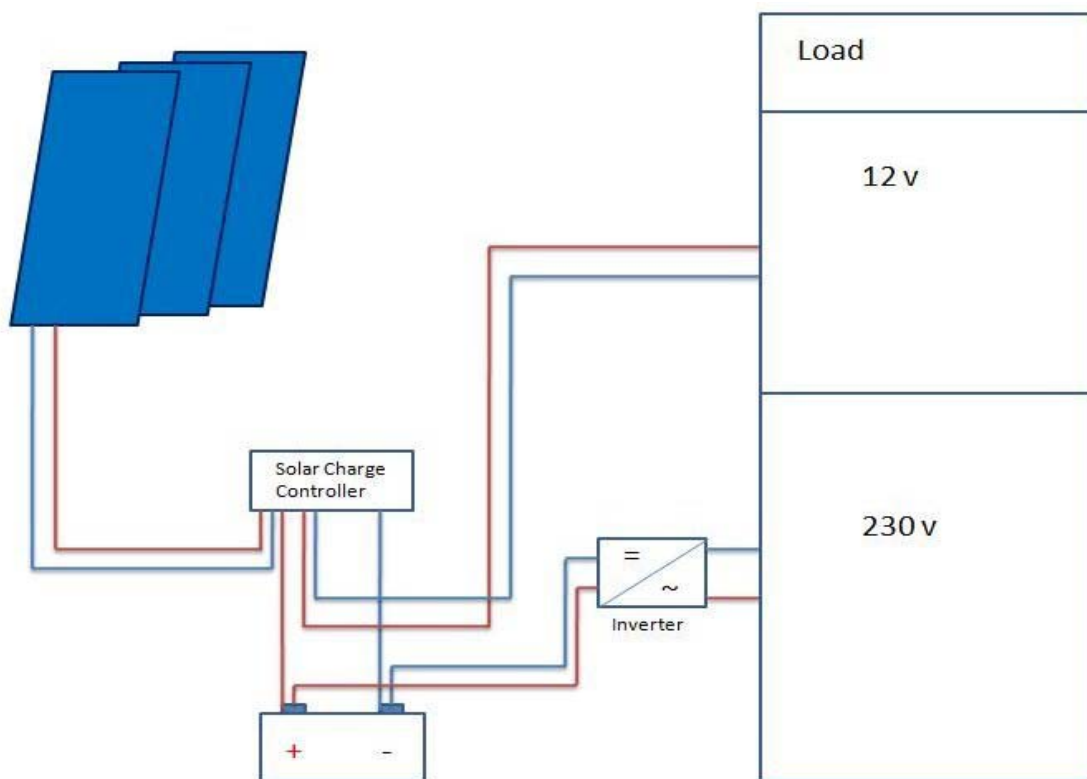


Fig.4.6: impianto fotovoltaico

La necessità di dover fare campionamenti per lunghi periodi nello stesso luogo ha suggerito per esempio la possibilità di un controllo totale dello strumento da remoto.

Un'altra miglioria suggerita è stata quella di poter avere un sistema di memorizzazione dati interno allo strumento, con la possibilità di poterli trasferire periodicamente attraverso una porta USB per esempio ad un hard-disk esterno evitando in questo modo l'utilizzo di un calcolatore in loco, diminuendo il consumo di potenza e velocizzando eventuali situazioni di controllo da parte di un operatore.

Principalmente nella fase di addestramento, nella quale l'alimentazione è fornita da batterie, il problema maggiore è stato quello di dover trasportare diversi oggetti voluminosi e pesanti.

Questo ha suggerito l'eventualità di snellire lo strumento stesso, e la necessità di avere un unico sistema di alimentazione esterno e capace di diverse configurazioni.

4.3 Esperienza di monitoraggio

L'esperienza di monitoraggio è stata svolta presso l'impianto di compostaggio di Contarina S.p.a., sul territorio di Musano di Trevignano (TV), per la valutazione dell'impatto olfattivo e la caratterizzazione delle sorgenti odorigene dell'impianto stesso, mediante analisi chimica e olfattometrica dei campioni prelevati sui punti di emissione interni all'impianto, e stima della frequenza e dell'intensità degli eventi di odore monitorati con un naso elettronico per un periodo di venti giorni in due punti esterni all'impianto.

4.3.1 Tecniche d'indagine e strumentazione utilizzata

Nell'attività di indagine sono state impiegate diverse tecniche:

- Campionamento delle arie: Il prelievo dei campioni di aria è stato eseguito mediante pompa a depressione (effetto polmone) in contenitori in Nalophan da otto litri, che garantisce la conservazione dei campioni di aria per almeno trenta ore e non ne altera l'odore.

- Analisi chimica: per l'identificazione ed il dosaggio delle SOV mediante il sistema GC-MS mod. 6890N-5973N (Agilent technologies) installato presso il Laboratorio di Analisi Strumentale del Dipartimento di Chimica Farmaceutica dell'Università di Pavia.
- Analisi olfattometrica: è una tecnica sensoriale che permette di oggettivare la sensazione di odore esprimendo in numeri (OU/m^3 , unità olfattometriche per metro cubo) una sensazione del tutto soggettiva di un gruppo di persone selezionate (panel) elaborata statisticamente.
- Analisi senso strumentale: caratterizzata da un monitoraggio con sensori specifici, costituisce un approccio diverso e complementare all'utilizzo dell'analisi chimica e olfattometrica. La valutazione in continuo della molestia olfattiva si basa su analizzatori automatici a sensori, i cosiddetti "electronic nose", capaci di monitorare in continuo l'aria nei punti soggetti ad inquinamento di odore e lontani dalla fonte inquinante, e soprattutto di riconoscere "l'impronta elettronica" dell'odore percepito. Il naso viene precedentemente addestrato, campionando e sottoponendo ad analisi sia olfattometrica (panel di annusatori) che elettronica (naso elettronico) le arie emesse da diverse sorgenti odorogene presenti nell'impianto in esame, e tramite elaborazione statistica chemiometrica viene creata una mappa degli odori con le loro rispettive intensità. Si posiziona il naso in un punto adatto (soggetto cioè a odori molesti), e si avvia il monitoraggio delle immissioni per un tempo adeguato. Al termine della campagna, i risultati vengono opportunamente elaborati e integrati con informazioni climatiche e meteorologiche, per fornire un grafico dell'intensità della molestia olfattiva percepita nel punto prescelto, correlato alle cause dell'odore stesso.

A causa di malfunzionamento del naso RQBOX, per questa campagna di monitoraggio è stato impiegato il naso elettronico modello PEN-2 della Airsense correlato di preconcentratore/desorbitore EDU-2 (Airsense). Opera con dieci sensori ad ossidi metallici MOS installati in una cella da 1.8 ml mantenuti ad alta temperatura.

I sensori in uso non sono tutti uguali, differenti semiconduttori, dopanti e diversa temperatura di lavoro.

La risultante dei segnali ottenuti è l'impronta olfattiva del campione e la sua identificazione viene fatta per confronto con le impronte conosciute e memorizzate.

Il campione odorigeno viene aspirato mediante una pompa (pompa 1, Fig.4.7) e immesso nella camera dei sensori con una velocità di flusso di 400ml/min. Una seconda pompa (pompa 2, Fig.4.7) immette aria di bombola o filtrata su carbone attivo con un flusso di 600ml/min per pulire il sistema e fornire lo “zero”.

Usando questo “gas di zero” e confrontandolo con le risposte dei campioni odorigeni analizzati è possibile ridurre una qualsiasi deriva dei sensori (tecnica di misura differenziale). Lo strumento è dotato comunque di autozero, e con questa funzione è possibile aggiungere “gas di zero” direttamente ai campioni odorigeni in modo da diminuirne la concentrazione, evitando così una possibile saturazione dei sensori.

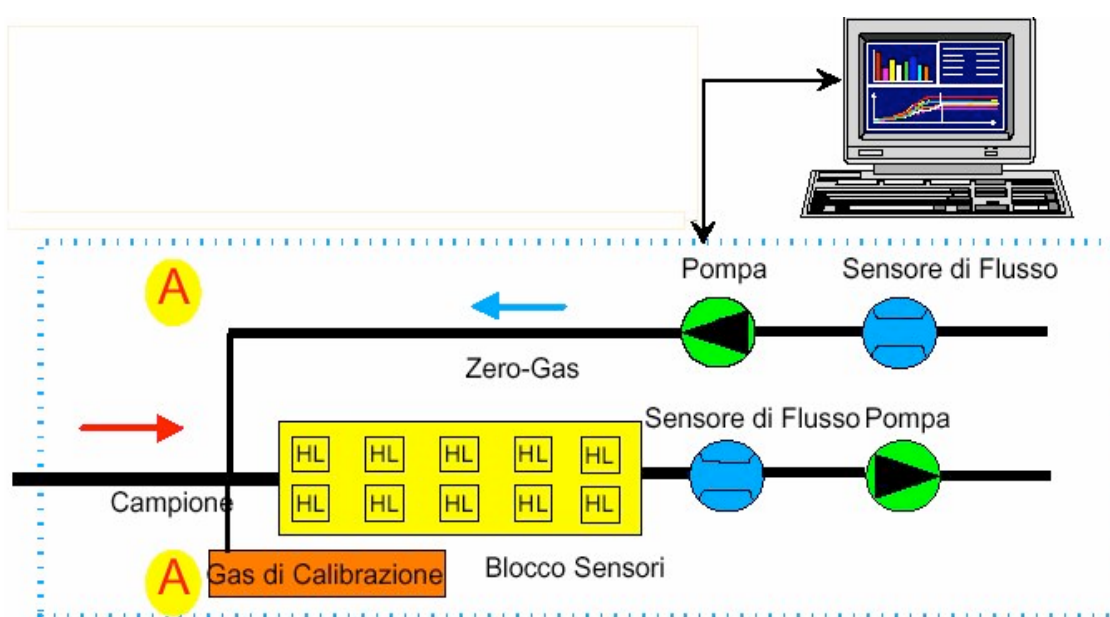


Fig.4.7: schema pneumatico interno al naso elettronico

Il preconcentratore/desorbitore EDU2 è un dispositivo automatico che compie cicli continui di campionamento. È realizzato per l'analisi dei COV (Composti Organici Volatili) e, se impiegato assieme all'unità PEN2 ne aumenta il limite di sensibilità anche di 2 ordini di grandezza.

Può essere usato in problemi che richiedono bassi limiti di analisi.

Un altro vantaggio è che il processo di cattura dei campioni odorigeni può essere reso selettivo. Composti che non sono rilevanti possono essere ignorati usando materiali adsorbenti specifici (per esempio nell'analisi di bevande alcoliche, può essere ignorata l'influenza di diverse concentrazioni di etanolo).

Il sistema lavora anche come unità stand-alone, compiendo automaticamente steps singoli come il campionamento, il desorbimento termico, l'iniezione, la pulizia e il raffreddamento.

È dotato di una fiala di Tenax, dove vengono intrappolati i composti volatili presenti nell'aria campionata, termicamente desorbiti, e successivamente iniettati nel naso elettronico.

In molte applicazioni, un naso elettronico, soffre di bassa sensibilità e di disturbi dovuti all'ambiente circostante, come l'umidità, o alla presenza di composti che non sono di interesse nell'analisi. Questi possono essere evitati in uno strumento come il PEN2 con EDU2 grazie proprio all'azione di desorbimento termico fornendo la possibilità di analisi di composti che erano inaccessibili come l'individuazione dell'aroma in bevande alcoliche (la presenza di elevate concentrazioni di alcool etilico rende impossibile qualsiasi misura sensoriale), l'analisi di campioni prelevati in ambienti con un'alta concentrazione di metano o con una concentrazione di gas permanente ma variabile.

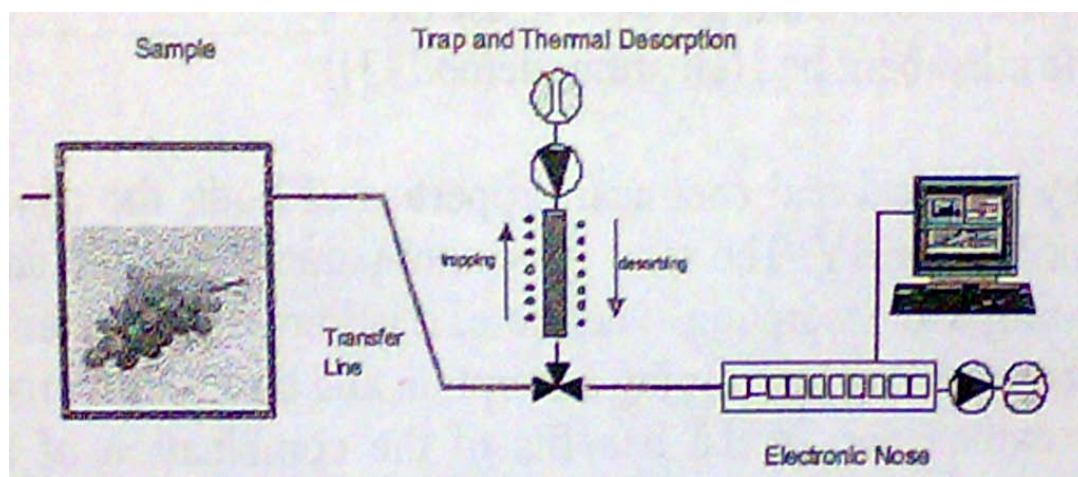


Fig.4.8: Schema funzionale dell'EDU2 con electronic nose

L'intero processo di misura consiste dei seguenti passi:

1. Campionamento, sampling con parametri t_s, T_s, F_s ;
2. Pulitura con parametro T_s ;
3. Desorbimento con parametri t_d, T_d ;
4. Iniezione con parametri T_d, F_i ;

5. Pulitura e raffreddamento con parametri t_c , T_c .

La durata del campionamento t_s può variare dai 20s ai 10min e viene decisa precedentemente dall'operatore. La temperatura di desorbimento e il flusso sono mantenuti costanti $T_s=20\dots50^\circ\text{C}$ e $F_s=20\dots500\text{ml/min}$. Durante il desorbimento la temperatura viene portata a $T_d=260\dots300^\circ\text{C}$ e successivamente il campione viene iniettato nella camera dei sensori con un flusso $F_i=1\dots50\text{ml/min}$. Alla fine del processo c'è la pulitura alla temperatura T_c seguita da una fase di raffreddamento. L'EDU2 è predisposto per essere collegato anche ad altri sistemi analitici ove sia utile un processo di arricchimento-desorbimento.

Con PEN2 è possibile operare in tre modi diversi di campionamento, come indicato nella fig. seguente :

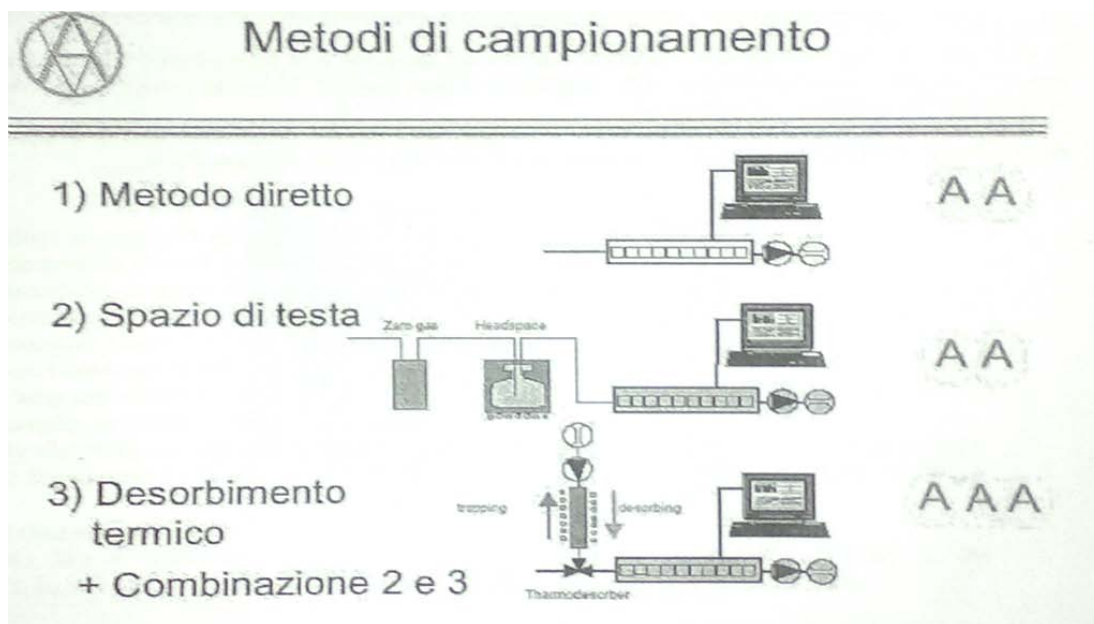


Fig.4.9

Composti volatili con concentrazione inferiore a 1 ppb necessitano di arricchimento prima dell'analisi. Le sostanze gassose sono arricchite a temperatura ambiente su un materiale assorbente e analizzato dopo desorbimento; l'effetto è un aumento di una-due decadi di sensibilità.

Il motivo che risiede nella scelta del Tenax è la sua caratteristica di assorbire solo sostanze volatili (come gli aromi) eliminando così la presenza di alcoli.

In un processo, l'analizzatore sensoriale avverte immediatamente la differenza rispetto all'odore standard ed è in grado di identificarlo. I risultati sono espressi attraverso l'analisi multivariata dei dati ottenuti tramite i metodi PCA, LDA, DFA o le reti neurali artificiali (Kohonen map).

Per le elaborazioni statistiche e chemiometriche ci si avvale del programma XLStat (Addinsoft), corredato di 3dMiner.

La PCA è finalizzata a trovare un numero limitato di fattori (solitamente le prime due o tre componenti principali) che contengono il maggior numero di informazioni dei dati originari.

Partendo dal baricentro dei punti si individua la direzione (di massima informazione) nella quale i punti sono più dispersi, successivamente si trova la direzione preferenziale fra le direzioni normali alla retta precedente: con queste due rette si ha un modello planare, che spesso è sufficiente a rappresentare la situazione; identificando la terza componente si arriva al modello tridimensionale.

Si ricavano quindi le relazioni e le analogie tra i campioni e/o classi considerate assegnando ad ogni variabile uguale importanza.

La LDA stima un'unica matrice di covarianza pesata e calcola una funzione discriminante lineare che separa gli oggetti per ottenere la massima discriminazione possibile tra i centri delle diverse classi e la minima tra gli oggetti appartenenti alla stessa classe.

Questa analisi permette una visualizzazione grafica dei risultati simile all'analisi PCA.

Il grado di similarità tra campioni può essere valutato mediante la "cluster analysis"; se il grado di risulta piccolo sono simili, viceversa sono diversi. Le distanze vengono calcolate utilizzando diversi algoritmi (euclideo, di Mahalanobis, ecc) che trasformano le misure di distanza in misure di similarità

4.3.2 Esecuzione della campagna di analisi

Precedentemente alla mia esperienza in campo sono stati fatti dei sopralluoghi nell'impianto per l'individuazione delle sorgenti emmissive più significative, tali cioè da possedere un odore caratteristico e un flusso di odore misurabile.

I campionamenti sono stati effettuati sui biofiltri a valle dell'impianto di aspirazione del reparto di bi ossidazione, sui cumuli in maturazione, del compost e del verde.

Addestramento del naso elettronico

La procedura di addestramento è la fase più dinamica di tutta la campagna. L'operatore trasporta il naso in tutte le zone dell'impianto dalle quali si sprigiona odore ottenendo in questo modo un set di informazioni caratteristiche, dette impronte odorigene, atte a descrivere le sorgenti da utilizzare per l'addestramento del naso elettronico.

Contemporaneamente al prelievo di campioni per le analisi analitiche, vengono prelevati campioni di diverse sorgenti da utilizzare per l'addestramento.

Per caratterizzare l'odore di fondo ambientale, vengono inoltre effettuati campionamenti nei due punti esterni all'impianto.

Presso il laboratorio olfattometrico dell'Università di Pavia, i campioni sono stati analizzati con il naso elettronico sia in concentrazione tal quale sia previa diluizione ad 1/4 e a 1/8. Nel caso in cui ci fossero concentrazioni tali da generare valori di intensità olfattometrica troppo elevati si effettuano successive diluizioni a 1/16 e 1/32.

L'operazione di diluizione permette di arricchire il training set di ogni sorgente emissiva con impronte odorigene d'intensità inferiori, simulando quello che nella condizione reale avviene con la dispersione in atmosfera dovuta ai fattori meteorologici.

Monitoraggio in continuo con il naso elettronico

La scelta delle posizioni del monitoraggio in continuo dell'inquinamento odorigeno è stata fatta in accordo con le Amministrazioni locali e il gestore dell'impianto in base alle segnalazioni pervenute dai cittadini, e considerando le condizioni climatiche ed orografiche del territorio.

L'esperienza di monitoraggio è iniziata il giorno 21 luglio 2009 all'interno dell'impianto di compostaggio Fig.4.10, ed ha interessato il campionamento in 18 punti diversi tra:

- Presidio depurativo: uscita e ingresso biofiltro nord e sud;
- Arie di processo: reparto bi ossidazione e reparto umido;

- Arie di sorgenti aerali: cumulo compost finito, cumulo maturazione, cumulo verde triturato.

Lo strumento è stato programmato per un monitoraggio in continuo secondo i seguenti parametri:

flusso di campionamento	300ml/min
Tempo di campionamento	3,5 min
Durata del ciclo di analisi	12 min
Tipo di misura	G/G ₀ ogni secondo per tutti i sensori
Aria di lavaggio sensori (zero)	aria ambiente con filtro a carboni attivi

Il giorno successivo si è completata l'analisi all'interno dell'impianto e successivamente il naso elettronico è stato installato presso il civico 17 di via Sant'Elena a 50 metri dal confine Nord dell'impianto, con la sonda di prelievo posizionata all'esterno del primo piano dell'abitazione ed esposta verso Sud (posizione 1).

Il monitoraggio è iniziato il giorno stesso ed è durato per 15 giorni, successivamente il naso è stato installato presso il civico 80 di via Treviso a circa 300 metri a Sud-Ovest dell'impianto, con la sonda di prelievo rivolta verso Est (posizione 2). Anche in questo caso il monitoraggio è durato 15 giorni.



fig.4.10: punti di campionamento

4.3.3 Valutazione dei risultati analitici

Le considerazioni si riferiscono ai risultati ottenuti nella campagna di misure del 21 ottobre 2008 e le quantificazioni olfattometriche eseguite si riferiscono a campioni di arie delle emissioni dal biofiltro (campioni 1, 2, 3, 4) e da superfici emissive prive di flusso (campioni 9,13,16).

Riportiamo nella tabella seguente i risultati dell'analisi olfattometrica.

	concentrazione di odore OU/m ³ (*)	temperatura °C	umidità %	Temp. del letto °C	SOER OU/m ² s (**)	OER OU/s(**)
Biofiltro sud campione 1	380	27,5	74,0	26,9		Con valore medio al biofiltro di 410 OU/mc OER risulta 11.388
Biofiltro sud campione 2	200	27,6	75,0	26,9		
Biofiltro nord campione 3	540	24,9	66,0	28,0		
Biofiltro nord campione 4	510	26,2	68,0	30,6		
Ing. Biofiltro campione 5	14.000	-	-	-		
Repat. Biossidaz campione 7	290	-	-	-		
Cumulo compost campione 9	3.400	19,3	60,0	29,0	2,146	343,4
Cumulo matur campione 13	36.000	26,2	62,5	73,6	22,73	3.182
Cumulo verde campione 16	33.000	21,0	62,4	26,7	20,83	6.542
Repar. Umido campione 18	1.100	-	-	-		

Tab.11: risultati dell'analisi olfattometrica

Il dato relativo all'efficienza di controllo della quantità di odore è piuttosto elevato, 97%. Tale efficienza si riferisce a valori riscontrati su quattro campioni prelevati dalla superficie emissiva del medium e da un campione di aria preso al plenum del biofiltro stesso.

Va rilevato che i dati riscontrati evidenzerebbero un funzionamento ottimale del presidio. Una certa perplessità destano invece i valori dei parametri fisici relativi alle arie prelevate. Se i dati relativi alle temperature hanno una certa rispondenza, così non si può dire per i valori delle velocità e il contenuto di umidità.

Va osservato che tali considerazioni vanno riferite ai parametri che usualmente caratterizzano medium per la biofiltrazione convenzionale, cioè secondo Ottengraf, Pomeroy, per i quali si prevedono valori centesimali delle velocità (alla superficie di emissione) e valori di umidità prossimi alla saturazione per le arie in uscita.

Per il biofiltro in questione si sono misurati valori delle velocità molto bassi, di un ordine di grandezza inferiore a quelli che corrispondono a dimensionamenti usuali della velocità di flusso nel medium stesso (circa $100\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$).

Elaborazione dei risultati

I dati meteo sono stati elaborati al fine di ricavare una corrispondenza tra l'andamento climatico della zona e le risposte dei sensori del naso elettronico.

Presi in considerazione i valori di direzione di provenienza del vento e di velocità media per ogni direzione, si individua una situazione nettamente caratterizzata da una frequenza di venti che spirano da N-NE con velocità medie di 0,4-0,6 m/s, tendenzialmente una condizione di calma di vento durante le ore notturne (<0,5 m/s) che raggiungono picchi di 1 m/s durante le ore centrali della giornata (vedi fig.4.11 e fig 4.12).

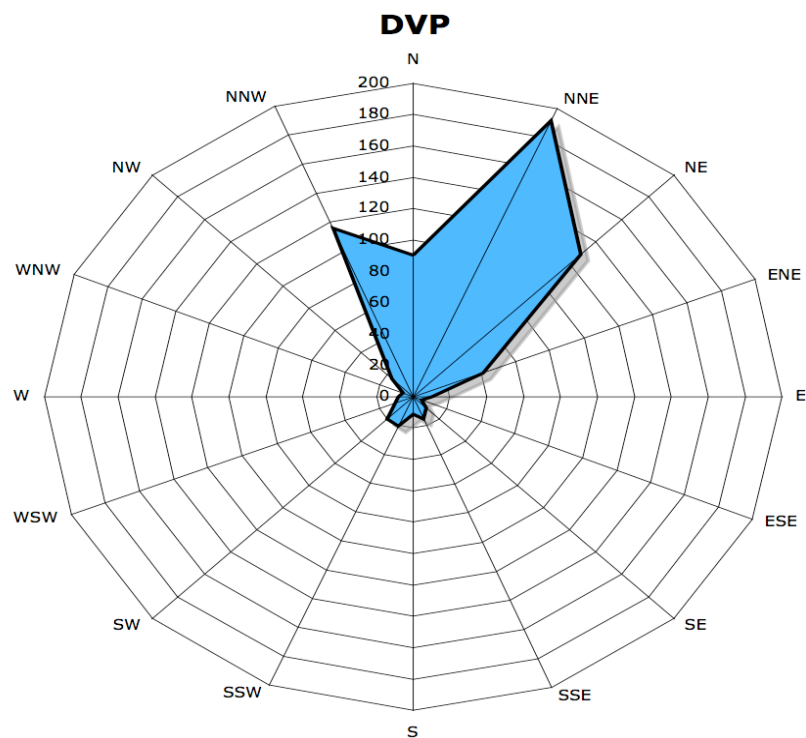


Fig.4.11 : direzione di provenienza del vento

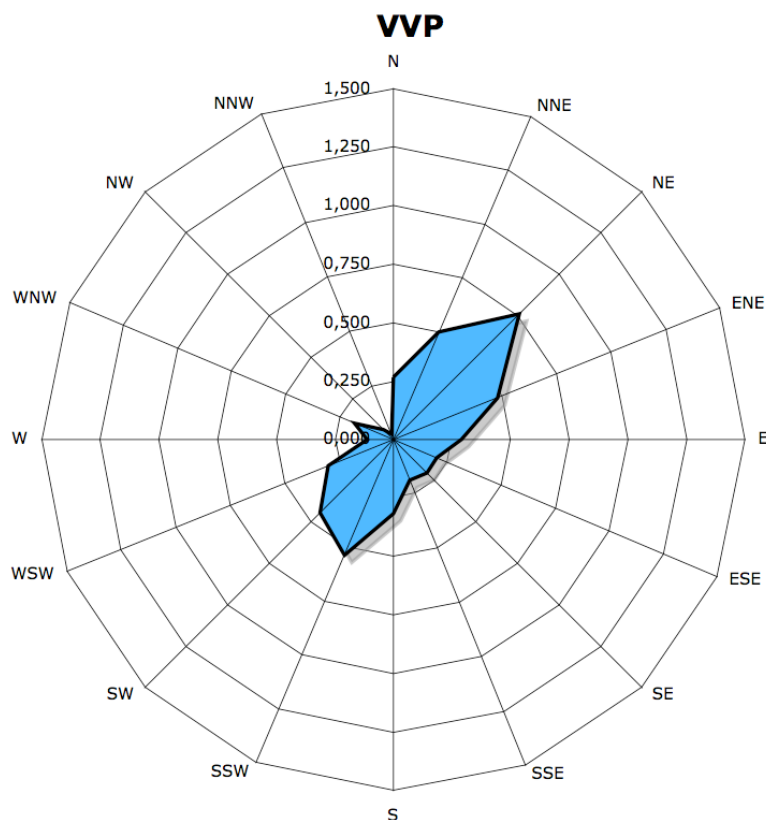


Fig. 4.12: velocità del vento mediata sul settore

Il campionamento con il naso elettronico abbinato alla preconcentrazione, ha portato ad avere un ciclo di misura di 12 minuti, dei quali 3,5 minuti per il campionamento dell'aria ambientale e 8,5 minuti per la pulizia dei sensori, tale per cui si descrive la condizione odorigena giornaliera con una serie di 120 campionamenti giorno.

Il corretto utilizzo dell'analisi alle componenti principali ha richiesto due differenti training set da utilizzare per il riconoscimento degli odori, il primo costituito da tutte le diluizioni dei campioni di odore, mentre nel secondo training set non si sono potuti accettare i campioni a concentrazione tal quale ma solamente quelli ad elevato numero di diluizioni, diminuendo in questo modo la qualità dei riconoscimenti.

Per il monitoraggio 1 si sono potuti ottenere impronte odorigene differenziate per classi di odore (cumuli di maturazione, cumuli di verde, biofiltro, fondo) e per categorie d'intensità (marcato, percepibile, non percepibile, fondo), dando quindi origine a 11 differenti classi di odore.

Per il monitoraggio 2 è stato invece possibile assegnare le impronte odorigene a tre categorie generali d'intensità. Una prima categoria "fnd" rappresentante l'odore del fondo

ambientale caratteristico dell'area o riconducibili ad altre tipologie di sorgenti , una seconda categoria “lim” rappresentante quelle impronte odorogene nell'intorno della curva limite della percezione dell'odore per le quali risulta difficile effettuarne una caratterizzazione, mentre la terza categoria “odr” rappresentante gli eventi di odore.

Di seguito (Fig.4.12,4.13 e Fig.4.14,4.15) vediamo La rappresentazione grafica dell'intero periodo di campionamento è stata suddivisa in sottoperiodi da due giornate ciascuno. Ogni sottoperiodo è rappresentato in un unico foglio di monitoraggio, nel quale sono messi a confronto i grafici dei parametri significativi, allineati sotto la stessa scala temporale suddivisa in intervalli di sei ore.

Il primo grafico riassume i parametri meteorologici di velocità e direzione del vento, principali responsabili delle variazioni della dispersione degli inquinanti in atmosfera, registrati dalla centralina meteorologica ARPAV di Treviso.

Il secondo grafico rappresenta l'andamento della risposta sensoriale dello strumento, inteso come la sommatoria dei valori assoluti dei singoli sensori.

Il terzo grafico invece fornisce il risultato del riconoscimento dell'impronta odorigena alla classe d'odore di appartenenza. Ad ogni classe è stato assegnato un numero che, come descritto nella legenda posta sotto il grafico, determina l'appartenenza della singola misura alla classe assegnata dall'elaborazione della PCA (ad es. per i grafici del monitoraggio 2, al valore “1” corrispondono gli odori del fondo, al valore ”2” quelli della classe limite e al valore “3” corrispondono i riconoscimenti degli eventi odorigeni).

Monitoraggio 1 _ giorni 27 - 28 Ottobre

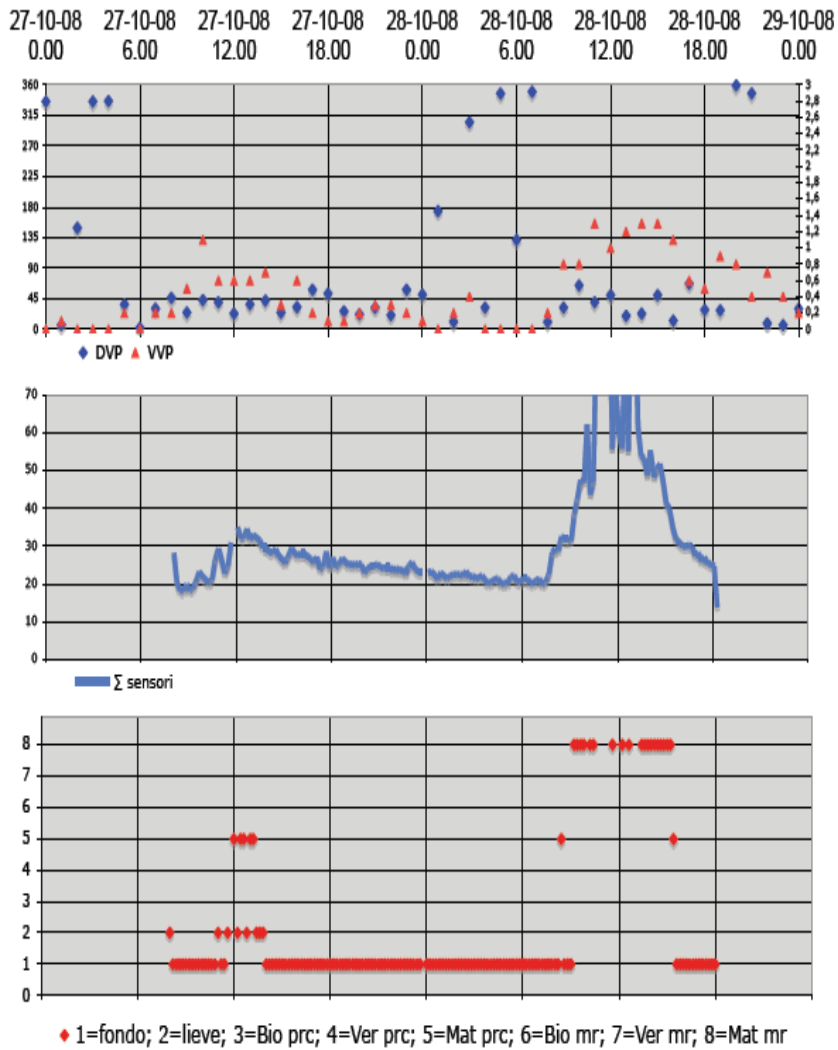


Fig.4.12

Il quarto grafico, in Fig. invece è la rappresentazione della distribuzione degli eventi di odore (cluster) negli assi principali F1 e F2 dopo l'elaborazione dei valori dei sensori con l'analisi alle componenti principali.

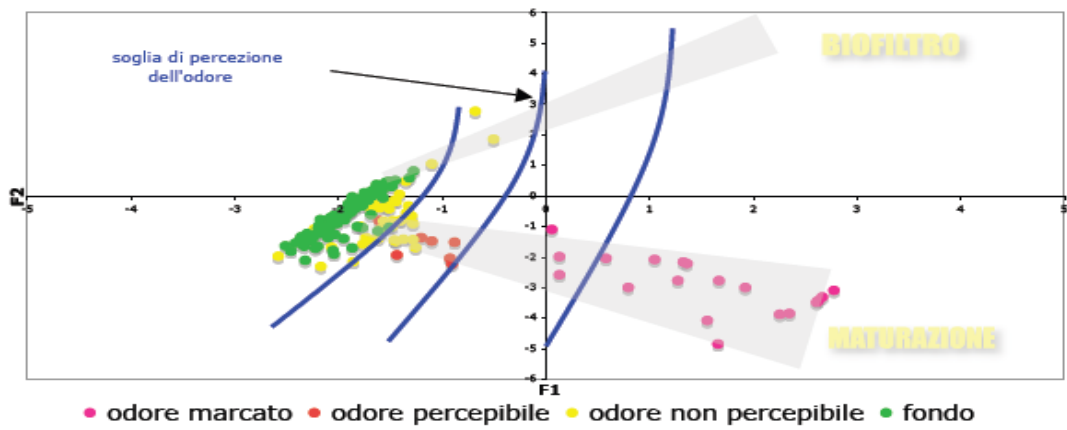


Fig.4.13

Monitoraggio 2 _ giorni 09 - 10 Novembre

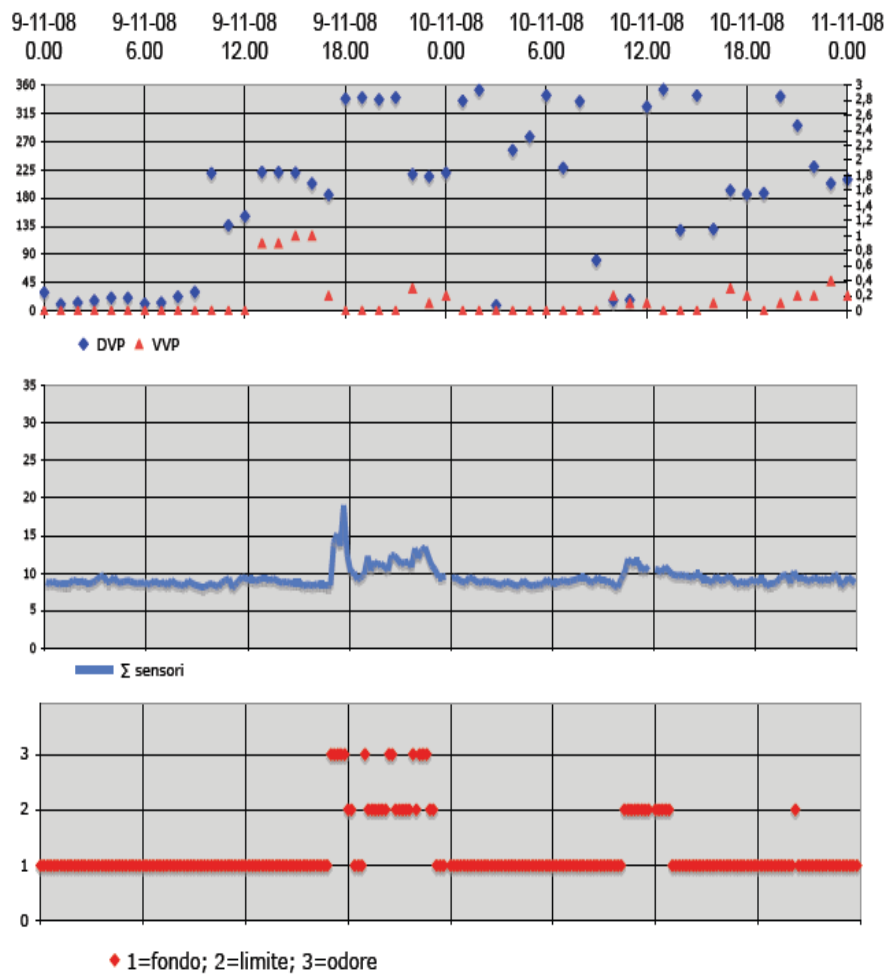


Fig.4.14

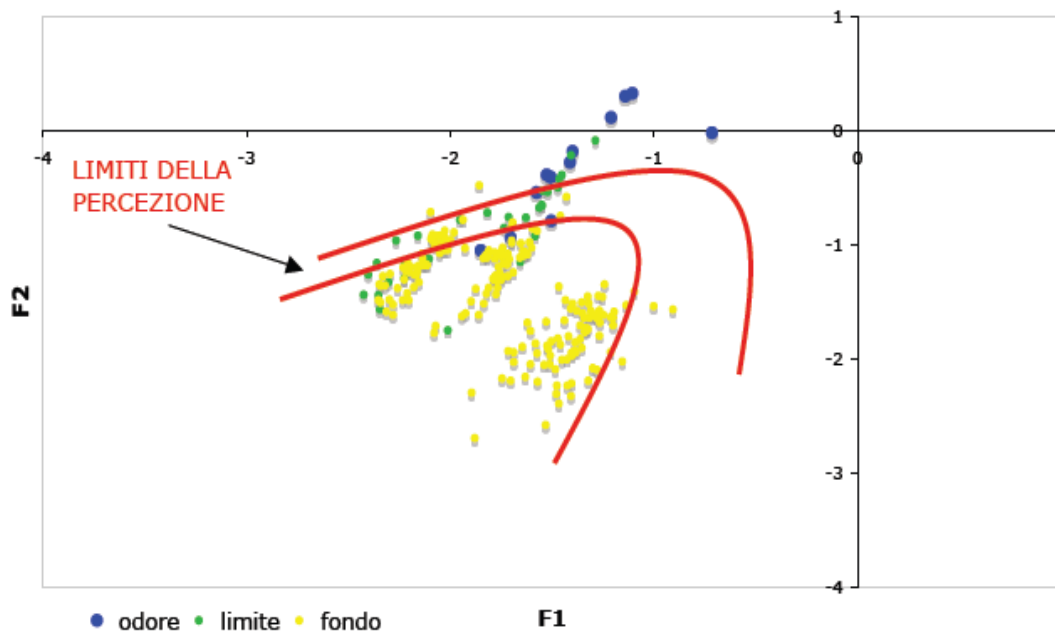


Fig.4.15

L'esigenza di ridurre le n-dimensioni in un grafico bidimensionale ha comportato la rappresentazione delle sole prime due componenti principali più alte in grado, quindi le discordanze che si riscontrano tra l'assegnazione delle classi di odore e la rispettiva rappresentazione grafica nel piano cartesiano sono riconducibili al mancato contributo grafico dalla terza componente principale (F3=profondità). Per lo stesso principio, anche le curve di demarcazione delle classi nel piano F1-F2 devono essere interpretate come la proiezione sul piano di forme geometriche generate nelle tre dimensioni.

4.3.4 Valutazione dei risultati

I dati riepilogativi che descrivono la frequenza degli eventi odorigeni sono stati rapportati al totale degli eventi validati, quindi senza tener in considerazione i periodi di fermo dello strumento e i valori di overflow registrati dallo strumento.

Il totale degli eventi considerati nel primo periodo è stato di 7,75 giorni complessivi per un'efficienza del solo 60%, causa frequenti interruzioni dell'alimentazione elettrica, mentre l'efficienza durante la seconda campagna di misura ha raggiunto 85%, per un periodo di copertura pari a 12,3 giorni complessivi.

Nelle tabelle *Tab 12* e *Tab13* sono riportati i risultati ottenuti dal monitoraggio

con il naso elettronico nei due diversi punti di campionamento. Le percentuali di assegnazione degli eventi sono suddivise per classi di odore e per intensità di odore. La diversa collocazione dello strumento, in termini di distanza dalla sorgente, ha comportato una diversa rappresentazione dei risultati finali.

Nel primo caso, il punto di campionamento risulta più vicino alla sorgente e la qualità dei valori dell'addestramento è stata sufficiente a differenziare le varie impronte di odore originate dall'impianto.

E' stato quindi possibile effettuare una caratterizzazione dei risultati sia per classi di odore che per intensità relativa ad ogni tipologia di sorgente emissiva.

Intensità dell'odore	Classi di odore				N° di eventi	% degli eventi
	Maturazione	Verde	Biofiltro	Fondo		
odr Marcato (mr)	29	17	7		53	5,69
odr Percepibile(prc)	32	21	13		66	7,09
odr NON Percepibile	41	18	50	93	212	21,72
odr Fondo				609	609	65,48
Totale	102	56	70	702	930	99,98

Tab.12: risultati monitoraggio 23 ottobre 5 novembre

Dalla tabella 12 e nello specifico dai grafici in Fig.12 e Fig.13, si visualizzano il numero di eventi assegnati alle differenti classi di odore ripartite per similarità col training set (Maturazione, Verde, Biofiltro, Fondo), inoltre ad ogni classe è stato attribuito un grado di intensità dell'odore.

Con l'aggettivo "Marcato" si qualificano gli episodi di odore nettamente percepibili e riconducibili ad una determinata sorgente, mentre con l'aggettivo "Percepibile" si intendono gli eventi di minor intensità ma comunque al di sopra della soglia di percezione umana. Queste due categorie determinano la frequenza degli episodi di odore molesto attribuibili all'impianto di compostaggio, per un totale di 12,78% del tempo di monitoraggio.

All'interno della categoria "NON Percepibile", gli odori hanno pari livello d'intensità ma vengono riconosciuti dal naso elettronico come impronte odorogene differenti, quindi alcune riconducibili all'impianto altre no. Tali eventi, per effetto dell'assuefazione della

percezione olfattiva umana, si manifestano al naso umano senza distinzione e possono quindi essere ragionevolmente considerati odori paragonabili al fondo.

L'ultima categoria, "fondo", rappresenta l'assenza di percezione olfattiva che costituisce il fondo ambientale.

Nel secondo monitoraggio è stato riscontrato che il sito è bersaglio di odori di diversa natura che interferiscono sul riconoscimento dell'aria campionata (in particolar modo il traffico autoveicolare). L'effetto della diluizione in atmosfera che miscela gli odori e ne attenua l'intensità, come pure l'interferenza di vari odori ambientali, provocano una riduzione della qualità dei risultati, che impedisce il riconoscimento delle tipologie di sorgenti e permette una discriminazione per intensità di odore.

Classi di intensità	Intensità dell'odore	N° di eventi	% degli eventi
Odore	Superiore alla soglia di percezione	77	5,23
Limite	Fascia intermedia, percezione non definibile	177	12,03
Fondo	Inferiore alla soglia di percezione	1217	82,73
Totale		1471	99,99

Tab. 13

Dalla tabella 13 e nello specifico dai grafici in Fig.14 e Fig.15, il dato significativo è rappresentato dal 5,23% degli eventi classificati come reale presenza di molestia olfattiva assegnata all'impianto di compostaggio.

Gli eventi di odore riconducibili alla classe "limite", cioè il 12,03%, non possono essere attribuiti ad un preciso valore d'intensità o di tipologia di sorgente d'origine, ma appartengono ad una fascia di percezione dell'odore delimitata da due diverse soglie, la più alta rappresenta la minima concentrazione percepibile mentre la più bassa rappresenta la massima concentrazione non percepibile. In pratica, si tratta di una fasci d'incertezza che potrà essere ridotta solo aumentando la numerosità del training set e migliorando le procedure di addestramento del naso elettronico.

La classe "fondo", come per il primo monitoraggio, rappresenta l'assenza di percezione olfattiva che costituisce il fondo ambientale.

[41]

CAPITOLO 5

PROBLEMI APERTI E TRENDS FUTURI

5.1 Problemi aperti e trends futuri

Questo lavoro mi ha portato a vedere e considerare uno strumento di misura come il naso elettronico come un vero e proprio veicolo di informazione dal mondo esterno a noi. Nella vita di tutti i giorni possiamo trovare innumerevoli applicazioni che un e-nose potrebbe soddisfare, ogni volta che annusiamo, e cosa più importante: può sostituirci in tutte quelle situazioni in cui l'ambiente può essere dannoso o letale per l'uomo.

Tuttavia, le limitazioni più importanti che lo strumento ha derivano proprio dal suo elemento di contatto con il mondo: l'array di sensori.

I criteri di scelta dei sensori, stabilità, sensibilità ad alcune classi odorogene (più genericamente "composti di interesse"), e il successivo processo di allenamento dell'array con ogni possibile composto che si incontra..., riducono la flessibilità dello strumento.

È impossibile un addestramento nei confronti di ogni possibile composto. E se anche lo fosse bisogna ricordare le eventuali ricalibrature dei sensori.

Molto dipende dalla scelta degli algoritmi di classificazione, una scelta inappropriata può portare a risultati insoddisfacenti.

Questa situazione ha ristretto le possibili applicazioni a quelle in cui si sa più o meno cosa cercare.

Si sono avuti dei miglioramenti nelle tecniche di analisi dei patterns con dei sistemi di mappatura più potenti come le MLP. Questa e altri metodi auto adattabili stanno diventando i punti forte del riconoscimento predittivo di VOC.

Misure prolungate nel tempo, che da una parte permettono di avere una visione globale della situazione in cui lo strumento si trova ad essere, producono un numero enorme di dati che diventa un problema nella fase di processamento.[42]

Per sopperire a questi problemi la ricerca e lo sviluppo sono oggi indirizzati verso l'uso e l'ottimizzazione di sistemi sensoriali modulari. Questo potrebbe fornire la necessaria flessibilità nell'adattare il sistema a una serie di applicazioni e permettere a nuove tecnologie e a nuovi concetti di estendere l'analisi chimico-sensoriale.

Sistemi di sensori modulari potrebbero essere impiegati nella termodinamica, nella cinetica, nel riconoscimento molecolare come la tossicità.

L'adattamento del sistema a una specifica applicazione verrebbe raggiunto variando solo alcuni parametri critici che devono essere ottimizzati. In molti casi la procedura di pattern-recognition potrebbe rimanere la stessa.

Una volta che la specifica applicazione fosse soddisfatta si avrebbe uno strumento specifico e facile da usare e capace di incontrare e ripagare le aspettative di molte persone. [43]

L'insieme di EN disponibili oggi non si limita a un dispositivo basato su chemoresistors o su sensori gravimetrici ma comprende anche quei modelli dotati di sensori ottici o sistemi con un spettrometro di massa o cromatografia flash di gas.

Sul mercato troviamo strumenti per il campo militare, la sicurezza, alimentare, medico e farmaceutico e anche per il campo automotive ma con l'aumento dei danni sulla salute e sull'ambiente il monitoraggio ambientale è diventato molto importante. Un naso elettronico può essere impiegato nella rilevazione di tossicità o di componenti dannosi come il monossido di carbonio superando le normali tecniche di olfattometria che utilizzano panel.

C'è un considerevole interesse nell'uso di questo strumento in ambito medico, uno strumento in grado di usare le informazioni volatili per diagnosticare infezioni, intossicazioni o altri problemi metabolici. Esperimenti in vitro hanno dimostrato la capacità del EN di riconoscere e distinguere tra diversi tipi di funghi e batteri.

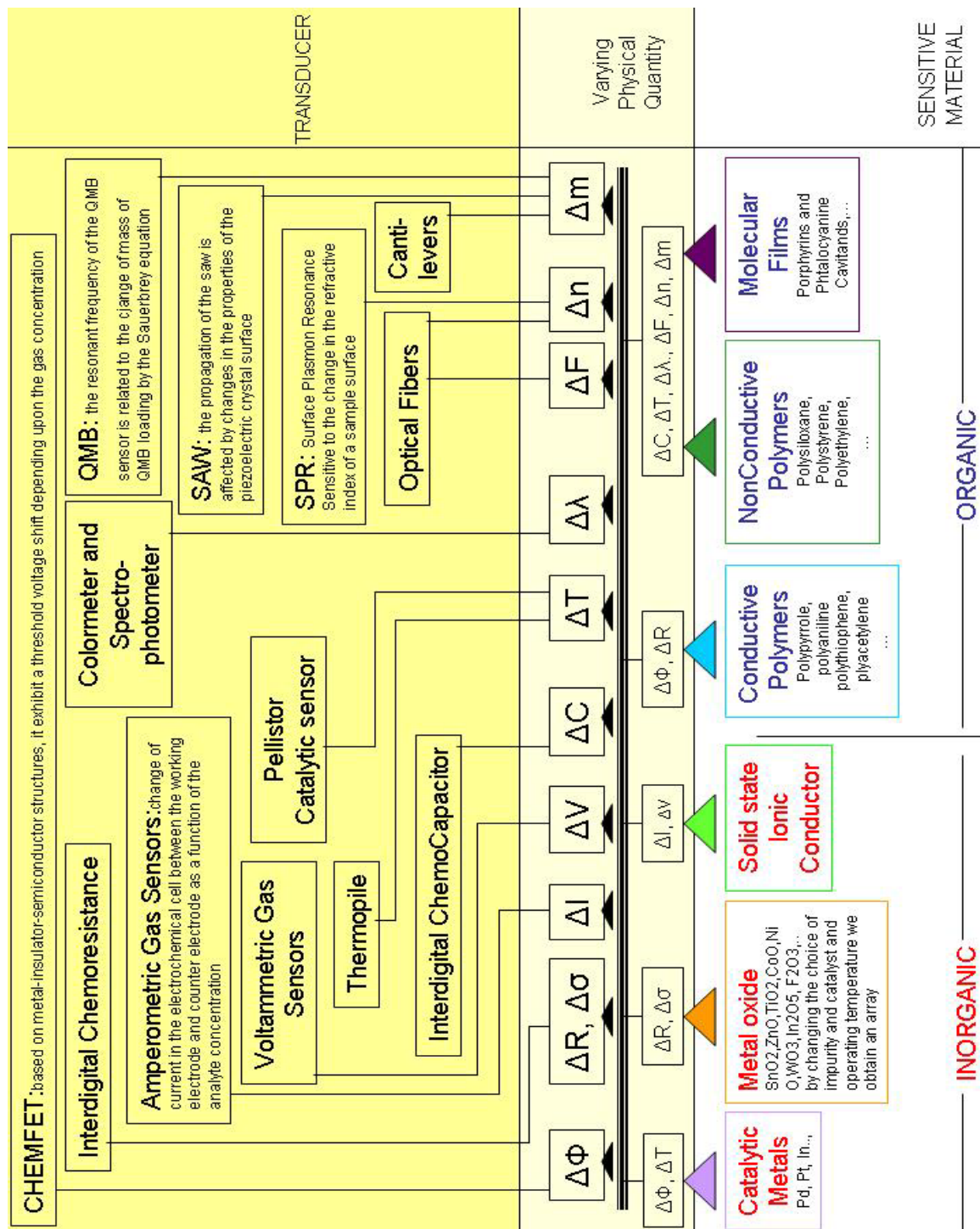
Il trend di evoluzione dello strumento riguarda anche nuovi tipi di sensori, con nuovi tipi di strato sensibile, basato per esempio sul DNA, su recettori naturali immobilizzati; nuove tecniche di preconcentrazione e pretrattamento. [44]

Oggi un naso elettronico affianca ancora le classiche tecniche di analisi ma in confronto ha alcuni vantaggi come il costo, la portabilità e la facilità d'uso, e ha tutto il potenziale per entrare nella nostra vita di tutti i giorni.

Concludiamo con una rappresentazione schematica necessaria per raccogliere tutte le caratteristiche chimiche, fisiche ed elettroniche che ci permettono di classificare le tecnologie esistenti degli e-nose.

Il materiale sensibile è la caratteristica alla base di una classificazione. Questo perchè la scelta del materiale chimico interattivo determina il meccanismo di transduzione e la base del dispositivo.

Nella figura seguente viene dato uno schema di classificazione per i nasi elettronici attuali.



References

Capitolo 1

- 1: EN 13725, (2003) Air quality – determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry. Comité Européen de Normalisation, Brussels.
- 2: Leffingwell J.C., (2003). Chirality & Bioactivity I: Pharmacology. Leffingwell Reports, vol. 3, n.1.
- 3: Wise P. M., Olsson J. M., Cain W. S., (2000). Quantification of Odor Quality. Oxford University Press.
- 4: <http://www.negrisud.it/ambiente/speciazione.pdf> , centro di salute ambientale “G.Paone” consorzio mario negri sud- Campionamento e speciazione degli odori.
- 5: http://www.ventilazioneindustriale.it/mdbdatabase/memo/19_parteing.pdf.
- 6: Gardner J. W., Barlett P. N., (1994). A brief history of electronic nose, Sensors Actuators. 18-19, 211.

Capitolo 2

- 7: Littaru P., (2000). Il problema degli odori nella legislazione ambientale nazionale ed internazionale: prescrizioni, limiti e linee guida. IA Ingegneria Ambientale, vol.29, n.1.
- 8: Verein Deutscher Ingenieuer (VDI) 3881, (1980). Olfactometry: Determination of odour threshold.
- 9: AFNOR NF X 43-101. Méthode de mesurage de l’odeur d’un effluent gazeus. AFNOR NF X 43-104. Mesures dolfactometriques – Mesurage de l’odeur d’un effluent gazeus.

Capitolo 3

- 10: T.C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J.W. Gardner. Handbook of machine olfaction, Electronic nose technology. WILEY-VCH (2003), cap. 4, pag. 79-100.
- 11: I. Lundstrom, S. Shivaraman, C. Svensson, L. Lundkuist. Appl. Phys. Lett., 1975, 26, pag. 55–57.
- 12: I. Lundstrom, E. Hedborg, A. Spetz, H. Sundgren, F. Winquist. Sensors and Sensory System for an E-nose, Eds. J. W. Gardner and P. N. Barlett, NATOASI Series (Kluwer, Dordrecht), 1992, 212-303-319.
- 13: J. N. Zemel. Sens. Actuators A, 1996, 56 (1–2) 57–62.
- 14: G. Z.Sauerbrey. Z, Phys., 1959, 155, 206–222.

- 15:** C. G. Fox, J. F. Alder. Techniques and mechanisms in gas sensing, Eds. P.T.Mosely, I.O.W.Norries and D.E.Williams, (Adam Hilger, Bristol), 1991, 324–346.
J. W. Grate, S. J. Martin, R. M. White. Anal. Chem., 1993, 65, 987–996.
- 16:** D. W. Ballantine, R.M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, G. C. Frye, E. T. Zellers, H.Wohltjen. Acoustic Wave Sensors, Theory Design and Physico-Chemical Applications, (Academic Press, NY) 1997.
- 17:** Photoionization Detectors (PIDs) [Technology for Detection of Volatile Organic Compounds. Data Sheet-07-2092/March 2005 ©MSA 2005 Printed in U.S.A.
- 18:** T.C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J.W. Gardner. Handbook of machine olfaction, Electronic nose technology. WILEY-VCH (2003), cap. 5, pag. 105-130.
- 19:** A. Spetz, F. Winqvist, H. Sundgren, I. Lundstrom. 1992, in Gas Sensors (Ed.: G. Sverveglieri), Kluwer Academic Publishers, 1992, 219–279.
J. V. Hatfield, J. A. Covington, J. W. Gardner. Sens. Actuators B, 2000, 65(1–3), 253–256.
I. Lundstrom, E. Hedborg, A. Spetz, H. Sundgren, F. Winqvist. In Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose, (Eds.: J. W. Gardner, P. N. Bartlett), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, 303–319.
- 20:** K. Ikohura, J. Watson. The Stannic Oxide Gas Sensor, Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, FL., 1994.
- 21:** M. Benammar, W. C. Maskell. J. Phys. E: Sci. Instrum., 1989, 22, 933–936.
- 22:** A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, W. Gopel. Sens. Actuators B, 1999, 58(1–3), 302–309.
S. Jonda, M. Fleischer, H. Meixner. Sens. Actuators B, 1996, 34(1–3), 396–400.
- 23:** A. P. Lee, B. J. Reedy. Sens. Actuators B, 2000, 69(1–2), pp. 37–45.
- 24:** L. Benettazzo, C. Narduzzi, Dispense di Misure per l'automazione e la produzione industriale, seconda parte. Ed. Libreria Progetto, Padova. (2008) ,pag.32-50.
- 25:** K. Ikohura, J. Watson. The Stannic Oxide Gas Sensor, Principles and Applications, CRC Press, Boca Raton, FL., 1994.
- 26:** R. Pallas-Areny, J. G. Webster. Sensors and Signal Conditioning, 2nd Edition, Wiley, New York, 2001
- 27:** P. Mielle. Sens. Actuators B, 1996, 34(1–3), 533–538.
- 28:** J. J. Carr. Designer's Handbook of Instrumentation and Control Circuits, Academic Press, San Diego, CA, 1991.
- 29:** Figaro, General Information for TGS Sensors, Figaro Engineering, Inc., Osaka, Japan, 1996.
- 30:** L. Benettazzo, C. Narduzzi, Dispense di Misure per l'automazione e la produzione industriale, prima parte. Ed. Libreria Progetto, Padova. (2008) ,pag.25-80.
- 31:** T.C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J.W. Gardner. Handbook of machine olfaction, Electronic nose technology. WILEY-VCH (2003), cap. 5, pag. 120.
- 32:** J. W. Gardner, P. N. Bartlett. Sens. Actuators B, 1994, 18–19, 211–220.

- 33:** K.C. Persaud, S.M. Khaffaf, J.S. Payne, A.M. Pisanelli, D.-H. Lee, H.-G. Byun. *Sens. Actuators B*, 1996, 36(1–3), 267–273.
- 34:** T.C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J.W. Gardner. *Handbook of machine olfaction, Electronic nose technology*. WILEY-VCH (2003), cap. 5, pag. 122-123.
- 35:** B.W. Saunders, D.V. Thiel, A. Mackay-Sim. *The Analyst*, 1995, 120, 1013–1018.
- 36:** J.W.Gardner. P.N. Barlett. *Electronic noses: principle and application*, Oxford university press, New York 1999, cap7.
- 37:** T.C. Pearce, S. S. Schiffman, H. T. Nagle, J.W. Gardner. *Handbook of machine olfaction, Electronic nose technology*. WILEY-VCH (2003), cap. 6, pag. 134-155.
- 38:** Lavine B. K., (1999). *Clustering and Classification of Analytical Data*. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry, Chemometrics*, vol 11, ed. Robert a. Meyers. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- 39:** Marco Gori, introduzione alle reti neurali artificiali, *MONDO DIGITALE*, n. 4 - dicembre 2003
- 40:** *Introduzione alle Reti Neurali*, Marco Botta, Dipartimento di Informatica, Università di Torino

Capitolo 4

41: VALUTAZIONE DELL'IMPATTO OLFATTIVO DELL'IMPIANTO DI COMPOSTAGGIO DI CONTARINA S.p.A., SUL TERRITORIO DI MUSANO DI TREVIGNANO (TV), Campagna d'analisi e di monitoraggio dal 21 ottobre 2008 al 20 novembre 2008. OSMOTECH S.r.l. Università degli Studi di Pavia Dipartimento di Chimica Farmaceutica

Capitolo 5

- 42:** Data Analysis for electronic nose systems, *Microchim Acta* 156, 183-207 (2007)
- 43:** Modular Sensor System for Gas Sensing and Odor Monitoring: The MOSES Concept, *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, pag. 307-315.
- 44:** Electronic Nose: Current Status and Future Trends, *Chem. Rev.* 2008, 108, pag.705-725.