D.P.C.M. 28 marzo 1983 (1)
Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno

1. Il presente decreto fissa i limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e i limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno ed i relativi metodi di prelievo e di analisi al fine della tutela igienicosanitaria delle persone o comunità esposte.

2. Gli allegati I e II sono parte integrante del presente decreto.

3. Le Regioni controllano il rispetto dei limiti di cui all'allegato I e, ove le concentrazioni superino o rischino di superare i predetti limiti, provvedono a predisporre appositi piani di risanamento per il miglioramento progressivo della qualità dell'aria in modo da consentire il rispetto dei limiti stessi entro e non oltre dieci anni dalla data di entrata in vigore del presente decreto.
Per la predisposizione dei piani di risanamento saranno attivate procedure di consultazione degli enti e dei soggetti tenuti all'esecuzione degli interventi relativi all'applicazione dei piani.
Per l'attuazione di quanto previsto ai precedenti commi le Regioni e gli enti locali si avvalgono delle strutture del Servizio sanitario nazionale e dei competenti organismi tecnici statali.
L'applicazione dei provvedimenti adottati ai sensi del presente decreto non deve condurre ad un deterioramento della qualità dell'aria laddove il livello di inquinamento è inferiore ai limiti di cui all'allegato I.

4. Con l'entrata in vigore dei limiti di cui all'allegato I cessano di aver vigore i corrispondenti limiti riportati nella tabella dell'art. 8 del decreto del Presidente della Repubblica 15 aprile 1971, n. 322, nell'art. 6 della legge 18 dicembre 1973, n. 880, e nell'art. 9 della legge 2 agosto 1975, n. 393 (2).
Il presente decreto sarà pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 145 del 23 marzo 1983.

ALLEGATO I

TABELLA A

Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno (standard di qualità)
(3) InquinanteBiossido di zolfo espresso come SO2Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno (1° aprile/31 marzo)80 µg/m3 [1]98° percentile delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno (*)250 µg/m3Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore rilevata durante l'inverno (1° ottobre/31 marzo)130 µg/m3Biossido di azoto espresso come NO298° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora, rilevate durante l'anno (1° gennaio/31 dicembre) (*)200 µg/m3 [1]Ozono espresso come O3Concentrazione media di 1 ora da non raggiungere più di 1 volta al mese200 µg/m3Monossido di carbonio espresso come COConcentrazione media di 8 oreConcentrazione media di 1 ora10 mg/m340 mg/m3PiomboMedia aritmetica delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate in 1 anno2 µg/m3FluoroConcentrazione media di 24 oreMedia delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate in 1 mese20 µg/m3

Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

10 µg/mcParticelle sospeseMedia aritmetica di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno95° percentile di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno
150 µg/m3
300 µg/m3
(*) Si devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di tre giorni consecutivi: inoltre si deve cercare di prevenire e ridurre detti superamenti.
[1] I valori limite del Biossido di zolfo e del Biossido di azoto sono stati così modificati dall'art. 20 del D.P.R.
24 maggio 1988 n. 203.

TABELLA B

Valori per le concentrazioni massime nell'aria di precursori di inquinante
contenuti nella Tabella A da adottarsi subordinatamente alla concorrenza di
determinate condizioni
PrecursoreValori limite di concentrazioneCondizioni per la validità del valore limite
Idrocarburi totali
escluso il metano
espressi come C
Concentrazione media di 3 ore consecutive
in periodi del giorno da specificarsi secondo
le zone a cura delle autorità regionali
competenti: 200 µg/m3
Da adottarsi soltanto nelle zone e nei periodi
dell'anno nei quali si siano verificati
superamenti significativi dello standard
dell'aria per l'ozono indicato nella tabella A.

ALLEGATO II

Metodi di prelievo e di analisi degli inquinanti dell'aria

Introduzione.

In vista di una revisione dell'attuale normativa sull'inquinarnento dell'aria, la Commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico ha dato mandato a un gruppo di studio appositamente costituito di elaborare delle proposte per la revisione dei metodi di prelievo e di analisi degli inquinanti dell'aria.
Allo scopo di informare quanti sono interessati al rilevamento dell'inquinamento atmosferico e di raccogliere dagli stessi osservazioni e suggerimenti sulle metodiche proposte, nel presente volume sono stati raccolti i metodi di analisi elaborati fino ad oggi. Tali metodi si riferiscono agli inquinanti per i quali il gruppo di studio "Limiti", parallelamente costituito dalla Commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico, ha formulato proposte di standard di qualità dell'aria.
In questo primo volume vengono riportati i metodi di analisi di riferimento e i criteri per l'utilizzazione dei sistemi di misura automatizzati; i lavori del gruppo proseguono per l'elaborazione di proposte sui criteri di campionamento, di

presentazione e di valutazione dei risultati delle misure. I risultati di tali lavori verranno presentati in un secondo volume.
I criteri seguiti nell'elaborazione dei metodi di riferimento per la determinazione degli inquinanti dell'aria sono stati i seguenti:
per ogni inquinante viene descritto un solo metodo di riferimento;
tra i diversi metodi disponibili è stato scelto quello più affidabile in base alla riproducibilità e alla specificità; nell'elaborazione di ogni metodo si è tenuto conto dei lavori condotti dall'ISO per la standardizzazione dei metodi di analisi degli inquinanti dell'aria;
nel caso non fosse disponibile un metodo sufficientemente affidabile, si è ricorsi a un metodo strumentale descrivendone il principio di misura e le interferenze, senza però entrare nei dettagli strumentali, che riguardano ogni singolo analizzatore.
Per quanto riguarda i sistemi di misura automatizzati, il gruppo di lavoro ha indicato i criteri da seguire nella scelta delle apparecchiature, le specifiche tecniche che devono essere rispettate e le modalità di controllo di rispondenza alle specifiche stesse.

APPENDICE 1

Apparecchiature comuni a tutti i prelievi di inquinanti per l'applicazione dei metodi analitici manuali

1. Linea di prelievo

La composizione della linea di prelievo è indicata dettagliatamente per ogni metodo di analisi; la corretta successione dei componenti essenziali di essa, indicata nella figura 1, è la seguente:
filtro (se richiesto);
assorbitore (se richiesto);
pompa aspirante con annesso regolatore di portata;
contatore volumetrico.

2. Filtro e relativo portafiltro

Nel caso della determinazione del materiale particellare sospeso si rimanda al punti 2.1. e 2.2. dell'appendice 2; nel caso di prelevamenti di inquinanti mediante soluzioni assorbenti, il filtro deve essere a membrana o in PTFE o altro materiale idoneo; esso deve avere porosità tra 0,4-0,8 µ e deve essere sostenuto da un portafiltro a doppio cono di materiale inattaccabile.

3. Assorbitori a gorgogliamento

Gli assorbitori devono essere costruiti in vetro e devono avere la forma e le dimensioni riportate nella figura 3. La scelta del modello più idoneo tra quelli riportati nella figura viene indicata, per ogni inquinante, nella relativa appendice.

4. Tubazioni

Le eventuali connessioni tra il punto di ingresso dell'aria e l'assorbitore devono essere realizzate mediante tubazioni in vetro o in PTFE o altro materiale idoneo della lunghezza minima necessaria, e non devono dare luogo ad assorbimenti o ad alterazioni degli inquinanti.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

5. Pompa di aspirazione
L'aspirazione dei campioni di aria da analizzare viene effettuata per mezzo di pompe meccaniche volumetriche azionate da motori elettrici.
Le pompe devono essere in grado di funzionare in modo continuo senza richiedere interventi per la manutenzione per un tempo ragionevolmente lungo, conservando le caratteristiche funzionali richieste per il prelievo senza variazioni apprezzabili.
A ciascuna pompa deve essere annesso un dispositivo che consenta la regolazione, anche manuale, della portata ai valori stabiliti nei singoli metodi di analisi. Il suddetto dispositivo non deve dare variazioni apprezzabili della quantità di aria aspirata rispetto a quella espulsa dalla pompa.

6. Misuratore volumetrico
La misura del campione di aria prelevato viene eseguita mediante contatori volumetrici, funzionanti per portate specificate nei singoli metodi di analisi, con possibilità di totalizzazione, tarati nell'ambito delle portate di prelevamento in modo che l'errore di misura non superi il ± 4%.
Il volume di aria prelevato deve essere riportato a 25 °C e a 1013 millibar mediante la seguente formula:

dove:
Vè il volume di aria prelevato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m3;V'è il volume di aria prelevato dedotto dalla lettura del contatore, in m3;Pè la pressione atmosferica media durante il periodo dl prelievo, in millibar:tè la temperatura media dell'aria all'ingresso del contatore, oppure la temperatura media
dell'aria esterna nel caso che tra la pompa e il contatore venga inserito un idoneo sistema di raffreddamento, in °C ± 3.
Il controllo della costanza della portata dell'aria aspirata nel corto del prelievo si effettua inserendo sulla linea un misuratore istantaneo (rotametro) oppure misurando il volume di aria aspirato durante un tempo cronometrato.

APPENDICE 2

Determinazione del materiale particellare in sospensìone nell'aria

1. Principio del metodo
Il materiale particellare in sospensione viene raccolto su filtri a membrana rnicropori; la determinazione viene fatta per gravimetria e riferita al volume di aria filtrato, riportato alle condizioni di pressione e di temperatura prescritte.

2. Apparecchiature
2.1. Filtri a membrana
Filtri a membrana micropori di diametro di 50 mm circa, aventi pori di diametro medio 0,4-0,5 µ. I filtri non devono subire alterazione alcuna durante le operazioni dl taratura (punto 3.1.) e di prelevamento dei campioni (punto 3.2.).

2.2. Supporto per filtrazione
Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui è

attraversato dall'aria aspirata, da un apposito supporto di tipo analogo a quello illustrato nella figura 2.
Il supporto deve essere costruito con materiale metallico resistente alla corrosione e deve avere le superfici interne levigate.
Le dimensioni vincolanti del supporto di filtrazione sono indicate nella figura 2. Le due parti del supporto una volta montato il filtro, devono combaciare in modo da evitare qualunque trafilamento di aria.
A tale scopo le due parti devono risultare premute l'una contro l'altra per mezzo di un dispositivo di blocco tale da non deformare e da non danneggiare il filtro.
Il filtro deve essere sostenuto da un disco di materiale sinterizzato o altro mezzo idoneo che impedisca ogni possibile deformazione del filtro e che sia perfettamente resistente alla corrosione.
Il diametro della superficie effettiva di filtrazione deve essere di 36 mm.

2.3. Pompa aspirante
Pompa avente le caratteristiche generali descritte nella appendice I punto 5, che permetta la portata prevista per il prelevamento del campione di materiale particellare sospeso, nelle condizioni di esercizio.

2.4. Misuratore volumetrico
Contatore a secco avente le caratteristiche generali dl cui all'appendice 1 punto 6.

2.5. Bilancia analitica di sensibilità 0,02 mg.

2.6. Stufa da laboratorio con termoregolatore incorporato.

3. Determinazione

3.1. Taratura dei filtri
Si contrassegna sul margine ogni filtro avendo cura di non oltrepassare 5 mm dal bordo esterno.
I filtri contrassegnati vanno collocati su vetrini da orologio a bassa curvatura e mantenuti in stufa alla temperatura di 90-100°C per un periodo di 2 ore.
I filtri vengono quindi posti in essiccatore contenente gel di silice per un periodo di almeno 12 ore.
I filtri così condizionati vengono pesati con la bilancia 2.5. e conservati negli appositi contenitori.

3.2. Prelevamento del campione
Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come indicato nella figura I b, nel seguente ordine:
supporto di filtrazione;
pompa aspirante con regolatore di portata;
contatore volumetrico,
Si colloca il filtro tarato sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superficie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso.
Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere di sotto di

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

15 l/min., si deve provvedere a regolare di nuovo la portata al valore iniziale o, qualora ciò non sia possibile, a effettuare il prelievo in due o al massimo tre periodi consecutivi.
Completato il prelevamento, il filtro viene collocato nel contenitore e trasportato in laboratorio per il condizionamento e la pesata, che verranno eseguite con le stesse modalità descritte nel punto 3.1.
Il prelievo (o, nel caso, i prelievi consecutivi) deve avere una durata di 24 ore.

4. Calcolo dalla concentrazione del materiale particellare in sospensione nell'aria.
La concentrazione del materiale particellare in sospensione, Ps, espresso in µ g/m3, a 25 °C e a 1013 millibar, viene calcolata tuo la seguente formula:

Ps = DP/V

dove D P è la differenza in µg, tra i pesi finale e iniziale del filtro (o dei filtri nel caso di più prelievi consecutivi nelle 24 ore), e V è il volume di aria aspirato in 24 ore, espresso in m3, dedotto dalla lettura del contatore volumetrico e riportato alle condizioni prescritte di pressione e di temperatura (25 °C e 1013 millibar).

APPENDICE 3

Determinazione del biossido di zolfo (4)

1. Principio del metodo.
Il biossido di zolfo presente nell'atmosfera viene fatto assorbire in una soluzione di tetracloro-mercurato di sodio con formazione di un complesso diclorosolfitomercurato che non viene ossidato dall'ossigeno dell'aria.
Questo complesso, per aggiunta di aldeide formica e di pararosanilina in soluzione acida, dà luogo all'acido pararosanilinmetilsolfonico di color rosso purpureo.
L'intensità del valore di questo complesso, misurata per via spettrofotometrica alla lunghezza d'onda di 548 nm, è proporzionale alla concentrazione del biossido di zolfo.
Il metodo è applicabile nell'intervallo di concentrazione tra 3 e 500 mg di biossido di zolfo per metro cubo di aria (nota 1).
La concentrazione di biossido di zolfo viene ricavata per mezzo di una curva di taratura preparata con l'impiego di miscele di gas di taratura (cfr. 6.2.).
Per i controlli di routine, a seconda delle apparecchiature disponibili in laboratorio, può convenire in taluni casi sostituire le miscele di gas di taratura con soluzioni di solfito di sodio a concentrazione nota.
Tuttavia questo procedimento può essere applicato solo dopo un idoneo controllo con un dispositivo a permeazione.

2. Interferenze.
L'interferenza del biossido di azoto è eliminata mediante l'aggiunta di acido solfammico; l'ozono non interferisce se si lascia intercorrere un tempo minimo

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

di 20 minuti tra la fine del prelievo e l'aggiunta dei reattivi.
Le interferenze di ioni metallici quale Fe(III), Mn(II), Cr(III), Cu(II) e V(V) sono eliminate per l'aggiunta del sale biossido dell'acido etilendiamminotetracetico.
Eventuale torbidità o precipitati devono essere eliminati dalla soluzione assorbente dopo il prelievo.

3. Reagenti.

Salvo indicazione diversa, per acqua si intende acqua distillata esente da sostanze ossidanti, di preferenza bidistillata con apparecchiatura di vetro.

3.1 Soluzione assorbente di tetracloromercurato 0,04 M.
Disciogliere 10,9 g di cloruro di mercurio HgCl2, 4,7 g di cloruro di sodio NaCl e 0,07 del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico in acqua distillata e portare il volume a un litro.
La soluzione è stabile per almeno due mesi a temperatura ambiente e non può essere adoperata se si forma un precipitato. Fare attenzione nell'usare la soluzione perché è molto tossica (note 2, 3 e 10).

3.2. Soluzione di acido solfammico.
Disciogliere 0,6 g di acido solfammico NH2SO3H in acqua distillata e portare il volume a 100 ml. La soluzione è stabile per alcuni giorni se protetta dall'aria.

3.3. Soluzione di formaldeide.

Diluire 5 ml di soluzione di formaldeide al 40% a un litro con acqua distillata.
La soluzione è instabile e va preparata giornalmente.

3.4. Acido cloridrico 1 M.

Diluire 86 ml di acido cloridrico concentrato (HCl p. sp. = 1,19 g/ml) a un litro con acqua distillata.

3.5. Soluzione di pararosanilina 0,2%.
Disciogliere 0,2 g di cloridrato di pararosanilina in 100 ml di acido cloridrico 3.4. (note 4 e 11).

3.6. Acido fosforico 3 M.
Diluire 205 ml di acido fosforico concentrato (H3PO4 p. sp. = 1,69 g/ml) a un litro con acqua distillata.

3.7. Soluzione di pararosanilina 0,16 g/l.
Mescolare 20 ml della soluzione di pararosanilina 3.5. con 25 ml di acido fosforico 3.6. in un pallone da 250 ml e portare a volume con acqua distillata.
La soluzione è stabile per alcuni mesi se conservata al buio.

3.8. Soluzione di solfito di sodio 9,6 g/l.

Sciogliere 0,40 di solfito di sodio Na2SO3 oppure 0,30 g di metabisolfito di

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

sodio Na2S2O5 in 500 ml di acqua distillata e bollita di recente.
La concentrazione della soluzione, che corrisponde a 320 - 400 mg di biossido di zolfo per ml, va determinata con titolazione iodometrica (nota 5).

3.9. Soluzione di solfito di sodio 0,012 g/l.
Immediatamente dopo la titolazione della soluzione di solfito 3.8. prelevarne accuratamente 2,0 ml e portare a 100 ml con la soluzione assorbente 3.1.
Questa soluzione è stabile per un giorno a temperatura ambiente e per 30 giorni se conservata a 5 °C.

4. Apparecchiature.

4.1. Filtro e relativo portafiltro: come descritto nel punto 2 dell'appendice 1.

4.2. Assorbitori a gorgogliamento del tipo illustrati nella fig. 7.
L'efficienza di assorbimento varia con la geometria degli assorbitori, la dimensione delle bolle di aria e il loro tempo di contatto con la soluzione.
L'efficienza di assorbimento può essere determinata inserendo nel sistema di campionamento un secondo assorbitore in serie con il primo e facendo il rapporto tra la quantità di biossido di zolfo trovata nel primo assorbitore e la somma delle quantità trovate nei due assorbitori.
L'efficienza di assorbimento dei gorgogliatori deve essere superiore al 95%.
L'uso di miscele di biossido di zolfo ed aria per la preparazione della curva di taratura tiene conto anche dell'efficienza di assorbimento.

4.3. Pompa aspirante avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice 1, punto 5, che consenta di ottenere portate da 0,1 a 0,25 l/min.

4.4. Misuratore volumetrico avente le caratteristiche generali descritte nell'appendice 1, punto 6, funzionante per portata di 0,1 l/min.

4.5. Spettrofotometro per misure di assorbanza alla lunghezza d'onda di 548 mm, fornito di celle aventi un cammino ottico di 10 mm.

5. Prelevamento del campione.

5.1. Linea di prelevamento.
La linea di prelevamento va montata secondo le prescrizioni riportate nell'appendice 1, come mostrato nella fig. 1, inserendo il filtro prima dell'ingresso dell'aria nell'assorbitore (nota 6).

5.2. Campionamento.
Trasferire 50 ml della soluzione di TCM (3.1.) in un assorbitore e pesare quest'ultimo con una accuratezza di 0,1 g.
Inserirlo nel sistema di prelievo.
Durante il campionamento, proteggere la soluzione assorbente dalla luce solare diretta, coprendo opportunamente l'assorbitore, per es. con un foglio di alluminio.
Durante il campionamento mantenere l'assorbitore a 20 ± 5 °C.
La portata dell'aria deve essere compresa fra 0,1 e 0,25 l/mim e mantenuta costante entro il + 5%.
La quantità minima di aria aspirata deve essere di 150 litri.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Al termine del campionamento di 24 ore, pesare di nuovo l'assorbitore e correggere le eventuali perdite di peso aggiungendo acqua distillata fino a raggiungere il peso iniziale
Prendere nota del volume di aria misurato dal contatore di gas e della temperatura e pressione atmosferica.
Se il campione deve essere conservato per più di 12 ore prima dell'analisi, esso deve essere mantenuto a 5 °C (nota 7).

6. Determinazione.

6.1. Analisi.
Trasferire 10 ml della soluzione di campione in un matraccio tarato da 25 ml e contemporaneamente preparare un bianco introducendo 10 ml della soluzione di assorbimento 3.1 in un altro matraccio da 25 ml.
Aggiungere al bianco i reattivi come descritto più avanti e determinarne l'assorbanza a 548 mm rispetto all'acqua, impiegando celle da 10 mm.
Confrontare il valore dell'assorbanza del bianco con quello ottenuto per il bianco della curva di taratura; differenze tra i due valori superiori al 10% sono indizio di contaminazione dell'acqua, dei reagenti oppure della decomposizione di questi ultimi; in tal caso devono essere preparati di nuovo.
Aggiungere in ciascun matraccio 1 ml della soluzione di acido solfammico e lasciare reagire per 10 minuti in modo da distruggere l'eventuale ione nitrito presente.
Versare quindi nei matracci 2 ml della soluzione d formaldeide accuratamente misurati e 5 ml della soluzione di pararosanilina 3.7.
Portare a volume con acqua distillata e porre in termostato a 20 ± 1°C.
Dopo 30/60 minuti, determinare l'assorbanza del campione e del bianco rispetto all'acqua.
Non lasciare la soluzione colorata nelle celle poiché si potrebbe depositare sulle pareti una pellicola di colorante (nota 8).

6.2. Curva di taratura con miscele di biossido di zolfo e aria.
Le miscele di biossido di zolfo e aria devono essere preparate con il metodo di permeazione (vedi appendice 11).
Per preparare la curva di taratura è necessario misurare almeno 4 differenti livelli di concentrazione di biossido di zolfo, compresi nell'intervallo di cui al punto 1, ed una concentrazione zero.
Il campionamento e l'analisi applicati a ciascuna miscela di taratura devono essere effettuati nelle stesse condizioni impiegate per il campione in esame, specialmente per quanto concerne il tempo di campionamento, la portata dell'aria ed il volume di soluzione assorbente.
Si riportano i valori di assorbanza in funzione della quantità di biossido di zolfo calcolata in base alla concentrazione di biossido di zolfo nella miscela di taratura ed il volume di aria campionato.
Determinare il fattore di taratura f (reciproco della pendenza della retta).
Tale fattore di taratura può essere impiegato per il calcolo dei risultati (nota 9).

6.3. Curva di taratura con solfito di sodio.
Trasferire volumi accuratamente misurati (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml) della soluzione di solfito di sodio 3.9 in una serie di palloncini tarati da 25 ml e diluire a circa 10 ml con la soluzione assorbente 3.1.
Procedere quindi come descritto nel punto 6.1.
Riportare in un grafico i valori delle assorbanze (ordinate) in funzione dei corrispondenti quantitativi di biossido di zolfo, in mg, contenuti nella serie di campioni a titolo noto.
Nell'intervallo di concentrazione tra 0 a 40 mg di biossido di zolfo in 25 ml di soluzione finale si deve ottenere una relazione lineare e l'intercetta della retta di taratura sull'asse delle ordinate non deve differire più di 0,02 unità di assorbanza dal valore del bianco.
Determinare la pendenza della retta e calcolare il suo reciproco f.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

7. Espressione dei risultati.

7.1. Calcolo.
In base a quanto riportato nel punto 6.2., calcolare la concentrazione in massa del biossido di zolfo come segue:

dove:
CSO2= concentrazione in massa del biossido di zolfo in mg/m3;f= fattore di taratura, in mg, ottenuto nella taratura con miscele di gas;as= assorbanza della soluzione del campione; ab= assorbanza del bianco;V = volume di aria campionato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m3.
Se si calcola la concentrazione di biossido di zolfo con la curva di taratura 6.3., si deve usare la seguente espressione:

dove:
CSO2= concentrazione in massa del biossido di zolfo in mg/m3;f '= fattore di taratura, in mg, ottenuto nella taratura soluzioni di solfito (vedi punto 6.3.);aS= assorbanza della soluzione del campione;ab= assorbanza del bianco;V= volume di aria campionato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m3.

f ' può essere utilizzato per controlli di routine del metodo e deve differire meno del 10% dal fattore di taratura ottenuto con l'impiego di miscele di gas.

7.2. Limite di rivelabilità.
Il limite di rivelabilità del biossido di zolfo in 10 ml di soluzione di TCM è compreso tra 0,2 e 1,0 mg (in base al doppio della deviazione standard).
Nelle condizioni migliori, ciò corrisponde a concentrazioni di biossido di zolfo nell'aria di 3 mg/m3 in campioni di aria di 300 litri (campionamento di 24 ore a 0,2 l/min).

7.3. Precisione.
La deviazione standard del procedimento descritto è di circa 5 mg/m3 per concentrazioni di biossido di zolfo fino a circa 400 mg/m3.

NOTA 1
Se si prevedono concentrazioni superiori a quella del limite superiore del campo di applicazione, si può campionare un volume di aria inferiore a quello indicato al punto 5.2. riducendo opportunamente la portata di campionamento.
In tal caso occorre accertare sperimentalmente che l'efficienza di assorbimento rimanga inalterata.

NOTA 2
La quantità di EDTA aggiunta elimina le possibili interferenze dei metalli pesanti fino a 60 mg di Fe(III), 10 mg di Mn(II), 10 mg di Cr(III), 10 mg di Cu(II), e 22 mg di V(V) in 10 ml di soluzione di assorbimento.

NOTA 3

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

La soluzione è estremamente tossica e va trattata come tale; se viene a contatto con la pelle, lavare immediatamente con acqua.
Nella nota 10 è riportato un metodo per recuperare il mercurio delle soluzioni da scartare.

NOTA 4
È necessario controllare le proprietà del cloridrato di pararosanilina usato nella preparazione della soluzione secondo quanto descritto nella nota 11.
I reagenti che non corrispondono a quei requisiti devono essere purificati per estrazione (vedi nota 11) o scartati.

NOTA 5
In una beuta da 500 ml trasferire 25 ml della soluzione concentrata di solfito 3.8, 50 ml di soluzione di iodio 0,01 N e titolare l'eccesso di iodio con una soluzione di tiosolfato 0,01 N in presenza di salda d'amido.
Eseguire una prova in bianco con acqua distillata.
La concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8, in mg/ml, viene calcolata con la seguente formula:

dove:
CSO2è la concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8 espressa in mg/ml;Vlè il volume di soluzione di tiosolfato consumato per la prova in bianco, in ml;V2è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per 25 ml di soluzione 3.8, in ml;Nè la normalità della soluzione di tiosolfato.

NOTA 6
Se si ha motivo di ritenere che l'aria contenga solfuro di idrogeno, tra il filtro e l'assorbitore dovrà essere inserito un tubo di assorbimento riempito con lana di quarzo impregnata di una soluzione contenente lo 0,5% di solfato di argento e il 2,5% di solfato acido di potassio.
L'impregnazione si ottiene facendo passare due volte la soluzione attraverso il tubo ed assicando quindi il tubo per riscaldamento in corrente di azoto.

NOTA 7
Se nella soluzione del campione si nota un precipitato, esso è probabilmente dovuto ad una reazione tra Hg(II) e un composto solforato ridotto.
Prima dell'analisi, eliminare il precipitato per filtrazione o centrifugazione.

NOTA 8
Intervalli di tempo fissi (per es. un minuto) fra le aggiunte dei vari reagenti, assicurano una migliore riproducibilità nello sviluppo del colore.
Usando acido solfammico con il procedimento descritto, possono essere tollerati fino a 50 mg di biossido di azoto in 10 ml di soluzione di campione.
Poiché la concentrazione della formaldeide è un parametro che influenza in modo critico l'assorbanza, l'aggiunta di 2 ml deve essere accuratamente misurata.
Le soluzioni la cui assorbanza superi quella della concentrazione più elevata impiegata per la preparazione della curva di taratura, possono essere diluite fino a sei volte con il bianco, in modo tale da poter ottenere una lettura in scala. Tale lettura, tuttavia, ha soltanto valore indicativo del reale valore dell'assorbanza, entro il ± 10%.

NOTA 9

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Per quanto riguarda il campionamento descritto al punto 5.2., sia raccomanda di campionare circa 0,5-3 mg di SO2 per ml di soluzione assorbente ogniqualvolta ciò sia possibile, allo scopo di eseguire la determinazione fotometrica nelle migliori condizioni.

NOTA 10

ELIMINAZIONE DEL MERCURIO DALLE SOLUZIONI RESIDUE DA SMALTIRE

Nella presente nota è descritto un metodo per eliminare il mercurio dalle soluzioni residue che si ottengono impiegando la soluzione assorbente (3.1.).

1. Reagenti.
1.1. Soluzioni di idrossido di sodio contenente all'incirca 400 g/l di NaOH.
1.2. Acqua ossigenata (H2O2) al 30% circa (prodotto tecnico)
1.3. Solfuro di sodio (Na2S · 9H2O) (prodotto tecnico).

2. Modo di operare.
In un contenitore di polietilene, del volume di 50 litri circa, raccogliere le soluzioni residue il cui contenuto in mercurio è troppo elevato perché possano essere eliminate attraverso le fognature.
Quando il volume raccolto ha raggiunto approssimativamente i 40 litri, aggiungere, nell'ordine, agitando per insufflazione d'aria, un volume di soluzione di idrossido di sodio (1.1) sufficiente alla neutralizzazione, seguito da altri 400 ml.
Aggiungere 100 g di solfuro di sodio (1.3) e, dopo dieci minuti, 400 di soluzione di acqua ossigenata (1.2).
Lasciare riposare per 24 ore la miscela, poi aspirare e separare il liquido.
Trasferire il residuo in un altro contenitore.

NOTA 11

PROPRIETÀ E PURIFICAZIONE DEL CLORIDRATO DI PARAROSANILINA

1. Verifica della purezza del reagente.
Prelevare 1 ml della soluzione 3.5. di PRA e diluire a 100 ml con acqua distillata.
Porre 5 ml della soluzione in un pallone tarato da 50 ml ed aggiungere 5 ml di soluzione tampone acetato di sodio acido acetico 0,1 M.
Portare a volume con acqua e mescolare.
Dopo un'ora, misurare l'assorbanza della soluzione allo spettrofotometro, a 540 nm, in una cella di 10 mm.
Calcolare la concentrazione di pararosanilina (PRA) con la seguente formula:

dove:

K = 21300

Se la purezza della pararosanilina è inferiore al 95%, il reagente deve essere purificato secondo il procedimento indicato al punto 2.

2. Purificazione.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Pesare 0,1 g di cloridrato di pararosanilina (PRA) in un beaker. Aggiungere 50 ml dell'acido equilibrato e lasciar riposare per alcuni minuti.
Introdurre 50 ml dell'1-butanolo equilibrato in un imbuto separatore da 125 ml.
Trasferire nell'imbuto la soluzione acida contenente il colorante ed estrarre.
L'impurezza violetta passerà nella fase organica. Trasferire la fase inferiore (acquosa) in un altro imbuto separatore ed aggiungere porzioni da 20 ml di l-butanolo.
Ciò è sufficiente di solito a eliminare quasi tutta l'impurezza violetta che contribuisce a colorare il bianco.
Se dopo 5 estrazioni l'impurezza violetta è ancora presente nella fase l-butanolo, questa partita di colorante deve essere scartata.
Dopo quest'ultima estrazione, filtrare la fase acquosa attraverso un batuffolo di cotone in un matraccio tarato da 50 ml e portare a volume con acido cloridrico I M.
Questa soluzione di reagente deve avere una colorazione rossa tendente al giallo.
Alcune partite di l-butanolo contengono ossidanti che provocano una Controllare agitando 20 ml di l-butanolo con 5 ml di ioduro di potassio al 15%.
Se nella fase alcolica compare una colorazione gialla, distillare l'1-butanolo su ossido di argento.

APPENDICE 4

Determinazione del biossido di azoto (5)

1. Principio del metodo.
Il metodo è basato sulla chemiluminescenza (emissione di luce) in seguito alla reazione in fase gassosa tra ossido di azoto e ozono.
Le reazioni sono le seguenti:

NO + O3 ® NO*2 + O2

NO*2 ® NO2 + hv

Il biossido di azoto eccitato emette una radiazione nel vicino infrarosso (intorno a 1200 mm). In presenza di un eccesso di ozono, l'intensità della radiazione è proporzionale alla concentrazione dell'ossido di azoto.
La radiazione emessa viene filtrata da un filtro ottico selettivo e convertita in segnale elettrico da un tubo fotomoltiplicatore.
La misura del biossido di azoto viene ottenuta come differenza fra la misura degli ossidi di azoto totali, cioè l'ossido di azoto contenuto nel campione di aria più quello proveniente dalla riduzione del biossido di azoto (NOX), e quella del solo ossido di azoto (NO).
Per la misura dell'ossido di azoto, il campione di aria viene inviato direttamente in una camera di reazione dove viene miscelato con ozono in eccesso.
Per la misura degli ossidi di azoto totali l'aria viene fatta passare attraverso un convertitore posto prima della camera di reazione che trasforma il biossido di azoto (NO2) in monossido di azoto (NO).

2. Interferenze.
Possono interferire nella determinazione degli ossidi di azoto totali i composti azotati, differenti dal biossido di azoto, che vengono trasformati dal convertitore in ossido di azoto in parte o completamente, in funzione del tipo di

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

convertitore e della sua temperatura; i composti azotati che più comunemente possono interferire sono: ammoniaca, ammine, acido nitrico, alcuni nitriti organici e inorganici, il periossiacetilnitrato (PAN).

3. Analizzatore.
L'analizzatore deve avere le caratteristiche strumentali riportate nell'appendice 10.
L'analizzatore può essere del tipo a due vie o del tipo ciclico.
Negli analizzatori del primo tipo il flusso di aria viene diviso in due parti; una di queste passa direttamente in una camera di reazione, l'altra attraversa invece prima il convertitore; questo tipo di analizzatore pertanto ha due camere di reazione, una per la misura dell'ossido NO ed una per la misura degli ossidi NOX.
La radiazione emessa da ciascuna delle due camere di reazione può essere misurata alternativamente da un solo rivelatore oppure contemporaneamente da due rivelatori.
Negli analizzatori del tipo ciclico il flusso di aria passa alternativamente attraverso il convertitore o entra direttamente nella camera di reazione; vi è pertanto una sola camera di reazione ed un solo rivelatore e la misura di NO e di NOX viene effettuata in due tempi eccessivi.
Le parti essenziali dell'analizzatore sono le seguenti:
linea di campionamento;
filtro per le particelle;
regolatore di portata;
convertitore;
generatore di ozono;
camera di reazione;
rivelatore (filtro ottico e tubo fotomoltiplicatore);
pompa per l'aspirazione dell'aria.

3.1. Linea di campionamento (nota 1).
All'inizio della linea di campionamento deve essere collocato un piccolo imbuto rivolto verso il basso.
L'imbuto e il materiale dei tubi che costituiscono la linea di campionamento devono essere di materiale inerte, possibilmente in politetrailuoroetilene (PTFE).
La linea di campionamento deve essere la più corta possibile e più moderatamente riscaldata per evitare condensazioni.

3.2. Filtro per le particelle.

Il filtro deve essere in grado di trattenere tutte le particelle che possano alterare le funzionalità dell'analizzatore e deve essere costituito da un materiale inerte.
Sono materiali adatti, per esempio, i PTFE e l'acciaio inossidabile.
Il filtro deve essere sostituito o pulito periodicamente in funzione del grado di polverosità della zona di campionamento.

3.3. Regolatore di portata.

Deve essere in grado di assicurare che la portata dell'aria durante il

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

campionamento sia mantenuta costante entro il ± 2%.

3.4. Convertitore.
Il convertitore deve essere in grado di trasformare il biossido di azoto in ossido di azoto con una efficienza non inferiore al 95% (vedi successivi punti 4 e 5) ad una temperatura non superiore a 400 °C.
Il convertitore utilizza come catalizzatore acciaio inossidabile, rame, molibdeno, tungsteno o carbonio spettroscopico, e deve essere mantenuto a temperatura costante.

3.5. Generatore di ozono.

L'ozono viene prodotto da aria o da ossigeno per irraggiamento UV o per scarica elettrica.
Può essere utilizzata anche l'aria ambiente se convenientemente seccata e filtrata.
Si raccomanda che il flusso di aria o di ossigeno nel generatore venga mantenuto costante.
La concentrazione dell'ozono prodotto deve essere maggiore della concentrazione più elevata degli ossidi di azoto da determinare.

3.6. Camera di reazione.

La camera di reazione deve essere costituita da materiale inerte e può essere riscaldata leggermente per evitare condensazioni.
La reazione in genere è condotta a pressione ridotta per aumentare la sensibilità.

3.7. Rilevatore.

È costituito da un filtro ottico e da un tubo fotomoltiplicatore. Il filtro ottico deve trattenere tutte le radiazioni con lunghezza d'onda inferiore a 600 nm per evitare le interferenze causate dalla reazione di chemiluminescenza dell'ozono con gli idrocarburi instauri.

3.8. Filtro per l'eccesso di ozono.

All'uscita della camera di reazione deve essere collocato un filtro di carbone attivo allo scopo di trattenere l'eccesso di ozono per proteggere la pompa di aspirazione dell'aria e l'ambiente.

3.9. Pompa per l'aria.

La pompa dell'aria deve essere collocata alla fine del circuito pneumatico e deve essere in grado di funzionare alle condizioni di pressione richieste per la camera di reazione.

4. Apparecchiatura per il controllo della efficienza del convertitore.

4.1. Sorgente di ossido di azoto.
Può essere costituita da una bombola di gas compresso contenente ossido di azoto NO in azoto.
Se la concentrazione di NO della bombola è superiore a 1 ppm, è necessario diluire il gas con aria, in modo che la concentrazione finale risulti pari a circa 1 ppm (vedere appendice 11); la

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

concentrazione effettiva non deve essere necessariamente nota, purché essa rimanga costante durante il controllo dell'efficienza del convertitore.

4.2. Sorgente di ossigeno.

Può essere costituita da una bombola per gas compressi contenente ossigeno o aria.

4.3. Generatore di ozono.

Deve essere in grado di produrre quantità variabili di ozono in una corrente di aria o di ossigeno, è costituito da una lampada UV la cui intensità di irraggiamento è regolata da una finestra con dimensioni variabili.

5. Misura dell'efficienza del convertitore.

La misura dell'efficienza del convertitore è basata sul principio che la risposta dell'analizzatore per gli ossidi di azoto totali (NO + NO2) non cambia quando vengono eseguite determinazioni di miscele contenenti rapporti variabili di ossido e di biossido di azoto, purché la somma delle loro concentrazioni venga mantenuta costante. Durante la misura è necessario assicurarsi che la portata complessiva del gas sia maggiore della portata del gas attraverso l'analizzatore, in modo da poterne scaricare una parte. La concentrazione di biossido di azoto nel gas di prova deve essere compresa tra il 10 e il 90% della concentrazione degli ossidi di azoto totali. In ognuno dei passaggi indicati di seguito deve essere annotata la risposta dell'analizzatore per il biossido di azoto e per gli ossidi di azoto totali:
a) calibrare l'analizzatore come descritto nel successivo punto 7.1.;
b) tenendo spenta la lampada del generatore di ozono (4.3.), annotare le risposte in concentrazione (ppm) degli ossidi di azoto totali R2 e dell'ossido di azoto Pl. Se il gas di prova contiene impurezze di NO2 i due segnali saranno leggermente diversi;
c) accendere la lampada W (4.3.). Si forma così ozono che reagisce con l'ossido di azoto prima che il gas entri nell'analizzatore. Annotare le risposte in concentrazione degli ossidi totali R2 dell'ossido di azoto P2;
d) variare la finestra della lampada UV (4.3.) e annotare le risposte in concentrazione degli ossidi totali di azoto (R3, R4 ecc.) e dell'ossido di azoto (P3, P4 ecc.);
e) determinare l'efficienza del convertitore, espressa in percento, mediante la formula:

dove E è l'efficienza del convertitore e Rn e Pn sono rispettivamente le risposte in ppm dell'analizzatore per gli ossidi totali e l'ossido di azoto per ciascuna posizione della lampada UV. Se E è inferiore a 95%, sostituire o rigenerare il convertitore.

6. Taratura dell'analizzatore.
Devono essere costruite due curve di taratura, una per NO ed una per NOX, che riportino in ascisse le concentrazioni in ppm e in ordinate i corrispondenti segnali di risposta.
Ogni curva deve essere costruita con almeno 7 punti, approssimativamente equidistanti e distribuiti in modo da ricoprire un campo pari a 90 ± 5% del campo nominale di misura.
Per costruire le curve di taratura devono essere impiegate atmosfere campione a concentrazione nota preparate secondo le modalità riportate nell'appendice 11.

7. Procedimento.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

7.1. Controllo dello zero e della taratura.
Per il controllo e la regolazione dello zero, inviare all'analizzatore aria pura e agire sugli appositi regolatori, uno per NO ed uno per NOX, fino ad ottenere i segnali di zero.
Per il controllo e la regolazione della taratura si invia nell'analizzatore un'atmosfera campione contenente una concentrazione nota di NO e di NO2 (in ppm) e si regolano i segnali di risposta di NO e NOX in modo che essi siano uguali e quelli attesi; regolare alternativamente i segnali di zero e di taratura sia per NO che per NOX fino a che non si ottengano i risultati voluti.
Il controllo dello zero e della taratura deve essere eseguito periodicamente.

7.2. Determinazione.

Le misure devono essere eseguite secondo le istruzioni del manuale operativo.
Collegare l'analizzatore con un idoneo sistema di registrazione e iniziare la misura.
Integrare i segnali di risposta per un periodo di 1 ora.

7.3. Espressione dei risultati.
Le risposte dell'analizzatore vengono convertite in valori di concentrazione (ppm) utilizzando la curva di taratura appropriata e quindi espressi in µg/m3 a 25 °C e 1013 millibar (vedere appendice 10, punto 5.2.).

NOTA 1.
L'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento deve essere situata ad una distanza di almeno 0,5 m dagli edifici per evitare l'effetto di schermo.
Il tempo di transito dei campioni di volume di gas nella linea di campionamento non deve superare i 10 secondi.
L'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento deve essere protetta dalla pioggia e dagli insetti. Se si utilizza un prefiltro, la sua scelta e manutenzione (pulizia regolare) deve essere fatta in modo da influire il meno possibile sulla concentrazione di biossido di azoto.
La linea di campionamento deve essere pulita regolarmente, tenendo conto delle condizioni locali.
Gli scarichi di gas dello strumento e gli scarichi provenienti dal sistema di calibratura non devono influire sul campionamento.
Gli impianti annessi (dispositivo di climatizzazione e dispositivo di trasmissione dei dati) non devono influire sul campionamento all'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento.
Tutte le necessarie precauzioni devono essere prese affinché le variazioni di temperatura non determinino una percentuale di errori troppo notevole nella misurazione.
La linea di campionamento deve essere a tenuta d'aria e la portata va controllata regolarmente.

APPENDICE 5

Determinazione del piombo

1. Principio del metodo.
Il piombo contenuto nel materiale particellare sospeso viene raccolto
filtrando un volume noto di aria attraverso un filtro a membrana micropori.
Dopo mineralizzazione del filtro con acido nitrico si determina il piombo
presente nella soluzione per spettrofotometria di assorbimento atomico.

2. Interferenze
Il metodo è specifico per quanto riguarda l'assorbimento della radiazione di

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

risonanza da parte degli atomi di piombo. Il metodo di misura può essere soggetto ad interferenze di natura chimica o fisica (Nota 1). Alcune interferenze di natura fisica possono essere eliminate procedendo alla correzione del fondo con una lampada a spettro continuo.

3. Reattivi

3.1 Acido nitrico concentrato (HNO_3 p. sp. = 1,40) con concentrazione di piombo uguale o inferiore a 70 ug/l diluito con acqua bidistillata 3.2 e sciacquata ripetutamente con acqua bidistillata.

3.2. Acqua bidistillata
3.3. Soluzione di nitrato di piombo
Sciogliere 0,1599 g di nitrato di piombo anidro $Pb(NO_3)_2$ (minimo di purezza 99,9%) in circa 200 ml di acqua bidistillata 3.3. Aggiungere 10 ml di acido nitrico 3.1 e portare a 1 litro con acqua bidistillata. Questa soluzione contiene 100 µg di Pb^{2+} per ml.
La soluzione va conservata in bottiglia di polietilene.-

4. Apparecchiature

4.1. Filtro a membrana di micropori di diametro 50 mm circa aventi i pori di diametro medio compreso tra 0,4 e 0,5 micron.
Il filtro non deve subire alterazione alcuna durante le operazioni di prelevamento del campione e deve essere completamente mineralizzabile con il procedimento descritto nel punto 6.1. (Nota 2).

4.2. Supporto di filtrazione
Il filtro deve essere sostenuto, durante tutto il periodo di tempo in cui è attraversato dalla corrente di aria aspirata, da un supporto di tipo analogo a quello illustrato nella figura 2 con le caratteristiche specificate nel punto 2.2. della appendice 2.

4.3. Pompa aspirante avente le caratteristiche generati descritte nell'appendice 1, punto 5, che consenta una portata di 20 l/min. nelle condizioni di esercizio.

4.4. Misuratore volumetrico avente le caratteristiche generali di cui all'appendice 1, punto 6.

4.3. Vetreria esente da piombo
La vetreria deve essere accuratamente lavata con acido nitrico.

4.6. Bagno di sabbia o piastra riscaldante

4.7 Spettrofotometro di assorbimento atomico fornito di lampada per il piombo, e di sistema di automizzazione mediante fiamma alimentata da una miscela aria-acetilene o aria-propano. Nel caso che nella soluzione in esame siano presenti notevoli quantità di sostanze che possano dar luogo alla formazione di composti di inclusione, la fiamma deve essere alimentata con la miscela di protossido di azoto ed acetilene.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

5. Prelevamento del campione

5.1. Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come illustrato nella figura I B, nel seguente ordine:
supporto di filtrazione
pompa aspirante con regolatore di portata
contatore volumetrico.
Si colloca il filtro sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superficie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso.
Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere al di sotto di 15 1/min., si deve provvedere a regolare di nuovo la portata di aspirazione al valore iniziale o, qualora ciò non sia possibile, a effettuare il prelievo in due o al massimo tre periodi consecutivi.
Completato il prelevamento, il filtro viene collocato in un contenitore per il trasporto di laboratorio.
Il prelievo (o, nel caso, i prelievi consecutivi) deve avere una durata di 24 ore.

6. Procedimento

6.1. Mineralizzazione del filtro
Collocare il filtro a membrana utilizzato per il prelievo del campione in un recipiente di vetro a fondo piano del diametro di 50 mm circa, aggiungere 3 ml di acido nitrico 3.1 e scaldare sotto cappa aspirante sul bagno di sabbia o sulla piastra riscaldante mantenuta a temperatura non superiore a 200 °C, portando quasi a secco; completare la mineralizzazione ripetendo il trattamento per altre due volte con 2 ml di acido nitrico 3.1 per volta.
Trattare il residuo ottenuto con 1 ml di acido nitrico 3.1 scaldando leggermente; diluire con 3 ml di acqua distillata; trasferire quantitativamente la soluzione in un matraccio tarato da 10 ml lavando con piccole porzioni di acqua bidistillata e portare a volume. Agitare e lasciare depositare eventuali particelle insolubili che potrebbero ostruire il capillare di aspirazione dello strumento nel corso della misura spettrofotometrica. Procedere alla determinazione del piombo come descritto nel punto 6.3.

6.2. Prova in bianco
Sottoporre alle stesse operazioni descritte nel punto 6.1. un filtro della stessa partita di quelli usati per il prelievo del campione. La soluzione così ottenuta costituisce la prova in bianco.

6.3. Determinazione
Procedere alla deterrninazione del piombo sia nella soluzione del campione 6.1. che nella prova in bianco 6.2. mediante lo spettrofotometro di assorbimento atomico 4.7.; leggere l'assorbanza a 283,3 nm aspirando la soluzione direttamente dal matraccio tarato.

6.4. Curva di taratura
Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di piombo introducendo in 5

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

matracci tarati da 100 ml rispettivamente 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ml della soluzione 3.3.; aggiungere a ciascun matraccio 10 ml di acido nitrico 3.1 e portare a volume con acqua bidistillata. Queste soluzioni devono essere preparate al momento dell'uso. Misurare l'assorbenza delle soluzioni come descritto nel punto 6.3.
Tracciare la curva di taratura riportando in ascisse le concentrazioni di piombo espresse in mg/ml e in ordinate i valori delle relative assorbenze (Nota 3).

7. Calcolo della concentrazione di piombo nell'aria
La concentrazione del piombo nel campione di aria prelevato si calcola con la seguente formula:

dove:
CPb è la concentrazione di piombo nel campione di aria, espressa in µg/m3;L è la concentrazione di piombo nella soluzione di campione preparata secondo 6.1., edotta dalla curva di taratura, espressa in µg/ml;L' è la concentrazione del piombo nella prova in bianco preparata secondo 6.2., dedotta dalla curva di taratura, espressa in µg/ml;V è il volume di aria prelevato riportato a 25 °C e a 1013 millibar, espresso in m3.

Nel caso che sia stato necessario frazionare il prelievo in due o tre periodi consecutivi della durata totale di 24 ore, la concentrazione media di 24 ore deve essere calcolata facendo la media ponderata delle determinazioni con la seguente formula:

NOTA 1
Per quanto riguarda le interferenze di natura chimica, alcuni cationi come l'alluminio e lo zirconio possono formare nella fiamma composti refrattari che occludono parte del piombo. Fra gli anioni interferiscono quelli che formano precipitati con il piombo; quest'ultima interferenza può essere eliminata aggiungendo alla soluzione idonei complessanti.

NOTA 2
Nel caso si volesse utilizzare il prelievo per la determinazione contemporanea del materiale particellare sospeso, il filtro dovrà essere tarato secondo le prescrizioni del punto 3.1. dell'appendice 2 e non dovrà subire alterazione alcuna durante tale operazione.

NOTA 3
Alcuni spettrofotometri forniscono la risposta direttamente in concentrazione; in tal caso le soluzioni standard vengono utilizzate per la taratura e la eventuale linearizzazione della risposta fotometrica.

APPENDICE 6

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Determinazione del monossido di carbonio

1. Principio del metodo
Per la misura del monossido di carbonio presente nell'aria ambiente viene impiegato come metodo di riferimento un sistema automatico di misura (spettrofotometro IR non dispersivo) fondato sull'assorbimento da parte del monossido di carbonio di radiazioni IR intorno a 4600 nm.
La variazione di intensità della radiazione è proporzionale alla concentrazione del monossido di carbonio.

2. Interferenze
Le principali interferenze sono dovute al biossido di carbonio all'umidità atmosferica particellare sospeso e agli idrocarburi.
L'interferenza del biossido di carbonio può essere eliminata facendo passare il campione di aria attraverso calce sodata; l'interferenza dell'umidità si elimina facendo passare il campione di aria attraverso un disidratante (per es. pentossido di fosforo, perclorato di magnesio, gel di silice, ecc.) o sottoponendolo a refrigerazione. Il materiale particellare sospeso si elimina per filtrazione dell'aria. Gli idrocarburi interferiscono a concentrazioni superiori a 50 ppm come carbonio; sali sostanze, con l'eccezione del metano, possono essere eliminate per mezzo di una trappola raffreddata con biossido di carbonio solido.
Alcuni tipi di spettrofotometri IR non dispersivi per la misura del monossido di carbonio sono dotati di dispositivi atti a eliminare le interferenze dell'umidità e del biossido di carbonio.

3. Analizzatore
L'analizzatore è uno spettrofotometro IR non dispersivo costituito nelle sue parti essenziali da una sorgente di radiazioni IR, da una cella di misura, da una cella di riferimento, da un rilevatore specifico per le radiazioni assorbite dal monossido di carbonio, da un amplificatore di segnale, da un sistema pneumatico comprendente una pompa, un misuratore e regolatore di portata, i dispositivi per la eliminazione delle interferenze e da un sistema di registrazione.
Il rilevatore misura differenze quantitative nella radiazione emergente dalla cella di misura rispetto a quella emergente dalla cella di riferimento contenente un gas che non assorbe radiazioni IR.
L'analizzatore spettrofotometrico IR non dispersivo per il monossido di carbonio deve avere le caratteristiche strumentali riportate nella appendice 10.

4. Taratura dell'analizzatore
La curva di taratura dell'analizzatore deve essere costruita come riportato nei punti 2.4. e 2.5. dell'appendice 10.
Il procedimento per la preparazione delle atmosfere a concentrazione nota di monossido di carbonio per la costruzione della curva di taratura è descritto nei punto 2 dell'appendice 11.

5. Controllo dello zero e delle tarature dell'analizzatore.
Per il controllo e la regolazione dello zero inviare nell'analizzatore aria pura e agire sull'apposito regolatore fino ad ottenere il segnale di zero.
Per il controllo e la regolazione della taratura si invia nell'analizzatore una

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

atmosfera campione contenente una concentrazione di monossido di carbonio tale da dare un segnale compreso tra il 50 e il 90% del fondo scala.
Regolare il segnale di risposta in modo che esso sia uguale a quello atteso in base alla concentrazione di monossido di carbonio nella atmosfera campione.
Regolare alternativamente lo zero e la taratura dell'analizzatore finché non si ottengono i segnali voluti.
Il controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore deve essere eseguito giornalmente.

6. Procedimento
Le misure devono essere eseguite secondo le istruzioni del manuale operativo (punto 1.2. dell'appendice 10).
Procedere per prima cosa al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente punto 5; eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare registrando il segnale di risposta.

7. Espressione dei risultati
Calcolare le medie di 1 ora e di 8 ore consecutive del segnale di misura e trasformarle in valori di concentrazione, mg/m3, mediante la curva di taratura.

APPENDICE 7
Determinazione dell'ozono

1. Principio del metodo
Per la misura dell'ozono presente nell'aria ambiente viene impiegato come metodo di riferimento un sistema automatico di misura utilizzante la reazione di chemiluminescenza in fate gassosa tra ozono ed etilene a pressione atmosferica. L'emissione di luce che accompagna questa reazione copre la regione spettrale 350-600 nm (max = 435 nm).
L'intensità della radiazione è rilevata da un tubo fotomoltiplicatore ad alta sensibilità il cui segnale, opportunamente amplificato, risulta proporzionale alla concentrazione di ozono.
Il metodo è applicabile alla misura dell'ozono nell'intervallo di concentrazione 0,002-60 mg/ m3, in cui la risposta del rivelatore è lineare. Il limite di rivelabilità è di 0,002 mg/ m3 di ozono.

2. Interferenze
La reazione di chemiluminescenza con etilene è specifica per l'ozono. Le altre sostanze ossidanti e quelle riducenti normalmente presenti nell'atmosfera non interferiscono.

3. Analizzatore
L'analizzatore di ozono a chemiluminescenza è costituito nelle sue parti essenziali da una cella di misura, da un tubo fotomoltiplicatore, da un amplificatore di corrente, da un sistema pneumatico comprendente una pompa per il prelevamento dell'aria, regolatori e stabilizzatori dei flussi di etilene e di aria, e da un sistema di registrazione.
La cella di misura deve essere provvista di un iniettore per l'immissione separata di aria e di etilene, che si mescolano reagendo in vicinanza di una finestra di quarzo saldata alla cella e affacciata sul catodo del fotomoltiplicatore.

L'analizzatore di ozono basato sul principio della chemiluminescenza deve avere le caratteristiche strumentali riportate nell'appendice 10.

4. Taratura dell'analizzatore
La curva di taratura dell'analizzatore deve essere costruita come riportato nei punti 2.4. e 2.5. dell'appendice 10.
Il procedimento per la preparazione delle atmosfere a concentrazione nota di ozono per la costruzione della curva di taratura è descritto nel punto 5 dell'appendice 11.

5. Controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore
Per il controllo e la regolazione dello zero inviare nell'analizzatore aria pura e agire sull'apposito regolatore fino ad ottenere il segnale di zero.
Per il controllo della taratura si invia nell'analizzatore un'atmosfera campione contenente una concentrazione nota di ozono tale da dare un segnale compreso tra il 50 e il 90% del fondo scala.
Regolare il segnale di risposta in modo che esso sia uguale a quello atteso in base alla concentrazione di ozono nell'atmosfera campione. Regolare alternativamente lo zero e la taratura dell'analizzatore finché si ottengono i segnali voluti.
Per il controllo della taratura dell'analizzatore si può ricorrere anche al sistema di generazione di ozono di solito incorporato nell'analizzatore stesso, purché esso sia periodicamente verificato per confronto con una atmosfera campione a concentrazione nota di ozono.
Il controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore deve essere eseguito giornalmente.

6. Esecuzione delle misure
Le misure devono essere eseguite secondo le istruzioni del manuale operativo (punto l.2. dell'appendice 10).
Impostare la pressione dell'etilene sul manometro della bombola al valore prescritto e attendere che l'analizzatore raggiunga le condizioni di regime.
Accertarsi che i flussi misurati dai rotametri dell'etilene e dell'aria abbiano i valori prescritti. Procedere al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente punto 5. Eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare e registrando il segnale di risposta.

7. Espressione dei risultati
Calcolare la media oraria del segnale di misura e trasformarla in valore di concentrazione, µg/m3, mediante la curva di taratura.

APPENDICE 8

Determinazione degli idrocarburi escluso il metano (nota 1)

1. Principio del metodo
Per la misura degli idrocarburi escluso il metano presenti nell'aria ambiente viene impiegato un rivelatore a ionizzazione di fiamma, L'intensità ionica, derivante dalla ionizzazione dei composti organici introdotti in una fiamma di idrogeno, viene rivelata per mezzo di due elettrodi ai quali viene applicata una

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

tensione di polarizzazione. La corrente ionica risultante viene misurata da un elettrometro ad alta sensibilità il cui segnale di uscita è inviato a un sistema di registrazione.
Il metano, dopo separazione dagli altri componenti per mezzo di una colonna gascromatografica, viene rivelato in alternanza con gli idrocarburi totali in successivi cicli di misura (nota 2).
La risposta del rivelatore è approssimativamente proporzionale al numero di atomi di carbonio contenuti nel campione di aria; gli atomi di carbonio legati ad ossigeno, azoto o alogeni determinano una risposta molto inferiore rispetto a quelli legati tra loro o con l'idrogeno nella serie idrocarburica. Le concentrazioni degli idrocarburi e degli idrocarburi escluso il metano sono espresse come metano, che è il gas di taratura generalmente impiegato.
Il metodo è applicabile alla misura degli idrocarburi, espressi come metano, nell'intervallo 0,005-100 ppm.
Il limite di rivelabilità del metodo è di 0,005 ppm.

2. Interferenze
L'ossido di carbonio, il biossido di carbonio, l'ammoniaca e il vapore acqueo non causano interferenze.

3. Analizzatore
L'analizzatore di idrocarburi escluso il metano è costituito nelle sue parti essenziali da un rivelatore a ionizzazione di fiamma, da una colonna gascromatografica termostata per la separazione del metano, da un amplificatore elettrometrico, da un sistema pneumatico comprendente una pompa per il prelevamento dell'aria, regolatori e stabilizzatori dei flussi del gas di trasporto e dei gas di alimentazione della fiamma e da un sistema di registrazione.
Ogni ciclo di misura consta di due fasi successive: nella prima un volume noto di aria viene inviato attraverso la pompa direttamente al rivelatore in modo da ottenere il segnale corrispondente agli idrocarburi totali; nella fase successiva arriva al rivelatore l'effluente della colonna gascromatografica, nella quale viene iniettato periodicamente un uguale volume di aria.
L'analizzatore gascromatrografico di idrocarburi escluso il metano deve avere le caratteristiche strumentali riportate nell'appendice 10.

4. Taratura dell'analizzatore
Per la taratura dell'analizzatore è necessario tracciare due curve di taratura, una per il metano e un'altra per gli idrocarburi totali, con le procedure riportate nei punti 2.4. e 2.5. dell'appendice 10, esprimendo le concentrazioni in ppm di metano.
Per tracciare le due curve di taratura si impiegano atmosfere campione contenenti concentrazioni note di metano e di butano; la curva di taratura relativa agli idrocarburi totali deve essere tracciata esprimendo le concentrazioni di idrocarburi nelle atmosfere campione come metano; nelle atmosfere campione contenenti metano e butano la concentrazione di idrocarburi totali espressa come metano in ppm è pari alla concentrazione del metano, in ppm, più 4 volte la concentrazione del butano, in ppm.
Il procedimento per la preparazione di atmosfere campione a concentrazione nota di idrocarburi è descritto nel punto dell'appendice 11.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

5. Controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore
Per il controllo e la regolazione dello zero si introduce nell'analizzatore aria pura e si agisce sugli appositi regolatori, uno per il metano e uno per gli idrocarburi totali, fino ad ottenere i segnali di zero.
Per il controllo della taratura si invia nell'analizzatore una atmosfera campione contenente una concentrazione nota di metano e di butano tale da dare un segnale compreso tra il 60 e il 90% del fondo scala per gli idrocarburi totali e tra il 30 e il 60% del fondo scala per il metano. Regolare i segnali di risposta in maniera che essi siano uguali a quelli attesi in base alle concentrazioni di metano e butano nella atmosfera campione. Regolare alternativamente lo zero e la taratura dell'analizzatore finché non si ottengono i segnali voluti.
Il controllo dello zero e della taratura dell'analizzatore deve essere eseguito giornalmente.

6. Procedimento
Le misure devono essere seguite secondo le istruzioni del manuale operativo (punto 1.2. dell'appendice 10).
Impostare le pressioni dei gas di trasporto e di alimentazione della fiamma ai valori prescritti e attendere che l'analizzatore raggiunga le condizioni di regime.
Accertarsi che le portate dei gas misurate dai rotametri abbiano i valori prescritti.
Procedere al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente comma 5.
Eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare e registrare i segnali di risposta.

7. Espressione dei risultati
Calcolare le medie di tre ore dei segnali di misura del metano e degli idrocarburi totali e trasformarle in valori di concentrazione (ppm di metano) mediante le rispettive curve di taratura.
Calcolare la differenza tra le due concentrazioni misurate e trasformarla la ppm in µg/m3 di carbonio moltiplicando per il fattore 490.

NOTA 1
Ai fini di questa appendice per idrocarburi si intendono tutte le sostanze organiche rivelabili mediante rivelatore a ionizzazione di fiamma

NOTA 2
Alcuni tipi di analizzatore sono provvisti di doppio rivelatore per la misura contemporanea del metano e degli idrocarburi totali.

APPENDICE 9
Determinazione del fluoro

I composti inorganici del fluoro, siano essi presenti nell'aria come materiale particellare sospeso oppure sotto forma gassosa, vengono determinati globalmente, esprimendo i risultati come F- (Nota 1).

1. Principio del metodo

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Il fluoro presente nell'aria viene raccolto facendo gorgogliare un volume noto di aria attraverso una soluzione assorbente.
La determinazione della concentrazione del fluoro nella soluzione assorbente viene eseguita per via potenziometrica usando un elettrodo specifico per lo ione F-.

2. Interferenze
L'elettrodo è selettivo per gli ioni F- se la misura potenziometrica viene effettuata in presenza di una soluzione tampone che ha lo scopo di:
a) rendere la forza ionica della soluzione in esame uguale a quella delle soluzioni a titolo noto usate per la curva di taratura;
b) regolare il pH delle soluzioni a valori compresi tra 5,5 e 5,7 per eliminare l'interferenza degli ioni OH-;
c) complessare alcuni cationi che interferiscono per formazione di complessi con gli ioni F- (per es. Fe3+, Al3+).

3. Reattivi

3.1. Soluzione di assorbimento idrossido di sodio 0.125 N
Sciogliere 5 g di NaOH in acqua bidistillata 3.2. portando il volume a un litro.

3.2. Acqua bidistillata avente una concentrazione di fluoro minore di 0,05 µ g/ml.

3.3. Soluzione tampone
A circa 500 ml di acqua bidistillata 3.2 contenute in un beaker da 1 litro aggiungere 57 ml di acido acetico glaciale (concentrazione 99,8%), 58 g di cloruro di sodio e 4 g di acido 1,2 cicloesilendinitrilotetracetico (CDTA). Raffreddare a temperatura ambiente e aggiungere una soluzione di idrossido di sodio NaOH 5N fino a portare il pH della soluzione ad un valore compreso tra 5,5 e 5,7 controllando il pH dopo ogni aggiunta con un piaccametro. Trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 1000 ml e portare a volume con acqua bidistillata 3.2.

3.4 Soluzione concentata di NaF
Sciogliere 0,442 g di fluoruro di sodio NaF puro per analisi in acqua distillata 3.2. portando il volume a 1 litro; 1 ml di questa soluzione contiene 200 µg di F-. Conservare la soluzione in bottiglia di polietilene.

3.5 Soluzione diluita di NaF

Prelevare 20 ml della soluzione concentrata di fluoruro di sodio 3.4 e diluirla a 1 litro con la soluzione assorbente 3.1.
La soluzione diluita contiene 4 µg di F- per ml e deve essere preparata al momento dell'uso.

4. Apparecchiature

4.1. Assorbitore a gorgogliamento del tipo illustrato nell'appendice 1, figura 3a.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

4.2. Pompa aspirante avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, che permetta la regolazione della portata a 0,5 1/min. nelle condizioni di impiego.

4.3. Contatore volumetrico avente le caratteristiche generali di cui alla appendice 1 punto 6.

4.4. Bottiglie di polietilene della capacità di circa 100 ml, per la conservazione del campioni.

4.5. Elettrodo specifico per lo ione F- con elettrodo di riferimento.

4.6. Potenziometro con espansione di scala, con possibilità di lettura di 0,1 mV o inferiore.

4.7. Agitatore magnetico
4.8. Beaker dl polietilene da 50 ml circa.

5. Prelevamento del campione
5.1. La linea di prelievo va montata secondo le prescrizioni generali riportate nella appendice 1 come illustrato nella figura 2 A, senza l'inserimento del filtro.

5.2. Introdurre nell'assorbitore 40 ml della soluzione di assorbimento 3.1 e aspirare l'aria con una portata di 0,5 1/min. per 24 ore. Al termine del prelievo trasferire quantitativamente la soluzione di assorbirnento nella bottiglia di polietilene 4.4, l'assorbitore e il setto poroso con pochi ml dl acqua bidistillata.

6. Curva di taratura
6.1. Preparare una serie di soluzioni a titolo noto di fluoruro introducendo in matracci tarati da 50 ml rispettivamente 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 50,0 ml della soluzione diluita di fluoruro di sodio 3.5 e portare a volume con la soluzione assorbente 3.1.
Trasferire 10 ml delle soluzioni nei beaker 4.8 e aggiungere a ciascuno 10 ml della soluzione tampone 3.3.
Per eseguire la misura potenziometrica immergere l'elettrodo specifico 4.5 nella soluzione e agitare con l'agitatore 4.7. Attendere alcuni minuti finché l'elettrodo non si è stabilizzato; prendere nota della differenza di potenziale misurata dal potenziometro.

6.2. Tracciare la curva di taratura su diagramma semilogaritmico riportando in ascisse (scala logaritmica) le concentrazioni dl fluoruro espresse in µg di F- in 10 ml di soluzione prima dell'aggiunta del tampone e in ordinate (scala lineare) le corrispondenti letture dei potenziali in mV.
La curva di taratura tracciata sul diagramma semilogaritmico è lineare nell'intervallo di concentrazione 0,1-10 µg/10 ml (Nota 2).

7. Procedimento

7.1. La soluzione assorbente contenente il campione viene trasferita quantitativamente in un matraccio tarato da 50 ml portando a volume con acqua distillata 3.2.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

7.2. Si introducono 10 ml della soluzione in esame nel beaker di polietilene 4.8 e si aggiungono 10 ml della soluzione tampone 3.3.
Eseguire la misura potenziometrica come descritto nel punto 6.1. La temperatura della soluzione in esame deve essere uguale a quella degli standards utilizzati per costruire la curva di taratura.
Per ogni serie di determinazioni è necessario controllare la retta di taratura almeno con due soluzioni a titolo noto di fluoro.

8. Calcolo della concentrazione di fluoro nell'aria
La concentrazione dei composti di fluoro nel campione di aria prelevato si calcola con la seguente formula:

CF = L 5/V

dove:
CFè la concentrazione, di fluoro nel campione di aria prelevato espressa in µg/m3;Lè la concentrazione del fluoro in 10 ml di soluzione prima dell'aggiunta del tampone,
dedotta dalla curva di taratura, espressa in µg/10 ml;Vè il volume del campione di aria, riportato a 25°C e 1013 millibar, espresso in m3.

NOTA 1
Alcuni composti inorganici del fluoro, come per es. SF6, non vengono determinati mediante il metodo descritto: altri, come per CS. BF3 e BF4 lo sono solo parzialmente.

NOTA 2
Il limite di rivelabilita dello ione F- con l'elettrodo specifico è di 0,02 µg/ml; tuttavia, al di sotto di 0,1 µg di F-/ml la risposta, oltre che più lenta. non è più lineare,
Qualora nella soluzione in esame la concentrazione del fluoruro risultasse inferiore a 0,1 µg di F-/ml, è consigliabile ripetere la misura dopo aver aggiunto alla soluzione una quantità nota di fluoruro per es. 1 ml della soluzione diluita 3.5.

APPENDICE 10

Sistemi di misura automatizzati

Introduzione
Un sistema di misura automatizzato le cui caratteristiche risultino in accordo con le specifiche tecniche indicate nella presente appendice e verificabili in base ai criteri in essa contenuti, può essere impiegato ai fini del controllo dell'inquinamento atmosferico in alternativa ai metodi di analisi descritti nelle appendici precedenti, che hanno valore di metodi di riferimento.
Ai fini della presente appendice, per sistema di misura manuale si intende un sistema di misura delle concentrazioni di un inquinante atmosferico in cui il prelievo del campione, la misura e la registrazione dei risultati, o qualsiasi combinazione di questi, viene eseguita manualmente.
Per sistema di misura automatizzato (nel seguito indicato col termine

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

analizzatore) si intende un sistema di misura delle concentrazioni di un inquinante atmosferico in cui la raccolta del campione, la misura e la registrazione dei risultati sono eseguite automaticamente.

1. Criteri generali
1.1. L'analizzatore deve essere corredato da parte della ditta costruttrice dei risultati delle prove di rispondenza alle specifiche tecniche di cui al punto 5, controllabili secondo quanto indicato nei punti 2, 3 e 4.

1.2. L'analizzatore deve essere corredato da un manuale di istruzioni che riporti:

1.2.1. Il principio di misura dell'analizzatore.

1.2.2. L'indicazione delle sostanze:
per le quali il costruttore dichiara il principio di misura immune da interferenze;
per le quali il costruttore abbia verificato sperimentalmente la non interferenza;
per le quali il costruttore ha adottato gli accorgimenti atti a eliminare o a rendere minima l'interferenza, indicando il criterio seguito a questo scopo;
per le quali il costruttore non ha potuto provvedere a eliminare o a ridurre l'interferenza.

1.2.3. Una descrizione dettagliata dell'analizzatore.

1.2.4. Una descrizione dettagliata del procedimento di misura.

1.2.5. Una descrizione dettagliata del procedimento di taratura e l'indicazione dell'intervallo di linearità della risposta.

1.2.6. L'indicazione delle operazioni e condizioni di installazione e il campo nominale di impiego (massima esecuzione ammissibile nella tensione di alimentazione, campo dl temperatura, di umidità e di vibrazione operazionale).

1.2.7. Le prescrizioni dl manutenzione periodica necessaria per un buon funzionamento.

1.2.8. L'indicazione della durata di funzionamento continuo senza interventi.

2. Prove di rispondenza alle specifiche (Nota 1)

2.1. Prima di iniziare le prove l'analizzatore dovrà essere installato e avviato secondo le istruzioni riportate nel manuale 1.2; inoltre si dovrà far trascorrere un periodo di tempo sufficiente per la sua stabilizzazione, secondo quanto indicato nel manuale.

2.2. Per effettuare le prove di rispondenza alle specifiche, all'uscita analogica dell'analizzatore deve essere collegato un adatto registratore a carta, con larghezza della carta di almeno 25 cm, velocità di scorrimento della carta 10 cm/ora o superiore, tempo di risposta 1 secondo o meno, banda morta (Nota

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

2) non superiore a 0,25% del fondo scala e possibilità di lettura da almeno il 5% al di sotto dello zero o di innalzamento dello zero di almeno il 5%.
Per le prove del rumore di fondo e della precisione dovrà essere impiegato un misuratore numerico con risoluzione pari ad almeno 1/1000 del segnale di fondo scala dell'analizzatore.
L'uso del registratore a carta è inteso a facilitare la valutazione dei risultati delle prove; in sostituzione del registratore a carta può essere utilizzato qualsiasi altro sistema di registrazione idoneo.

2.3. Prima di iniziare le prove di rispondenza alle specifiche l'analizzatore deve essere tarato (regolazione dello zero e curva di taratura) nel modo indicato nei successivi punti 2.4. e 2.5.

2.4. Se il registratore non ha la possibilità di registrare segnali al di sotto dello zero, il registratore deve essere regolato in modo da ottenere uno spostamento della lettura dello zero pari a + 5% del fondo scala, per permettere la lettura di risposte negative; si procede quindi alla regolazione dello zero e del fondo scala dell'analizzatore secondo le Istruzioni riportate nel manuale.

2.5. Deve essere costruita una curva di taratura che riporti in ascisse le concentrazioni dell'inquinante e in ordinate i corrispondenti valori dei segnali di risposta registrati dal registratore. Ogni curva deve essere costruita con almeno sette punti; approssimativamente equidistanti tra loro e distribuiti in modo tale da ricoprire un campo pari a 90 ± 5% del campo nominale di misura.
Per costruire la curva di taratura devono essere impiegate atmosfere campione a concentrazione nota di inquinante preparate secondo le modalità riportate nell'appendice 11.

2.6. Quando l'analizzatore in prova è stato installato e tarato e le prove dì rispondenza alle specifiche sono state iniziate, non sono consentite regolazioni manuali o operazioni di manutenzione. Correzioni automatiche effettuate direttamente dall'analizzatore sono consentite in qualsiasi. momento.

2.7. Qualora l'analizzatore dovesse presentare difetti casuali di funzionamento durante una prova di rispondenza alle specifiche la prova per quel parametro dovrà essere ripetuta. Se si verificasse più di una disfunzione, tutte le prove per tutti i parametri devono essere ripetute.

2.8. Tutte le prove di rispondenza alle specifiche devono essere condotte sullo stesso analizzatore.

3. Definizioni e metodi di prova delle specifiche tecniche
3.1. Campo di misura
3.1.1. Definizione: intervallo tra le concentrazioni nominali minima e massima che un analizzatore in grado di misurare senza soluzione di continuità.
3.1.2. Metodo di prova: deve essere costruita una curva di taratura come indicato nel punto 2.5. Qualora l'analizzatore prevede diversi campi di misura, si dovrà costruire una curva di taratura per ogni campo di misura.

3.2. Rumore di fondo
3.2.1. Definizione: deviazione spontanea e di breve durata attorno al valore medio del segnale di uscita dell'analizzatore, che non è causata da variazioni della concentrazione dell'inquinante.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Il rumore di fondo è determinato come deviazione standard della media ed è espresso in unità di concentrazione.

3.2.2. Metodo di prova: la determinazione del rumore di fondo viene effettuata a due diverse concentrazioni; con atmosfera campionata a concentrazione zero di inquinante A0 e con atmosfera campione a concentrazione di inquinante pari a circa 80% del limite superiore del campo di misura, A80.

3.2.2.1. Collegare il misuratore numerico di cui al punto 2.2. con l'uscita analogica dell'analizzatore.

3.2.2.2. Effettuare una misura con l'atmosfera campione A0 annotando 25 letture ad intervalli di due minuti.

3.2.2.3. Ogni lettura effettuata sul misuratore numerico deve essere, convertita in unità di concentrazione mediante la curva di taratura dell'analizzatore.

3.2.2.4. Calcolare il rumore di fondo a concentrazione zero di inquinante, R0, come segue:

in cui r1, r2,... r25 sono le letture di misuratore numerico convertite in unità di concentrazione e rm è il loro valore medio.

3.2.3. Ripetere le operazioni di cui ai punti 3.2.2.3., e 3.2.2.4. usando l'atmosfera campione A80; si ottiene in tal modo il rumore di fondo all'80% del campo di misura, R80

3.2.4. Entrambi i valori del rumore dì fondo, R0 e R80, devono risultare inferiori o uguali al corrispondenti valori indicati nelle specifiche.

3.3. Limite di rivelabilità
3.3.1. Definizione: concentrazione di inquinante che produce un segnale pari al doppio del rumore di fondo riscontrato alla concentrazione zero di inquinante.

3.3.2. Metodo di prova
3.3.2.1. Effettuare una misura con l'atmosfera campione A0 annotando quindici letture del misuratore numerico ad intervalli di un minuto. Convertire ogni lettura in unità di concentrazione mediante la curva di taratura dell'analizzatore.
Calcolare la media M0 di quindici valori ottenuti:

3.3.2.2 Effettuare una misura con una atmosfera campione contenente una concentrazione di inquinante prossima per quanto possibile al valore indicato nelle specifiche tecniche per il limite di rivelabilità, annotando quindici letture del misuratore numerico a intervalli di un minuto. Convertire ogni lettura in unità di concentrazione mediante la curva di taratura dell'analizzatore. Calcolare la media ML dei quindici valori ottenuti:

Calcolare il rapporto:

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

dove q è il quoziente tra la concentrazione dell'inquinante nella atmosfera campione utilizzata nella prova e la concentrazione pari al limite di rivelabilità indicato nelle specifiche. Il valore del rapporto sopra indicato, per essere significativo, deve risultare uguale o superiore al doppio del rumore di fondo R0 riscontrato alla concentrazione A0. Tale rapporto costituisce il limite di rivelabilità riscontrato per l'analizzatore da confrontare con quello riportato nelle specifiche; esso deve risultare uguale o inferiore al limite di rivelabilità indicato nelle specifiche.

3.4. Equivalente dl interferenza (Nota 3)

3.4.1. Definizione: risposta positiva o negativa causata da una sostanza diversa da quella che si intende misurare con l'analizzatore.

3.4.2. Metodo di prova: l'analizzatore deve essere provato, in successione, con ognuno degli agenti interferenti prevedibili in base al principio di misura. Gli equivalenti di interferenza dovranno essere determinati miscelando, uno alla volta, ciascun interferente con l'inquinante alle concentrazioni indicate nelle specifiche, confrontando la risposta dell'analizzatore per la miscela con la risposta data per il solo inquinante.
Qualora sussista la possibilità che un interferente reagisca con l'inquinante, l'equivalente di interferenza deve essere determinato in assenza dell'inquinante.

3.4.2.1. Far trascorrere un tempo sufficiente per la stabilizzazione dell'analizzatore e inserire gli eventuali sistemi necessari alla misura o a renderla specifica.

3.4.2.2. Per ogni prova di interferenza è necessario disporre delle seguenti atmosfere campione, preparate come indicato nella appendice 11:
atmosfera campione AP a concentrazione nota di inquinante;
atmosfera campione Ai a concentrazione nota di interferente;
atmosfera campione A0 a concentrazione zero di inquinante e di interferente.

3.4.2.3. Regolare i flussi delle tre atmosfere come segue:
i flussi delle atmosfere campione Ai A0 devono essere, per quanto possibile, uguali tra loro;
la concentrazione di inquinante nell'atmosfera Ap deve essere tale che, quando l'atmosfera Ap viene mescolata con l'atmosfera Ai oppure A0, la concentrazione risultante dell'inquinante sia quella richiesta per la prova di interferenza, la concentrazione dell'interferente nell'atmosfera Ai viene miscelata con l'atmosfera Ap, la concentrazione dell'interferente sia quella richiesta per la prova di interferenza;
per rendere minimi gli errori di concentrazione nelle atmosfere ottenute mescolando Ap con Ai o con A0 dovuti a differenze tra flussi di Ai e di A0, si raccomanda che il flusso dell'atmosfera campione Ap sia da 10 a 20 volte maggiore dei flussi di Ai e di A0.

3.4.2.4. Mescolare Ap e A0 facendo passare l'insieme dei due flussi in una camera atta ad assicurare una miscelazione efficace e inviare la miscela nell'analizzatore. Quando il segnale sì è stabilizzato annotarne il valore e trasformarlo, in unità di concentrazione, R, mediante la curva di taratura.

3.4.2.5. Mescolare le atmosfere Ap e Ai,. facendo passare l'insieme dei due flussi in una camera atta ad assicurare una miscelazione efficace e inviare la miscela nell'analizzatore. Quando il segnale è stabilizzato annotarne il valore e trasformarlo in unità di concentrazione, Ri, mediante la curva dì taratura

3.4.2.6. Calcolare l'equivalente di interferenza come segue:

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Ei = Ri - R

3.4.2.7. Ripetere le procedure da 3.4.2.2. a 3.4.2.6. per ciascuno degli interferenti previsti in base al principio di misura dell'analizzatore.

3.4.2.8. Per gli interferenti che non possono essere miscelati con l'inquinante a causa della reciproca reattività, le prove devono essere condotte con una atmosfera contenente il solo interferente, alla concentrazione indicata nelle specifiche, come indicato nei seguenti punti 3.4.2.9., 3.4.2.10. e 3.4.2.11.

3.4.2.9. Regolare l'analizzatore alzando lo zero strumentale in modo da poter mettere in evidenza eventuali interferenze negative. Misurare l'atmosfera A0 e annotare il valore della risposta R, in unità di concentrazione mediante la curva, di taratura, quando il segnale sì è stabilizzato.

3.4.2.10. Misurare l'atmosfera A1 e, quando il segnale si è stabilizzato, annotare il valore Ri estrapolando, se necessario, la curva di taratura per valori di concentrazione negativi.

3.4.2.11. Calcolare l'equivalente di interferenza:

Ei = Ri - R

Il valore di Ei deve essere uguale o inferiore al valore indicato nelle specifiche.

3.4.2.12. Sommare i valori assoluti di tutti i singoli equivalenti di interferenza. La somma deve risultare uguale o inferiore al valore indicato nelle specifiche per l'interferenza totale.

3.5. Deviazione del segnale di zero
3.5.1. Definizione: variazione della risposta dell'analizzatore nelle condizioni nominali di impiego per un funzionamento continuo di 12 ore o di 24 ore senza interventi di regolazione, quando misura una atmosfera campione A0 a concentrazione zero di inquinante.

3.5.2. Metodo di prova: per eseguire questa prova è necessario collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il registratore descritto nel punto 2.2.

3.5.2.1. Fare trascorrere un tempo sufficiente per la stabilizzazione dell'analizzatore e regolare lo zero e la taratura secondo quanto riportato nel manuale di istruzione. Se il registratore non ha la possibilità di lettura di valori inferiori a zero, regolare lo zero del registratore al l0% del fondo scala.

3.5.2.2. Misurare l'atmosfera campione A0 per 24 ore in modo continuo. Al termine della prova esaminare la registrazione su carta e rilevare i valori minimo e massimo nelle prime 12 ore e nell'intero periodo di 24 ore, esprimendoli in unità di concentrazione, estrapolando la curva di taratura per concentrazioni negative, se necessario.
La variazione del segnale di zero per 12 ore è data da:

VZ12 = Cmax, 12 - C min, 12

La variazione del segnale di zero per 24 ore è data, da:

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

VZ24 = Cmax , 24 - Cmin , 24

ambedue i valori devono risultare uguali o inferiori a quelli corrispondenti indicati nelle specifiche.

3.6. Deviazione del segnale di misura
3.6.1. Definizione: variazione della risposta dell'analizzatore nelle condizioni nominali di impiego per un funzionamento continuo di 24 ore senza interventi di regolazione, quando misura un'atmosfera contenente una concentrazione di inquinante diversa da zero.

3.6.2. Metodo di prova: per eseguire questa prova è necessario disporre di atmosfere campione A20 e A80 contenenti rispettivamente una concentrazione di inquinante pari a circa il 20% e 80% del campo di misura dell'analizzatore. Inoltre è necessario collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il registratore descritto al punto 2.2.

3.6.2.1. Fare trascorrere un tempo sufficiente per la stabilizzazione dell'analizzatore ed eseguire le operazioni di regolazione dello zero e della taratura come è descritto nel manuale di istruzione.

3.6.2.2. Misurare l'atmosfera campione A20 per 24 ore in modo continuo. Al termine della prova esaminare la registrazione su carta e rilevare i valori minimo e massimo dell'intero periodo di 24 ore, esprimendoli in unità di concentrazione mediante la curva di taratura.
La variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura per 24 ore è data da:

VM20 = Cmax, 20 - Cmin, 20

3.6.2.3. Ripetere la prova come indicato nel punto precedente con l'atmosfera campione A80 e calcolare la variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura VM80.

3.6.2.4. I valori VM20 e VM80 devono risultare inferiori o uguali ai valori corrispondenti riportati nelle specifiche.

3.7. Precisione
3.7.1. Definizione: variazione intorno alla media di più misure ripetute con la stessa concentrazione di inquinante nelle condizioni nominali di impiego dell'analizzatore, espressa come deviazione standard.

3.7.2. Metodo di prova: la precisione dell'analizzatore deve essere determinata per due diverse concentrazioni di inquinante A20 pari a circa il 20% del campo di misura, e A80 pari a circa 80% del campo di misura. Per eseguire queste prove si deve collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il misuratore numerico descritto nel punto 2.2.

3.7.2.1. Fare trascorrere il tempo necessario per la stabilizzazione dell'analizzatore e regolare lo zero e la taratura come indicato nel manuale di istruzione.

3.7.2.2. Misurare la concentrazione dell'atmosfera A20 fino ad ottenere un segnale stabilizzatore e prendere nota di questo segnale in unità di concentrazione mediante la curva di taratura. Misurare quindi per alcuni minuti l'atmosfera
A0, oppure l'atmosfera ambiente; non è necessario annotare il segnale stabilizzatore.

3.7.2.3. Ripetere le operazioni del punto precedente in modo da avere almeno 10 misure dell'atmosfera A20. Calcolare la precisione come segue:

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

dove:
C1, C2,... Ci,sono i segnali letti sul misuratore numerico convertiti in unità di concentrazione;nè il numero delle misure effettuate;Cm è la media delle concentrazioni misurate.
3.7.2.4. Determinare la precisione P80 alla concentrazione pari a circa 80% del campo di misura ripetendo le operazioni descritte nei punti 3.7.2.2. e 3.7.2.3. con l'atmosfera campione A80.

3.7.2.5. Entrambi i valori P20 e P80 devono risultare uguali o inferiori a quelli riportati nelle specifiche.

3.8. Tempo di ritardo, tempo di salita, tempo di discesa
3.8.1. Definizioni
3.8.1.1. Tempo di ritardo: intervallo di tempo che intercorre tra l'istante in cui avviene una variazione a gradino della concentrazione di inquinante nella atmosfera in ingresso all'analizzatore e l'istante in cui la variazione del segnale di risposta raggiunge il 10% del suo valore finale.

3.8.1.2. Tempo di salita: intervallo di tempo entro il quale la variazione del segnale di risposta passa dal 10% al 90% del suo valore finale, conseguente a un aumento a gradino della concentrazione di inquinamento nell'atmosfera in ingresso all'analizzatore.

3.8.1.3. Tempo di discesa: intervallo di tempo entro il quale la variazione del segnale di risposta passa dal 90% al 10% del suo valore iniziale, conseguente a una diminuzione a gradino della concentrazione di inquinante nell'atmosfera in ingresso all'analizzatore.

3.8.2. Metodo di prova. Le tre prove vengono condotte contemporaneamente. Per eseguire queste prove si deve collegare l'uscita analogica dell'analizzatore con il registratore descritto nel punto 2.2. Durante le prove la velocità della carta del registratore deve essere di 10 cm/ora o superiore. Per l'esecuzione delle prove è necessario disporre di una atmosfera campione
A0 con concentrazione di inquinante uguale a zero e di una atmosfera campione A80 con concentrazione di inquinante pari a circa 80% del campo di misura.

3.8.2.1. Dopo aver collegato l'analizzatore al registratore cd aver eseguito le operazioni di regolazione dello zero e della taratura, misurare l'atmosfera A0 fino ad avere sul registratore un segnale stabilizzato. Commutare velocemente l'invio all'analizzatore dell'atmosfera A0, con quella A80, contrassegnando sulla carta il momento in cui tale commutazione è stata effettuata.

3.8.2.2. Dopo che il segnale di misura dell'atmosfera A80 si è stabillzzato, continuare a registrare tale segnale per alcuni minuti. Commutare quindi rapidamente l'invio all'analizzatore dell'atmosfera A80 con quella A0,. Continuare a misurare A0, per alcuni minuti dopo che il segnale registrato sulla carta si è stabilizzato.

3.8.2.3. Calcolo del tempo di ritardo. Determinare sul grafico registrato il tempo in secondi intercorso tra la commutazione di cui al punto 3.8.2.1. e il momento in cui il segnale di risposta ha raggiunto il 10% del suo valore finale. Questo tempo deve essere uguale o inferiore a quello indicato nelle specifiche.

3.8.2.4. Calcolo del tempo di salita. Determinare sul grafico registrato il tempo in secondi intercorso tra l'istante in cui il segnale ha raggiunto il 100% del suo valore finale e quello in cui ha raggiunto il 90% del suo valore finale.
Questo tempo deve risultare uguale o inferiore a quello indicato nelle specifiche.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

3.8.2.5. Calcolo del tempo di discesa. Determinare sul grafico registrato il tempo in secondi intercorso tra l'istante in cui il segnale ha raggiunto il 90% del suo valore iniziale e quello in cui ha raggiunto il 10% del suo valore iniziale.

4. Sostanze interferenti

Le sostanze che possono causare interferenze devono essere identificate per ogni analizzatore in base al principio di misura utilizzato e ai sistemi impiegati per rendere la misura specifica per un determinato inquinante. A scopo indicativo vengono qui di seguito elencati alcuni possibili interferenti che più comunemente vengono riscontrati nell'aria delle zone urbane e industriali; si tenga presente che un inquinante può comportarsi come interferente nella determinazione di un altro inquinante; a titolo orientativo per ogni interferente viene riportata la concentrazione alla quale è consigliabile determinare l'interferenza.

Biossido di zolfo SO21000-2000µg/m3Acido cloridrico HCl300-600»Ammoniaca NH3150-300»Solfuro di idrogeno H2S75-150»Biossido di azoto NO2300-600»Ossido di azoto NO1000-2000»Biossido di carbonio CO21000-2000mg/m3Etilene C2H4100-200µg/m3Ozono O200-400»m-Xilene C8H10500-1000»Ossido di carbonio CO30-60Acqua H2O14g/m3

5. Specifiche tecniche per gli analizzatori

5.1. Analizzatori per il biossido di zolfo

Campo di misura0-1000 µg/m3Rumore di fondo:

R0£ 5»R80£ 5µg/m3Limite di rivelabilità£ 10»Concentrazione di biossido di zolfo nell'atmosfera campione per le prove di interferenza250»Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente± 10»Equivalente di interferenza totale± 30»Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ12± 10»Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24± 10»Variazione del segnale dl misura a 20% del campo di misura, VM20± 20»Variazione del segnale dl misura a 80% del campo di misura, VM80± 20»Tempo di ritardo£ 120sec.Tempo di salita£ 90sec.Tempo di discesa£ 90sec.Precisione al 20% del campo di misura, P20± 10µg/m3Precisione a 80% del campo di misura, P80± 15»

5.2.Analizzatori per il biossido di azoto [1].

Campo di misura£ 0-1ppmRumore di fondo:R0£ 0,005»R80£ 0,005»Limite di rivelabilità£ 0,010ppmConcentrazione di NO2 nella atmosfera campione per le prove di interferenza0,1»Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente± 0,010»Equivalente di interferenza totale± 0,020»Variazione del segnale di zero per 12 ore VZ12± 0,010»Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24+ 0,020»Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM20± 0,010»Variazione del segnale di misura a 80% del campo misura, VM80± 0,010»Durata del ciclo di misura per gli analizzatori differenziali£ 120sec.Tempo di risposta per gli analizzatori continui£ 120»Tempo di salita per gli analizzatori continui£ 90sec.

Tempo di discesa per gli analizzatori continui£ 90»Precisione al 20% del campo di misura, P20+ 0,010ppmPrecisione a 80% del campo di misura, P80 + 0,015»

---

[1] Gli analizzatori automatici a chemiluminescenza eseguono la misura di NO e quella di NO2 dopo riduzione catalitica di NO a NO2. La concentrazione di NO2 viene calcolata per differenza tra le due misure; per tale motivo nelle specifiche tecniche le concentrazioni sono state espresse in ppm; per avere la concentrazione di NO2 in µg/m3 a 25 °C e a 1013 millibar occorre moltiplicare per il fattore 1880.

Nel caso degli analizzatori differenziali, come per esempio quelli a chemiluminescenza. le specifiche tecniche riportate sopra devono essere rispettate per ciascuno del due parametri misurati.

La misura di NO2 per differenza tra quella dl NO2 e quella di NO è influenzata da una imprecisione tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione di NO rispetto a quella di NO2.

5.3.Analizzatori per l'ozono

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Campo di misura0-500µg/m3Rumore di fondo:£ 5»R80£ 5»Limite di rivelabilità£ 10»Concentrazione di ozono nell'atmosfera campione per le prove di interferenza200»Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente± 5»Equivalente di interferenza totale± 15»Variazione del segnale di zero per 12 ore VZ12± 5»Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24± 5»Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM20± 10»Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM80± 10»Tempo di ritardo£ 120sec.Tempo di salita£ 90»Tempo di discesa£ 90»Precisione al 20% del campo di misura, P20± 10µg/m3Precisione a 80% del campo di misura, P80± 15»

5.4. Analizzatori di ossido di carbonio
Campo di misura0-100mg/m3Rumore di fondo:R0£ 0,5»R80£ 0 5»Concentrazione di ossido di carbonio nell'atmosfera campione per le prove di interferenza40»Equivalente d'interferenza per ogni singolo interferente± 0,5»
Equivalente d'interferenza totale± 1,5»Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ12± 1,0»Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24± 1,0»Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM20± 2,0»Variazione del segnale di misura al 80% del campo di misura, VM80± 2,0»Tempo di ritardo£ 120sec.Tempo di salita£ 90»Tempo di discesa£ 90»Precisione al 20% del campo di misura, P20± 2,0mg/m3Precisione a 80% del campo di misura, P80± 3,0»

5.5. Analizzatori per gli idrocarburi escluso il metano [2]
Dato che gli idrocarburi escluso il metano vengono determinati per differenza tra la misura degli idrocarburi totali e quella del metano, le specifiche tecniche riportate di seguito sono relative a ciascuna delle due determinazioni. Le concentrazioni di idrocarburi totali e di metano riportate nelle specifiche sono espresse in ppm di metano; le concentrazioni di idrocarburi escluso il metano, ricavate per differenza ed espresse in ppm di metano, vengono trasformate in microgrammi di carbonio per metro cubo di aria a 25°C e a 1013 millibar moltiplicando per il fattore 490.
Campo di misura0-10ppmRumore di fondo:R0£ 0,01»R80£ 0,01»Limite di rivelabilità£ 0,02»Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ12+ 0,01»Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24+ 0,02»Variazione del segnale dì misura al 20% del campo di misura, VM20+ 0,01»Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM80± 0,02»Durata del ciclo di misura£ 180sec.Precisione al 20% del campo di misura, P20± 0,02ppmPrecisione a 80% del campo di misura, P80± 0,03»

_____
[2] Per la stessa definizione dell'inquinante idrocarburi escluso il metano, la misura deve essere ottenuta per differenza. La misura differenziale è influenzata da una imprecisione tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione del metano rispetto a quella degli idrocarburi totali.

APPENDICE 11

Preparazione di atmosfere campione

Per la preparazione di atmosfere campione a concentrazione nota di inquinante o di interferente si ricorre a differenti metodi a seconda della natura dell'inquinante o dell'interferente.

1. Atmosfere campione con concentrazione zero di inquinante e di interferenti (aria di zero).
Per la preparazione di aria a concentrazione zero di inquinante o di interferente si ricorre ad aria pura compressa in bombole, a composizione certificata, disponibile in commercio. Nel caso che non sia disponibile aria di

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

adeguata purezza, si deve ricorrere a un idoneo sistema di purificazione dell'aria compressa in bombole, in grado di eliminare le sostanze indesiderabili.

2. Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota dei seguenti inquinanti o interferenti: ossido di carbonio, biossido di carbonio.
Queste atmosfere campione sono costituite da miscele di gas compresse in bombole, di composizione nota, disponibili in commercio.
Ogni bombola di gas deve essere fornita di certificato che attesti la concentrazione dell'inquinante o dell'interferente, la data di preparazione della miscela e l'assenza di sostanze indesiderabili. Come gas diluente della miscela deve essere utilizzato l'azoto per le atmosfere campione di ossido di carbonio, e aria o azoto per quelle di biossido di carbonio.
Nel caso delle miscele contenenti ossido di carbonio il riduttore della bombola non deve essere costruito in ottone.

3. Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota dei seguenti inquinanti o interferenti: ossido di azoto, metano, butano.
Queste atmosfere campione possono essere preparate a partire da miscele di gas compresse in bombole, a composizione nota, mediante diluizione della miscela stessa con aria di zero di cui al punto
Ogni bombola deve essere fornita di certificato che attesti la concentrazione dell'inquinante o dell'interferente, la data di preparazione della miscela e l'assenza di sostanze indesiderabili.
Come gas di preparazione della miscela deve essere utilizzato azoto. Il riduttore di pressione della bombola deve essere costruito in acciaio e il sistema di diluizione gas per la preparazione delle atmosfere campione deve essere in vetro o in TPFE.
Per la preparazione di atmosfere campione a concentrazione nota di inquinante o interferente occorre mescolare in una camera di miscelazione (o in più camere poste in serie) una portata nota e costante di gas proveniente dalla bombola, qb , con una portata nota e costante di aria di zero, q0.
Uno schema di sistema di diluizione è riportato come esempio nella figura 4.
La concentrazione dell'inquinante o dell'interferente nell'atmosfera campione si calcola nel modo seguente:

dove:
Cè la concentrazione dell'inquinante o interferente nella atmosfera campione, in mg/m3;Cbè la concentrazione dell'inquinante o interferente nella miscela di gas contenuta nella bombola, in mg/m3;qbè la portata del gas proveniente dalla bombola, espressa in ml/min.;q0è la portata dell'aria di zero, espressa in ml/min.
Le portate dei gas devono essere misurate con rotametri di precisione. Nel caso di portate molto basse (per esempio inferiori a 50 ml/min.) è preferibile misurare le portate dei gas in modo discontinuo con un flussimetro a bolla di sapone.
Variando le portate qb, e q0 è possibile avere atmosfere campione con differenti concentrazioni di inquinante o interferente.

4. Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota dei seguenti inquinanti o interferenti: biossido di zolfo, solfuro di idrogeno, ammoniaca, biossido di azoto.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Queste atmosfere campione possono essere preparate per mezzo di tubi a permeazione.
I tubi a permeazione sono costituiti da cilindretti di materiale in tutto o in parte permeabile da parte dell'inquinante o interferente, riempiti parzialmente con la sostanza pura allo stato liquido. Il tubo a permeazione viene immerso in una corrente continua di gas di trascinamento che si arricchisce della sostanza permeata.

La velocità di permeazione (quantità di sostanza permeata nell'unità di tempo) dell'inquinante ointerferente attraverso le pareti del tubo dipende dalla natura dell'inquinante o interferente, dalla natura del materiale costituente il tubo, dalla superficie della parete permeabile, dalla temperatura e dalla differenza di pressione parziale della sostanza permeata all'interno e all'esterno del tubo. Se il tubo viene mantenuto a temperatura costante in una corrente continua di gas di trascinamento, la velocità di permeazione si mantiene costante.

4.1. Calibrazione del tubo a permeazione
Ogni tubo a permeazione deve essere accuratamente calibrato mantenendolo a temperatura costante (± 0,01 °C) in un idoneo termostato attraversato da una corrente continua di un gas di trascinamento (azoto) per diversi giorni e pesandolo a intervalli di tempo.
Per la calibrazione introdurre il tubo a permeazione in un termostato (± 0,01 °C) attraverso il quale passa una corrente di azoto anidro e puro, per un periodo di tempo sufficiente (da un giorno a una settimana) per poterne apprezzare la variazione di peso. La temperatura del termostato (25-45 °C) va scelta in funzione della velocità di permeazione desiderata. Prelevare quindi il tubo e pesano con una precisazione di 0,05 mg o migliore; introdurre di nuovo il tubo nel termostato per un certo periodo di tempo, da un giorno a una settimana (la differenza di peso tra due successive pesate deve essere almeno 1 mg); prelevare il tubo e pesarlo e quindi introdurlo di nuovo nel termostato.
La velocità di permeazione del tubo è data da:

dove:
Vpè la velocità di permeazione del tubo in mg/min.;M1è il peso del tubo alla fine del periodo di calibrazione, in mg;M0è il peso del tubo all'inizio del periodo di calibrazione, in mg;tè la durata del periodo di calibrazione, in minuti.
Ripetere le operazioni di calibrazione del tubo finché i valori di Vp, non differiscono più di 5 per cento.
Il tubo a permeazione calibrato deve essere impiegato per la preparazione delle atmosfere campione alla stessa temperatura utilizzata per la calibrazione.
Il tubo a permeazione calibrato deve essere conservato nel termostato in corrente continua del gas di trascinamento; per prolungarne la vita la temperatura del termostato può essere abbassata purché venga riportata al valore di calibrazione almeno 24 ore prima della preparazione delle atmosfere campione. Se il tubo non deve essere utilizzato per un periodo di tempo molto lungo, può essere conservato in un recipiente contenente un disidratante, mantenuto a 5° C; in tal caso è necessario procedere di nuovo alla sua calibrazione prima che venga utilizzato.
Se il tubo viene conservato in termostato in corrente continua di azoto secco, mantiene costante la sua velocità di permeazione finché la pressione parziale del gas all'interno del tubo si mantiene costante; in pratica finché nel tubo è presente la sostanza allo stato liquido.

4.2. Preparazione delle atmosfere campione con l'impiego dei tubi a permeazione

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

Introdurre il tubo a permeazione in un termostato mantenuto alla stessa temperatura utilizzata per la calibrazione, attraverso il quale passa una corrente q1 di azoto puro e secco. Convogliare il gas q1 in una camera di miscelazione alla quale arriva una corrente di aria pura q2 (aria di zero di cui al punto 2); la camera di miscelazione deve essere fornita di una uscita per il prelevamento dell'atmosfera campione; inoltre deve essere previsto anche uno scarico dell'eccesso di atmosfera campione; durante l'impiego dell'atmosfera campione occorre controllare che una parte di essa venga sempre scaricata.
Uno schema di sistema per la preparazione di atmosfere campione mediante tubi a permeazione riportato nella figura 6.
La concentrazione dell'inquinante o dell'interferente nell'atmosfera campione si calcola nel modo seguente:

dove:
Cè la concentrazione dell'inquinante o interferente nell'atmosfera campione, in mg/m3;Vp,è la velocità di permeazione del tubo, in mg/min.;q1 è la portata del gas di trascinamento del gas permeato, in l/min.;q2è la portata dell'aria di diluizione, in 1/min.;

5. Atmosfere campione contenenti una concentrazione nota di ozono
Le atmosfere campione contenenti una concentrazione nota di ozono vengono preparate sottoponendo a irraggiamento UV una corrente di aria pura. La concentrazione dell'ozono dipende dal flusso di aria e dall'intensità di irraggiamento e deve essere determinata con il metodo dello ioduro di potassio neutro tamponato.

5.1. Generatore di ozono e sistema di diluizione
La sorgente di ozono consiste di un tubo di quarzo nel quale viene fatta fluire aria pura e secca, sottoposta a irradiazione con una lampada a vapori di mercurio. L'ozono si produce per fotodissociazione dell'ossigeno. La lampada deve essere in grado di generare concentrazioni di ozono nell'intervallo 0,05-1 ppm in una corrente di aria di 5 l/min.
Il dispositivo di generazione dell'ozono e della successiva diluizione è schematizzato nella figura 5.
L'intensità della irradiazione è regolata da uno schermo cilindrico a slitta che consente di variare la superficie utile radiante. Ad ogni posizione della slitta corrisponde una determinata concentrazione di ozono nella miscela purché la portata dell'aria sia mantenuta costante.
All'uscita del sistema di diluizione deve essere prevista una camera di miscelazione fornita di due uscite, una per il prelevamento dell'atmosfera campione e l'altra per lo scarico all'esterno dell'eccesso di atmosfera campione.

5.2. Determinazione della concentrazione di ozono nell'atmosfera campione
5.2.1. Apparecchiature
Assorbitori a gorgogliamento del tipo illustrato nella figura 3c; pompa aspirante avente le caratteristiche riportate nella appendice 1 punto 5, che permetta una portata di 1,5 1/min.; la pompa deve essere dotata di un regolatore di portata che permetta di ottenere portate costanti tra 0,2 e 1,0 l/min. Rotametro (0-1 l/min.) per la misura della portata del gas attraverso l'assorbitore, con una precisione del 2%.
Spettrofotometro per misure di assorbenza a 352 nm, fornito di celle di quarzo aventi un cammino ottico di 10 mm.

5.2.2. Reattivi
5.2.2.1. Acqua bidistillata

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

L'acqua distillata viene ridistillata in un apparecchio in vetro dopo aggiunta di una piccola quantità di permanganato di potassio e di idrossido di bario. Essa deve essere impiegata per preparare tutte le soluzioni.

5.2.2.2. Soluzione di assorbimento
Sciogliere 13,61 g di fosfato acido di potassio KH_2PO_4, 14,20 g di fosfato bisodico Na_2HPO_4 oppure 35,82 g di fosfato bisodico idrato $Na_2HOP_4 \cdot 12H_2O$ e 10 g di ioduro di potassio KI in acqua bidistillata e portare il volume a 1 litro. La soluzione deve essere lasciata a temperatura ambiente per almeno un giorno prima dell'uso; essa resta stabile per parecchie settimane se conservata in frigorifero in bottiglie di vetro scuro.

5.2.2.3 Soluzione di iodio 0,05 N
Sciogliere 5,0 g di ioduro di potassio KI e 3,l73 g di iodio I_2 bisublimato in circa 10 ml di acqua bidistillata. Trasferire la soluzione in un matraccio tarato da 500 ml e portare a volume con acqua bidistillata. Agitare vigorosamente e lasciare a riposo per almeno un giorno in bottiglia di vetro scuro. Il controllo del titolo della soluzione può essere eseguito per titolazione con una soluzione di tiosolfato 0,05 N o di anidride arseniosa 0,05 N, usando salda d'amido come indicatore.

5.2.2.4 Soluzione diluita di iodio
Trasferire 1 ml della soluzione di iodio 0,05 N in un matraccio tarato da 100 ml e portare a volume con la soluzione assorbente 5.2.2.2.

5.2.3. Curva di taratura
Preparare la curva di taratura come segue: trasferire 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 ml della soluzione di iodio 5.2.2.4. in matracci tarati da 25 ml e portare a volume con la soluzione assorbente 5.2.2.2. Agitare e misurare le assorbanze delle soluzioni alla lunghezza d'onda di 352 nm in celle da 10 mm usando come riferimento la soluzione assorbente. Riportare in un diagramma in ordinate i valori di assorbenza misurati e in ascisse i corrispondenti valori di concentrazione espressi come µg di ozono contenuti in 10 ml di soluzione finale, tenendo conto che:

Conc. di O_3, mg/10 ml = 9,6 103 N Vs

dove:
Nè la normalità della soluzione di iodio diluita ($5 \cdot 10^{-4}$);Vssono i volumi della soluzione diluita di iodio portati a 25 ml con la soluzione assorbente.
5.2.4. Procedimento
Mettere in funzione il sistema di generazione di ozono misurando la portata dell'aria attraverso il generatore stesso e accendendo la lampada UV almeno 10 minuti prima di iniziare la misura della concentrazione di ozono.
Montare la linea di prelievo nell'ordine seguente:
Rotametro
Assorbitore
Pompa con regolatore di portata.
Collegare l'ingresso della linea di prelievo con l'uscita della camera di miscelazione del sistema di generazione di ozono; tutti i tubi di collegamento devono essere in PTFE.
Introdurre nell'assorbitore 10 ml di soluzione assorbente 5.2.2.2. e regolare la portata del gas attraverso l'assorbitore a circa 0,5 l/min., assicurandosi che una parte dell'atmosfera campione venga scaricata attraverso l'apposita uscita. Proseguire il campionamento per circa 10 minuti prendendo nota della durata del prelievo con un contaminuti. Al termine del prelievo trasferire la soluzione nella cella dello spettrofotometro e misurare l'assorbanza usando come riferimento la

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

soluzione assorbente. Determinare la concentrazione di ozono nella soluzione, in µg/10 ml, mediante la curva di taratura 5.2.3.
La concentrazione di ozono nella atmosfera campione è data da:

dove:
CO3solè la concentrazione di ozono nella soluzione in µg/l0 ml;CO3è la concentrazione di ozono nella atmosfera campione in µg/m3;qè la portata della atmosfera campione attraverso l'assorbitore misurata dal rotametro, espresso in l/min.;tè la durata del campionamento in minuti.

Ripetere la determinazione dell'ozono nell'atmosfera campione per ogni posizione della slitta che regola l'intensità di irradiazione.

APPENDICE 12

Determinazione dell'indice di fumo nero (6)

Per convenzione con il termine "fumo nero" si intende il materiale particellare sospeso nell'aria, caratterizzato dalla capacità di assorbire la luce, misurato per riflettometria dopo essere stato raccolto su un filtro. L'indice di fumo nero viene espresso in mg di fumo nero equivalente (f.n.e.) per metro cubo d'aria.
Questo indice non deve essere considerato corrispondente alla concentrazione di materiale particellare sospeso nell'aria perché la corrispondenza tra l'indice di fumo nero e la massa delle particelle per metro cubo varia da luogo a luogo e nel tempo.

1. Principio del metodo.
Si infiltra un volume noto di aria attraverso un filtro di carta e si misura la riflettanza della macchia formatasi.
Dall'indice di annerimento della macchia (100 - R, dove R è la riflettanza in %) si determina la massa convenzionale di fumo nero per unità di superficie per mezzo di una curva stabilita nel 1964 da un gruppo di lavoro dell'OCSE.

2. Apparecchiatura.
I componenti essenziali della linea di prelievo sono i seguenti: presa d'aria; filtro e portafiltro; pompa e regolatore di portata; misuratore di volume. La corretta successione dei componenti la linea di prelievo è indicata nella fig. 8.

2.1. Presa d'aria.
La presa d'aria è costituita da un imbuto conico di diametro da 30 a 50 mm realizzato con un adatto materiale, come il polipropilene, polietilene o il politetrafluoroetilene.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

L'imbuto deve essere orientato verticalmente con l'apertura rivolta verso il basso, ad una altezza dal suolo compresa tra 2,5 e 5 metri.

2.2. Tubi di collegamento.
Il diametro interno deve essere di 8 ± 1 mm, la lunghezza deve essere quella minima necessaria e comunque inferiore a 6 metri; i gomiti devono avere un raggio di curvatura superiore a 50 mm.
I tubi devono essere costituiti dagli stessi materiali indicati al punto 2.1.

2.3. Portafiltro.
Il portafiltro deve essere costruito con un materiale inerte non soggetto ad accumulo di cariche elettrostatiche.
La superficie dell'apertura circolare deve essere d 5 cm2 ± 5%.

2.4. Filtro.
Il filtro deve essere di carta Whatman n. 1; esso deve avere una riflettanza uniforme su tutta la superficie
La caduta di pressione attraverso il filtro, nelle condizioni di campionamento descritte nel presente metodo non deve superare 500 Pa (50 mm di colonna di acqua).
Il campione deve essere raccolto sul lato liscio del filtro

2.5. Pompa.
Pompa avente le caratteristiche descritte nell'appendice 1, che permetta una portata di 2 m3/giorno nelle condizioni di esercizio.
Il regolatore di portata deve assicurare una costanza entro ± 10 %.

2.6. Misuratore volumetrico.
Il misuratore volumetrico deve avere le caratteristiche riportate nel punto 6 dell'appendice 1.
In alternativa il volume di aria campionato può essere determinato registrando il tempo trascorso, se si dispone di un adatto regolatore che assicuri una portata costante entro ± 4%.
Il volume di aria campionato deve essere di 2 m3/giorno ± 10%.

2.7. Riflettometro.
Il riflettometro è costituito da una fotocella a strato di sbarramento, una sorgente di luce bianca e un galvanometro con scala lineare da 0 a 100.
Il riflettometro EEL tipo 43 è il più adatto in quanto è usato lo strumento usato per ricavare la curva della OCSE (vedi punto 1).
Il riflettometro della EEL tipo 43 deve dare la curva riportata nella fig. 9 quando venga tarato utilizzando i primi punti della scala a 24 punti Kodak.
Possono essere usati altri riflettometri, purché la loro risposta alla scala Kodak sia compresa entro 1 unità dell'indice di annerimento misurato.

3. Procedimento.

3.1. Montare la linea di prelevamento come indicato nel punto 1.
Inserire il filtro di carta nel portafiltro e iniziare il prelievo con una portata di 2 m3/giorno; al termine del campionamento, che deve avere una durata di 24 ore, prendere nota del volume di aria campionato (nota 1).

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

3.2. Taratura del riflettometro EEL tipo 43.

Controllare lo zero meccanico del galvanometro e, se necessario, regolarlo.
Accendere lo strumento e lasciarlo scaldare per 5 minuti.
Collocare la maschera sulla sezione bianca della piastra di taratura di corredo dello strumento ed inserire la testa di misura nella maschera; regolare il galvanometro a 100 ricorrendo al regolatore di sensibilità.
Far scorrere la maschera e la testa di misura sulla parte grigia della piastra di taratura. L'ago del galvanometro deve indicare lo stesso valore riportato sulla piastra ± 1/2 divisione.
La taratura deve essere effettuata ogni volta che si adopera lo strumento (nota 2).

3.3. Misuratore della riflettanza delle macchie di fumo.
Tarare il riflettometro come descritto nel punto 3.2.
Collocare un filtro di carta Whatman n. 1 con la parte liscia rivolta verso l'alto sulla sezione bianca della piastra di taratura.
Porre la maschera sopra il filtro ed inserire la testa del riflettometro; si osserva che l'ago del galvanometro indica una riflettanza superiore a 100 (il galvanometro va fuori scala) rispetto a quella osservata con la sola piastra bianca durante la taratura.
Regolare di nuovo il galvanometro a 100.
Sostituire il filtro di carta pulito con uno esposto, collocare la maschera al centro della macchia, inserire la testa di misura e prendere nota della lettura del galvanometro (che ovviamente deve essere inferiore a 100).
Il regolatore di sensibilità del galvanometro non deve essere modificato durante la misura delle macchie.
Quando si esegue la misura di più macchie, occorre controllare ad intervalli frequenti, per es. ogni 5-10 letture, la regolazione dello strumento a 100 utilizzando un filtro di carta pulito.

3.4. Determinazione della massa convenzionale di fumo nero.
Dalla misura della riflettanza della macchia determinare la massa convenzionale di fumo nero per unità di superficie del filtro in base alla curva dell'OCSE (riportata in forma di tabella nella fig. 10).
In alternativa la massa di fumo nero per unità di superficie può essere calcolata con la seguente espressione:

S = 6.0240365 (102) - 2.1894125 (101) R + 3.2603453 (10-1) R2 - 2.3219802 (10-3) R3 + 6.4810413 (10-6) R4

dove:
Sè la massa convenzionale di fumo nero per unità di superficie in mg/m3Rè la riflettanza della macchia in %.
4. Espressione dei risultati.

4.1. Calcolo.
La massa di fumo nero per unità di superficie S viene convertita in indice di fumo nero C, espresso in mg di f.n.e./m3, con la seguente espressione:

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

dove:
A= superficie della macchia del filtro in cm2 (nominalmente 5 cm2);V= volume di aria campionato riportato alle condizioni di riferimento, in m3 (nominalmente 2 m3).

I risultati devono essere arrotondati al mg di f.n.e./m3.

4.2. Limite di rivelabilità e intervallo di misura.
Sono da considerare valide soltanto misure di riflettanza comprese fra 35 e 95 %.
Il campo di misura va quindi da 6 a 370 mg di f.n.e./m3.
Nel caso che le misure di riflettanza non siano comprese nel campo di accettabilità, non è consentito modificare il volume di aria campionato in modo da far rientrare le letture in scala.
In tal caso i risultati devono essere espressi nel modo seguente:
f.n.e. < 6 µg/m3 oppure f.n.e. > 370 µg/m3.

4.3. Riproducibilità.
La riproducibilità del presente metodo è pari a 5 µg di f.n.e./m3 nell'intervallo di concentrazione tra 6 e 140 g di f.n.e./m3.

NOTA 1
Nel caso che in alternativa all'impiego di un misuratore di volume venga impiegato un regolatore che assicuri una portata costante entro ± 4, il volume di aria campionato si ottiene moltiplicando la portata di campionamento in m3/ora per il tempo di campionamento, espresso in ore.

NOTA 2
È importante che il procedimento di taratura venga effettuato nel modo descritto; l'impiego di procedimenti diversi provocherebbe degli errori.

Fig.10
Concentrazione superficiale di fumo nero (appendice 12, punto 3.4.)
Riflettanza%S,µg
cm+2952,4694,52,75943,0593,53,35933,6792,53,99924,3291,54,66915,0090,55,35905,7089,56,07
896,4488,56,82887,2087,57,59877,9986,58,40868,8185,59,23859,66
84,510,108410,5483,510,998311,4582,511,928212,4081,512,888113,3780,513,878014,3879,514,9
07915,4378,515,967816,5177,517,067717,6376,518,207618,7975,519,397520.0074,520,617421,24
73,521,697322,5472,523,217223,8971,524,587125,2970,526.017026,7469,527,496928,2568,529,0
36829,8367,530,646731,4666,532,316633,1765,534,056534,9564,535,866436,8063,537,766338,73
62,539,736240,7561,541,796142,8560,543,936045,0459,546,185947,3358,548,525849,7357,550,9
65752,2256,553,515654,8355,556,185557,5654,558,965460,4053,561,875363,3852,564,915266,48
51,568,085169,7250,571,405073,1149,574,864976,6548,578,474880,3447,582,254784,2046,586,1
94688,2245,590,304592,4244,594,594496,8143,599,0743101,3842,5103,7442106,1541,5108,6141
111,1340,5113,6940116,3139,5118,9839121,6938,5124,6638127,6837,5130,8037134,1236,5137,5
836141,1935,5144,9335148,82

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu

(1) Pubblicato nella G.U. del 28 maggio 1983, n. 145, S.O.
(2) L'art. 6 della legge n. 880 del 1973 trattava della rete di rilevamento chimico e meteorologico e della concentrazione al suolo degli inquinanti delle centrali termoelettriche.
L'art. 9 riguardava l'impiego del carbone nelle centrali termoelettriche con zolfo fino al 2%.
(3) Tutti i valori limite riportati riguardano la concentrazione totale dell'inquinante presente nell'aria. Si veda l'art. 22 del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203.
(4) Così sostituita dall'appendice 3 dell'allegato III del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203, secondo il dettato dell'art. 22 dello stesso D.P.R.
(5) Così sostituita dall'appendice 4 dell'allegato III del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203, secondo il dettato dell'art. 22 dello stesso D.P.R.
(6) Appendice aggiunta dall'allegato III del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203, secondo il dettato dell'art. 22 dello stesso D.P.R.

Magister S.R.L.
Via S. Francesco da Paola n.6 – 46100 Mantova
Tel. 0376/1960701 Fax 0376/1960375
P.IVA e C.F.02185710205 REA 231504
e-mail info@magistersrl.eu – www.magistersrl.eu