

## Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri del 28 marzo 1983

Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno.

### Art. 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 igienico-sanitaria delle persone o comunità esposte.

### Art. 2.

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

### Art. 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.

### Art. 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 (L'art. 6 L. 1973/880 trattava della rete di rilevamento chimico e meteorologico e la concentrazione al suolo degli inquinanti delle centrali termoelettriche - L'art. 9 riguardava l'impiego del carbone nelle centrali termoelettriche con zolfo fino al 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 (standards di qualità) (1) (2)**

Inquinante		
Biossido di zolfo espresso come SO <sub>2</sub>	Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno . . . . .	80 µg/m <sup>3</sup>
	98° percentile delle concentrazio- ni medie di 24 ore rilevate nel- l'arco di 1 anno . . . . .	250 µg/m <sup>3</sup>
Biossido di azoto espresso come NO <sub>2</sub>	Concentrazione media di 1 ora da non superare più di 1 volta al giorno . . . . .	200 µg/m <sup>3</sup>
Ozono espresso come O <sub>3</sub>	Concentrazione media di 1 ora da non superare più di 1 volta al giorno . . . . .	200 µg/m <sup>3</sup>
Monossido di carbonio espresso come CO	Concentrazione media di 8 ore . . .	10 mg/m <sup>3</sup>
	Concentrazione media di 1 ora . . .	40 mg/m <sup>3</sup>
Piombo	Media aritmetica delle concentra- zioni medie di 24 ore rilevate in 1 anno . . . . .	2 µg/m <sup>3</sup>

Fluoro	Concentrazione media di 24 ore . . .	20 µg/m <sup>3</sup>
	Media delle concentrazioni medie di 24 ore rilevate in 1 mese . . .	10 µg/m <sup>3</sup>
Particelle sospese	Media aritmetica di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno . . . . .	150 µg/m <sup>3</sup>
	95° percentile di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno . . . . .	300 µg/m <sup>3</sup>

- (1) Tutti i valori limite riportati riguardano la concentrazione totale dell'inquinante presente nell'aria.  
(2) V. ora art.20 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.**

Precursore	Valori limite di concentrazione	Condizioni per la validità del valore limite
Idrocarburi totali escluso il metano espressi come C	Concentrazione media di 3 ore consecutive del giorno da specificarsi secondo le zone a cura delle autorità regionali competenti: 200 µg/m <sup>3</sup>	Da adottarsi soltanto nelle zone e nei periodi dell'anno nei quali si siano verificati su- peramenti 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 della attuale normativa sull'inquinamento 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 la utilizzazione dei sistemi di misura automatizzati; i lavori del gruppo proseguono per la 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 nella 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; nella 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 manuale sufficientemente affidabile, si è ricorsi a un metodo manuale 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 particolato sospeso si rimanda ai punti 2.1 e 2.2. della appendice 2; nel caso di prelievi di inquinanti mediante soluzioni assorbenti, il filtro deve essere a membrana o in PTFE o altro materiale idoneo; esso deve avere porosità tra  $0,4 - 0,8\mu$  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.

### *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 prelievo in modo che l'errore di misura non superi il  $\pm 4\%$ .

Il volume di aria prelevato deve essere riportato a  $25^{\circ}\text{C}$  e a 1013 millibar mediante la seguente formula:

$$V = \frac{V' \cdot P \cdot 298}{1013 \cdot (273 + t)}$$

dove:

V è il volume di aria prelevato, riportato a  $25^{\circ}\text{C}$  e a 1013 millibar, in  $\text{m}^3$ ;

V' è il volume di aria prelevato dedotto dalla lettura del contatore, in  $\text{m}^3$ ;

P è la pressione atmosferica media durante il periodo di prelievo, in millibar;

t è 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  $^{\circ}\text{C} \pm 3$ .

Il controllo della costanza della portata dell'aria aspirata nel corso del prelievo si effettua inserendo sulla linea un misuratore istantaneo (rotometro) oppure misurando il volume di aria aspirato durante un tempo cronometrato.

## Appendice 2 - DETERMINAZIONE DEL MATERIALE PARTICELLARE IN SOSPENSIONE NELL'ARIA

### 1. Principio del metodo

Il materiale particellare in sospensione viene raccolto su filtri a membrana micropori; 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 micron. I filtri non devono subire alterazione alcuna durante le operazioni di 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 di cui all'appendice I 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 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,  $P_s$ , espresso in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , a  $25^\circ\text{C}$  e a 1013 millibar, viene calcolata con la seguente formula:

$$P_s = \frac{\Delta P}{V}$$

dove  $\Delta P$  è la differenza in  $\mu\text{g}$ , 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  $\text{m}^3$ , dedotto dalla lettura del contatore volumetrico e riportato alle condizioni prescritte di pressione e di temperatura ( $25^\circ\text{C}$  e 1013 millibar).

### **Appendice 3 - DETERMINAZIONE DEL BIOSSIDO DI ZOLFO**

[(vedi note)]

### **Appendice 4 - DETERMINAZIONE DEL BIOSSIDO DI AZOTO**

[(vedi note)]

### **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 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* ( $\text{HNO}_3$  p. sp. = 1,40) con concentrazione di piombo uguale o inferiore a  $70 \mu\text{g}/\text{l}$  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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (minimo di purezza 99,9%) in circa 200 ml di acqua bidistillata 3.2. Aggiungere 10 ml di acido nitrico 3.1 e portare a 1 litro con acqua bidistillata. Questa soluzione contiene  $100 \mu\text{g}$  di  $\text{Pb}^{2+}$  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 generali descritte nella 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 alla appendice 1 punto 6.

#### 4.3 *Vetreteria 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.

### 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 l/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 determinazione 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 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'assorbanza delle soluzioni come descritto nel punto 6.3.

Tracciare la curva di taratura riportando in ascisse le concentrazioni di piombo espresse in µg/ml e in ordinate i valori delle relative assorbanze (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:

$$(L - L') \cdot 10$$

$$C_{pb} = \frac{\quad}{V}$$

dove:

$C_{pb}$  è la concentrazione di piombo nel campione di aria, espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$3L$  è la concentrazione di piombo nella soluzione di campione preparata secondo 6.1., edotta dalla curva di taratura, espressa in  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$L'$  è la concentrazione del piombo nella prova in bianco preparata secondo 6.2., dedotta dalla curva di taratura, espressa in  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$V$  è il volume di aria prelevato riportato a 25 °C e a 1013 millibar, espresso in  $\text{m}^3$ .

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:

$$C_{pb} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i t_i}{\sum_{i=1}^n t_i}$$

---

**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 particolato sospeso, il filtro dovrà essere tarato secondo le prescrizioni del punto 3.1. della 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 - 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 particolata sospesa 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 rivelatore 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 rivelatore 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 della 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 nel 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 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 della 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,  $\text{mg}/\text{m}^3$ , 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 utilizzando la reazione di chemiluminescenza in fase 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  $\text{mg}/\text{m}^3$ , in cui la risposta del rivelatore è lineare. Il limite di rivelabilità è di 0,002  $\text{mg}/\text{m}^3$  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 prelievo 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 della 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 della 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 una 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 1.2 della 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,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 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 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 prelievo 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 gascromatografico 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 della 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 della appendice 11.

#### *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 della 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 rotometri abbiano i valori prescritti.

Procedere al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente comma 5.

Eeguire 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  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  $\text{F}^-$  (Nota 1 ).

### *1. Principio del metodo*

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.  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ).

## 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 $\mu g/ml$ .

### 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 5 N 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 concentrata 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  $\mu g$  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  $\mu g$  di  $F^-$  per ml e deve essere preparata al momento dell'uso.

## 4. Apparecchiature

4.1 Assorbitore a gorgogliamento del tipo illustrato nella appendice 1 figura 3 a.

4.2 Pompa aspirante avente le caratteristiche generali descritte nella appendice 1 punto 5, che permetta la regolazione della portata a 0.5 l/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 dei campioni.

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

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

4.7 Agitatore magnetico

4.8 Beaker di polietilene da 50 ml circa.

## 5. Prelevamento dal 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 l/min. per 24 ore. Al termine del prelievo trasferire quantitativamente la soluzione di assorbimento nella bottiglia di polietilene 4.4, l'assorbitore e il setto poroso con pochi ml di 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 di fluoruro espresse in  $\mu\text{g}$  di  $\text{F}^-$  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  $\mu\text{g}/10$  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.

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:

$$CF = \frac{L \cdot 5}{V}$$

dove:

CF è la concentrazione, di fluoro nel campione di aria prelevato espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

L è la concentrazione del fluoro in 10 ml di soluzione prima dell'aggiunta del tampone, dedotta dalla curva di taratura, espressa in  $\mu\text{g}/10$  ml;

V è il volume del campione di aria, riportato a 25°C e 1013 millibar, espresso in  $\text{m}^3$ .

---

### Nota 1.

Alcuni composti inorganici del fluoro, come per es. SF<sub>6</sub>, non vengono determinati mediante il metodo descritto: altri, come per CS, BF<sub>3</sub> e BF<sub>4</sub> lo sono solo parzialmente.

### Nota 2.

Il limite di rilevabilità dello ione  $\text{F}^-$  con l'elettrodo specifico è di 0,02  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; tuttavia, al di sotto di 0,1  $\mu\text{g}$  di  $\text{F}^-$  /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  $\mu\text{g}$  di  $\text{F}^-$ /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 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 di temperatura, di umidità e di vibrazione operativa).

1.2.7 Le prescrizioni di 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 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  $90 \pm 5\%$  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 nella appendice 11.

2.6 Quando l'analizzatore in prova è stato installato e tarato e le prove di 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.

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  $A_0$  e con atmosfera campione a concentrazione di inquinante pari a circa 80% del limite superiore del campo di misura,  $A_{80}$ .

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  $A_0$  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,  $R_0$ , come segue:

$$R_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{25} (r_i - r_m)^2}{24}}$$

in cui  $r_1, r_2, \dots, r_{25}$  sono le letture di misuratore numerico convertite in unità di concentrazione e  $r_m$  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  $A_{80}$ ; si ottiene in tal modo il

rumore di fondo all'80% del campo di misura, R80

3.2.4 Entrambi i valori del rumore di fondo, Ro e R80, devono risultare inferiori o uguali ai 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 A<sub>0</sub> 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 M<sub>0</sub> di quindici valori ottenuti:

$$M_0 = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_{15}}{15}$$

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 M<sub>L</sub> dei quindici valori ottenuti:

$$M_L = \frac{V_{L1} + V_{L3} + \dots + V_{L15}}{15}$$

Calcolare il rapporto:

$$\frac{M_L - M_0}{q}$$

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 R<sub>0</sub> riscontrato alla concentrazione A<sub>0</sub>. 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 di 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 Ao 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 e Ao devono essere, per quanto possibile, uguali tra loro;  
la concentrazione di inquinante nella atmosfera Ap deve essere tale che, quando l'atmosfera Ap viene mescolata con la atmosfera Ai oppure Ao, la concentrazione risultante dell'inquinante sia quella richiesta per la prova di interferenza; la concentrazione dell'interferente nella atmosfera Ai viene mescolata con la 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 Ao dovuti a differenze tra flussi di Ai e di Ao, si raccomanda che il flusso della atmosfera campione Ap sia da 10 a 20 volte maggiore dei flussi di Ai e di Ao.

3.4.2.4 Mescolare Ap e Ao 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 si 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 di taratura

3.4.2.6 Calcolare l'equivalente di interferenza come segue:

$$E_i = R_i - R$$

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 Ao e annotare il valore della risposta R, in unità di concentrazione mediante la curva, di taratura, quando il segnale si 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:

$$E_i = R_i - R$$

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 Ao 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 10% del fondo scala.

3.5.2.2 Misurare l'atmosfera campione  $A_0$  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:

$$VZ_{12} = C_{\max, 12} - C_{\min, 12}$$

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

$$VZ_{24} = C_{\max, 24} - C_{\min, 24}$$

ambidue 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  $A_{20}$  e  $A_{80}$  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  $A_{20}$  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:

$$VM_{20} = C_{\max, 20} - C_{\min, 20}$$

3.6.2.3 Ripetere la prova come indicato nel punto precedente con l'atmosfera campione  $A_{80}$  e calcolare la variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura  $VM_{80}$ .

3.6.2.4 I valori  $VM_{20}$  e  $VM_{80}$  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  $A_{20}$  pari a circa il 20% del campo di misura, e  $A_{80}$  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  $A_{20}$  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  $A_0$ , 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  $A_{20}$ . Calcolare la precisione come segue:

$$P_{20} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_m)^2}{n-1}}$$

dove:

$C_1, C_2, \dots, C_i$ , sono i segnali letti sul misuratore numerico convertiti in unità di concentrazione;  
 $n$  è il numero delle misure effettuate;  
 $C_m$  è la media delle concentrazioni misurate.

3.7.2.4 Determinare la precisione  $P_{80}$  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  $A_{80}$ .

3.7.2.5 Entrambi i valori  $P_{20}$  e  $P_{00}$  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 100% 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  $A_0$ , con concentrazione di inquinante uguale a zero e di una atmosfera campione  $A_{80}$  con concentrazione di inquinante pari a circa 80% del campo di misura.

3.8.2.1 Dopo aver collegato l'analizzatore al registratore ed aver eseguito le operazioni di regolazione dello zero e della taratura, misurare l'atmosfera  $A_0$ , fino ad avere sul registratore un segnale stabilizzato. Commutare velocemente l'invio all'analizzatore dell'atmosfera  $A_0$ , con quella  $A_{80}$ , contrassegnando sulla carta il momento in cui tale commutazione è stata effettuata.

3.8.2.2 Dopo che il segnale di misura dell'atmosfera  $A_{80}$  si è stabilizzato, continuare a registrare tale segnale per alcuni minuti. Commutare quindi rapidamente l'invio all'analizzatore dell'atmosfera  $A_{80}$  con quella  $A_0$ . Continuare a misurare  $A_0$ , 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.

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 SO <sub>2</sub>	1000-2000	µg/m <sup>3</sup>
Acido cloridrico HCl	300-600	»
Ammoniaca NH <sub>3</sub>	150-300	»
Solfuro di idrogeno H <sub>2</sub> S	75-150	»
Biossido di azoto NO <sub>2</sub>	300-600	»
Ossido di azoto NO	1000-2000	»
Biossido di carbonio CO <sub>2</sub>	1000-2000	mg/m <sup>3</sup>
Etilene C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100-200	µg/m <sup>3</sup>
Ozono O	200-400	»
m-Xilene C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	500-1000	»
Ossido di carbonio CO	30-60	
Acqua H <sub>2</sub> O	14	g/m <sup>3</sup>

## 5. Specifiche tecniche per gli analizzatori

### 5.1. Analizzatori per il biossido di zolfo

=====		
Campo di misura	0-1000	µg/m <sup>3</sup>
Rumore di fondo:		
R <sub>0</sub>	£ 5	»
R <sub>80</sub>	£ 5	µg/m <sup>3</sup>
Limite di rivelabilità	£ 10	»
Concentrazione di biossido di zolfo nell'atmosfera campione per le prove di interferenza	250	»
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 10	»
Equivalente di interferenza totale	± 30	»
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ <sub>12</sub>	± 10	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ <sub>24</sub>	± 10	»
Variazione del segnale di misura a 20% del campo di misura, VM <sub>20</sub>	± 20	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM <sub>80</sub>	± 20	»
Tempo di ritardo	£ 120	sec
Tempo di salita	£ 90	sec
Tempo di discesa	£ 90	sec
Precisione al 20% del campo di misura, P <sub>20</sub>	± 10	µg/m <sup>3</sup>
Precisione a 80% del campo di misura, P <sub>80</sub>	± 15	»
=====		

### 5.2. Analizzatori per il biossido di azoto (\*).

Campo di misura	£ 0-1 ppm
Rumore di fondo:	
R <sub>0</sub>	£ 0,005 ppm
R <sub>80</sub>	£ 0,005 ppm
Limite di rivelabilità	£ 0,010 ppm
Concentrazione di NO <sub>2</sub> nella atmosfera campione per le prove di interferenza	0,1 ppm
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 0,01 ppm
Equivalente di interferenza totale	± 0,020 ppm
Variazione del segnale di zero per 12 ore VZ <sub>12</sub>	± 0,010 ppm
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ <sub>24</sub>	+ 0,020 ppm
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM <sub>20</sub>	± 0,010 ppm
Variazione del segnale di misura a 80% del campo misura, VM <sub>80</sub>	± 0,010 ppm
Durata del ciclo di misura per gli analizzatori differenziali	£ 120 sec.
Tempo di risposta per gli analizzatori continui	£ 120 sec.
Tempo di salita per gli analizzatori continui	£ 90 sec.
Tempo di discesa per gli analizzatori continui	£ 90 sec.
Precisione al 20% del campo di misura, P <sub>20</sub>	+ 0,010 ppm
Precisione a 80% del campo di misura, P <sub>80</sub>	+ 0,015 ppm

### 5.3. Analizzatori per l'ozono

Campo di misura	0-500	µg/m <sup>3</sup>
Rumore di fondo:	£ 5	»
R <sub>80</sub>	£ 5	»
Limite di rivelabilità	£ 10	»
Concentrazione di ozono nell'atmosfera campione per le prove di interferenza	200	»
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	± 5	»
Equivalente di interferenza totale	± 15	»
Variazione del segnale di zero per 12 ore VZ <sub>12</sub>	± 5	»
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ <sub>24</sub>	± 5	»
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM <sub>20</sub>	± 10	»
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM <sub>80</sub>	± 10	»
Tempo di ritardo	£ 120	sec.
Tempo di salita	£ 90	»

Tempo di discesa	£ 90	»
Precisione al 20% del campo di misura, P <sub>20</sub>	± 10	µg/m <sup>3</sup>
Precisione a 80% del campo di misura, P <sub>80</sub>	± 15	»

=====

(\*) Gli analizzatori automatici a chemiluminescenza eseguono la misura di NO e quella di NO<sub>2</sub> dopo riduzione catalitica di NO a NO<sub>2</sub>. La concentrazione di NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> in µg/m<sup>3</sup> 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 dei due parametri misurati.

La misura di NO<sub>2</sub> per differenza tra quella di NO<sub>2</sub> e quella di NO è influenzata da una imprecisione tanto maggiore quanto più elevata è la concentrazione di NO rispetto a quella di NO<sub>2</sub>.

#### 5.4. Analizzatori di ossido di carbonio

=====

Campo di misura	0-100 mg/m <sup>3</sup>
Rumore di fondo:	
R0	£ 0,5 mg/m <sup>3</sup>
R80	£ 0,5 mg/m <sup>3</sup>
Concentrazione di ossido di carbonio nell'atmosfera campione per le prove di interferenza	40 mg/m <sup>3</sup>
Equivalente d'interferenza per ogni singolo interferente	± 0,5 mg/m <sup>3</sup>
Equivalente d'interferenza totale	± 1,5 mg/m <sup>3</sup>
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ <sub>12</sub>	± 1,0 mg/m <sup>3</sup>
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ <sub>24</sub>	± 1,0 mg/m <sup>3</sup>
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, VM <sub>20</sub>	± 2,0 mg/m <sup>3</sup>
Variazione del segnale di misura al 80% del campo di misura, VM <sub>80</sub>	± 2,0 mg/m <sup>3</sup>
Tempo di ritardo	£ 120 sec
Tempo di salita	£ 90 sec
Tempo di discesa	£ 90 sec
Precisione al 20% del campo di misura, P <sub>20</sub>	± 2,0 mg/m <sup>3</sup>
Precisione a 80% del campo di misura, P <sub>80</sub>	± 3,0 mg/m <sup>3</sup>

=====

#### 5.5. Analizzatori per gli idrocarburi escluso il metano (\*\*)

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  $\mu\text{g}$  di carbonio per metro cubo di aria a  $25^\circ\text{C}$  e a 1013 millibar moltiplicando per il fattore 490.

=====	
Campo di misura	0-10 ppm
Rumore di fondo:	
R0	£ 0,0 ppm
R50	£ 0,0 ppm
Limite di rivelabilità	£ 0,0 ppm
Variazione del segnale di zero per 12 ore, $VZ_{12}$	+ 0,0 ppm
Variazione del segnale di zero per 24 ore, $VZ_{24}$	+ 0, ppm
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, $VM_{20}$	+ 0, ppm
Variazione del segnale di misura al 20% del campo di misura, $VM_{80}$	± 0, ppm
Durata del ciclo di misura	£ 180 sec.
Precisione al 20% del campo di mi- sura, $P_{20}$	± 0,02 ppm
Precisione a 80% del campo di mi- sura, $P_{80}$	± 0,03 ppm
=====	

(\*\*) 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 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,  $q_b$ , con una portata nota e costante di aria di zero,  $q_0$ .

Uno schema di sistema di diluizione è riportato come esempio nella figura 4.  
La concentrazione dell'inquinante o dell'interferente nella atmosfera campione si calcola nel modo seguente:

$$C = \frac{C_b \cdot q_b}{q_b + q_0}$$

dove:

C è la concentrazione dell'inquinante o interferente nella atmosfera campione, in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$C_b$  è la concentrazione dell'inquinante o interferente nella miscela di gas contenuta nella bombola, in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$q_b$  è la portata del gas proveniente dalla bombola, espressa in ml/min.;

$q_0$ , è la portata dell'aria di zero, espressa in ml/min.

Le portate dei gas devono essere misurate con rotometri 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  $q_b$ , e  $q_0$  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, ammoniacca, biossido di azoto.*

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 o interferente 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 ( $\pm 0,01^\circ \text{C}$ ) 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 ( $\pm 0,01^\circ \text{C}$ ) 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 ( $25-45^\circ \text{C}$ ) 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:

$$V_p = \frac{-(M_1 - M_0)}{t} \cdot 10^3$$

dove:

$V_p$  è la velocità di permeazione del tubo in  $\mu\text{g}/\text{min}$ .;

$M_1$  è il peso del tubo alla fine del periodo di calibrazione, in mg;

$M_0$  è il peso del tubo all'inizio del periodo di calibrazione, in mg;

t è la durata del periodo di calibrazione, in minuti.

Ripetere le Operazioni di calibrazione del tubo finché i valori di  $V_p$ , 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

Introdurre il tubo a permeazione in un termostato mantenuto alla stessa temperatura utilizzata per la calibrazione, attraverso il quale passa una corrente  $q_1$  di azoto puro e secco. Convogliare il gas  $q_1$  in una camera di miscelazione alla quale arriva una corrente di aria pura  $q_2$  (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.

$$C = \frac{V_p \cdot 10^3}{q_1 + q_2}$$

dove:

C è la concentrazione dell'inquinante o interferente nell'atmosfera campione, in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

$V_p$ , è la velocità di permeazione del tubo, in  $\mu\text{g}/\text{min}$ .;

$q_1$  è la portata del gas di trascinamento del gas permeato, in l/min.;

$q_2$  è la portata dell'aria di diluizione, in l/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 dalla 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 l/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. Rotamento (0-1 l/min.) per la misura della portata del gas attraverso l'assorbitore, con una precisione del 2%.

Spettrofotometro per misure di assorbanza 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

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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 14,20 g di fosfato bisodico  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  oppure 35,82 g di fosfato bisodico idrato  $\text{Na}_2\text{HOP}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  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 3,173 g di iodio  $\text{I}_2$  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 assorbanza misurati e in ascisse i corrispondenti valori di concentrazione espressi come  $\mu\text{g}$  di ozono contenuti in 10 ml di soluzione finale, tenendo conto che:

$$\text{Conc. di } O_3, \mu\text{g}/10\text{ml} = 9,6 \times 10^3 \text{ NV}_s$$

dove:

N è la normalità della soluzione di iodio diluita ( $5 \cdot 10^{-4}$ );

$V_s$  sono 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 U V almeno 10 minuti prima di iniziare la misura della concentrazione di ozono.

Montare la linea di prelievo nell'ordine seguente:

Rotametro

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 cronometro. Al termine del prelievo trasferire la soluzione nella cella dello spettrofotometro e misurare l'assorbanza usando come riferimento la soluzione assorbente. Determinare la concentrazione di ozono nella soluzione, in  $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ , mediante la curva di taratura 5.2.3.

La concentrazione di ozono nella atmosfera campione è data da:

$$C_{O_3} = \frac{C_{O_3 \text{ sol}} \cdot 10^3}{q \cdot t}$$

dove:

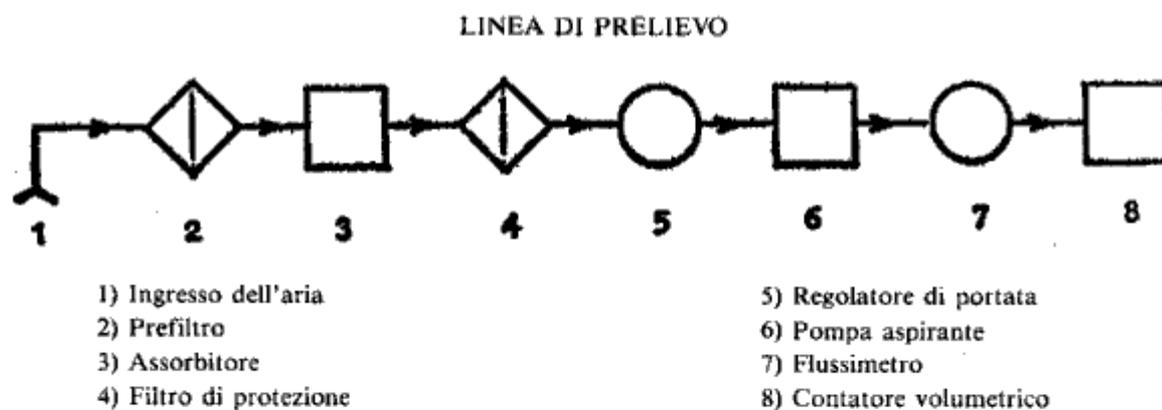
$C_{O_3}$  è la concentrazione di ozono nella soluzione in  $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ ;

$C_{O_3}$  è la concentrazione di ozono nella atmosfera campione in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

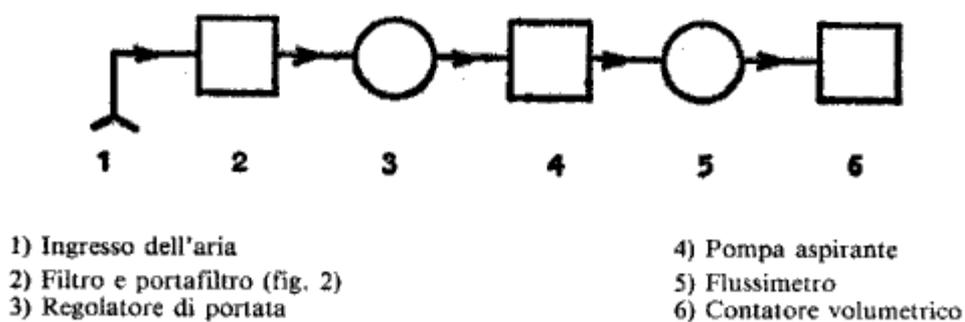
q è la portata della atmosfera campione attraverso l'assorbitore misurata dal rotametro, espresso in l/min.;

t è 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.



Schema A - Prelievo di campioni di inquinanti mediante soluzione assorbente



Schema B - Prelievo di campioni di inquinanti per filtrazione dell'aria

Figura 1

SUPPORTO PER FILTRAZIONE

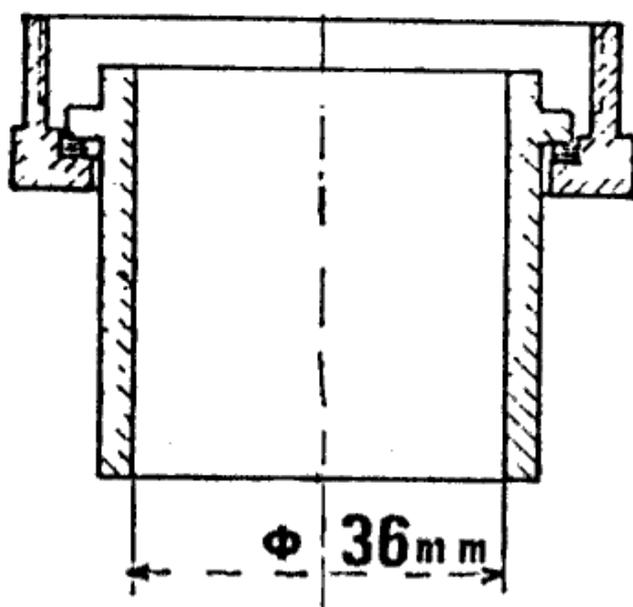
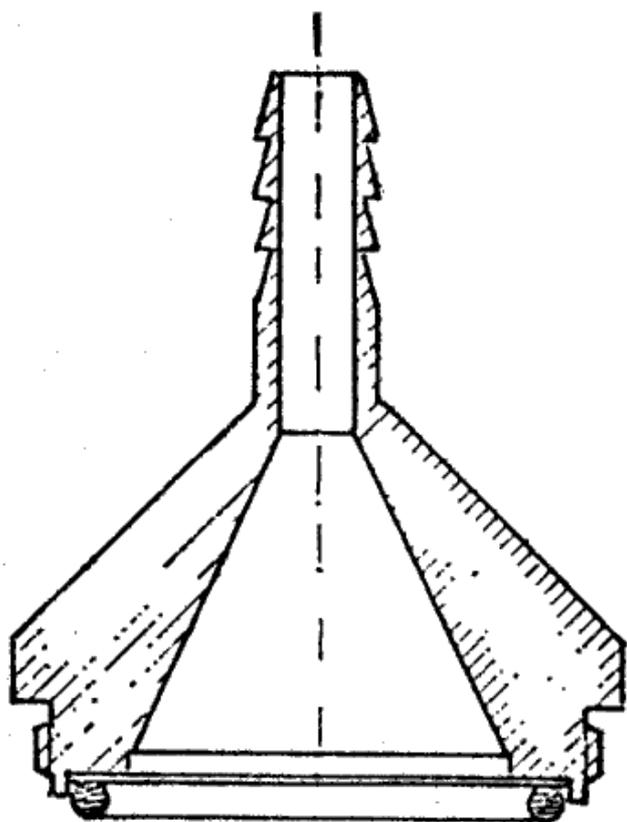


Figura 2

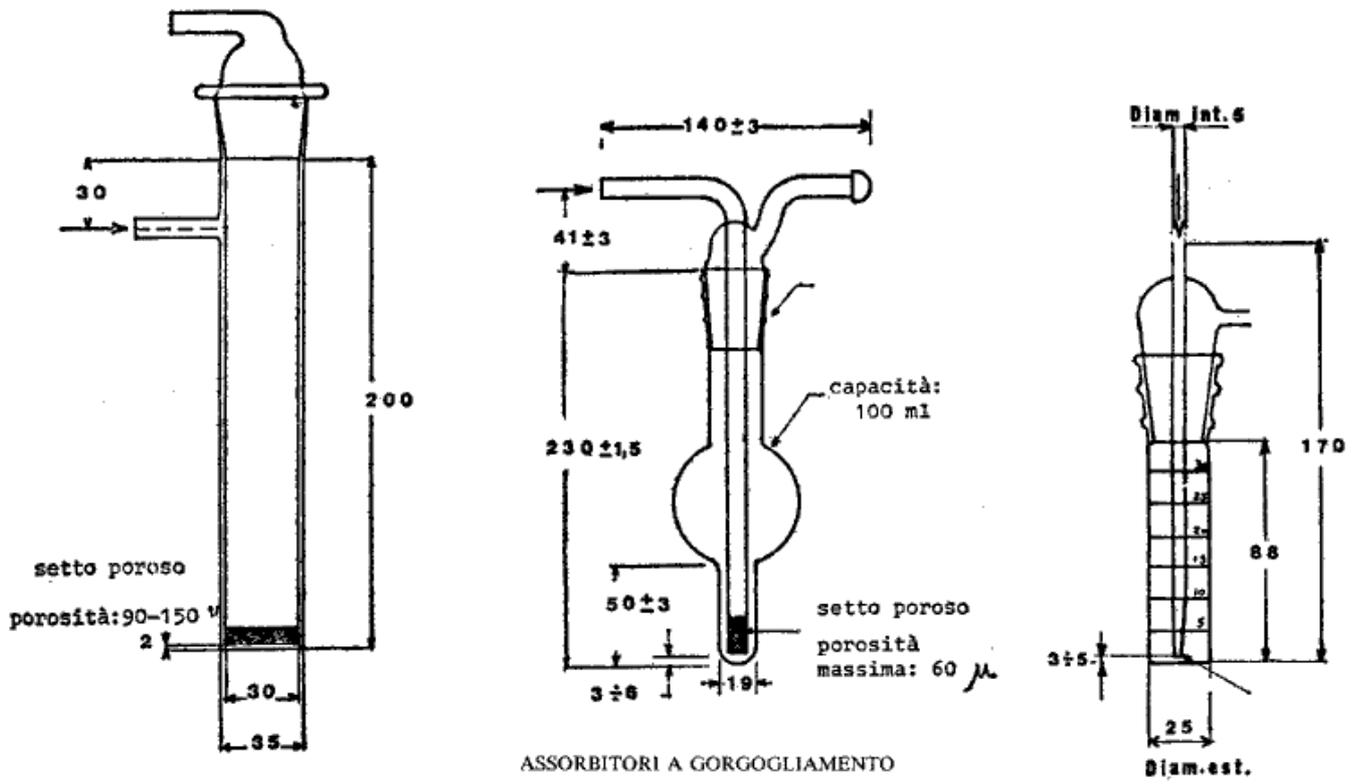


Figura 3

SCHEMA DI UN SISTEMA DI DILUIZIONE DI GAS A CONCENTRAZIONE NOTA,  
COMPRESSI IN BOMBOLE

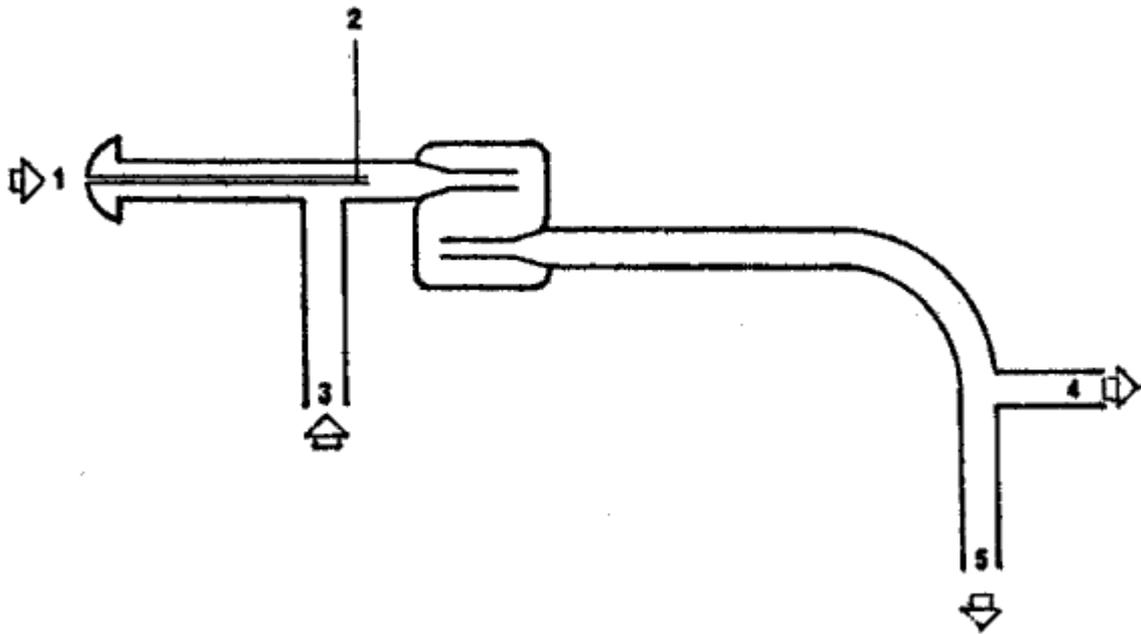


Figura 4

SCHEMA DI UN SISTEMA PER OTTENERE ATMOSFERE  
CAMPIONE CONTENENTI OZONO

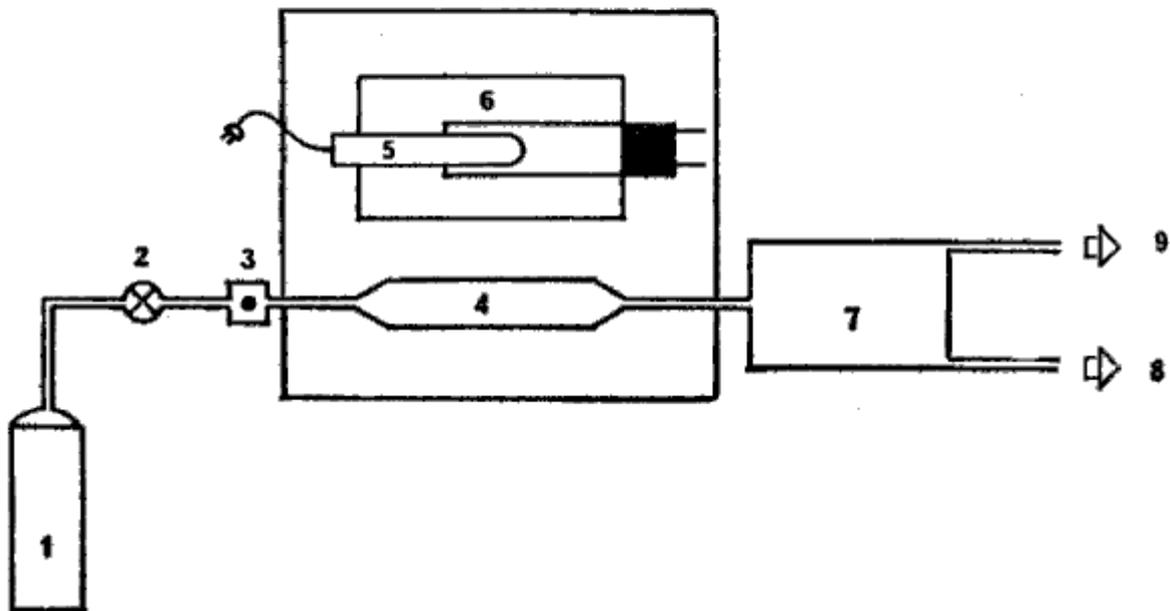
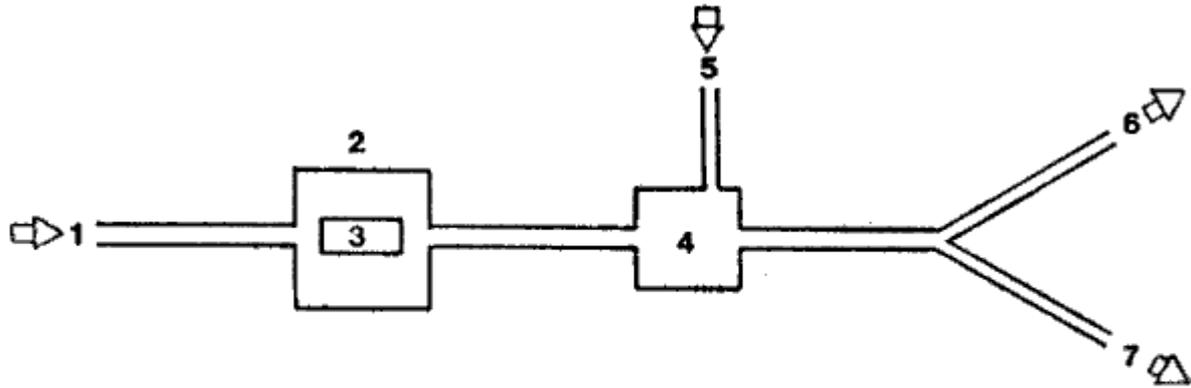


Figura 5

SCHEMA DI UN SISTEMA PER OTTENERE ATMOSFERE CAMPIONE  
MEDIANTE L'USO DI TUBI A PERMEAZIONE



- 1) Entrata dell'azoto
- 2) Camera termostata
- 3) Tubo a permeazione
- 4) Camera di miscelazione

- 5) Ingresso dell'aria di diluizione
- 6) Uscita dell'atmosfera campione per l'analizzatore
- 7) Scarico dell'eccesso di atmosfera campione

Figura 6