

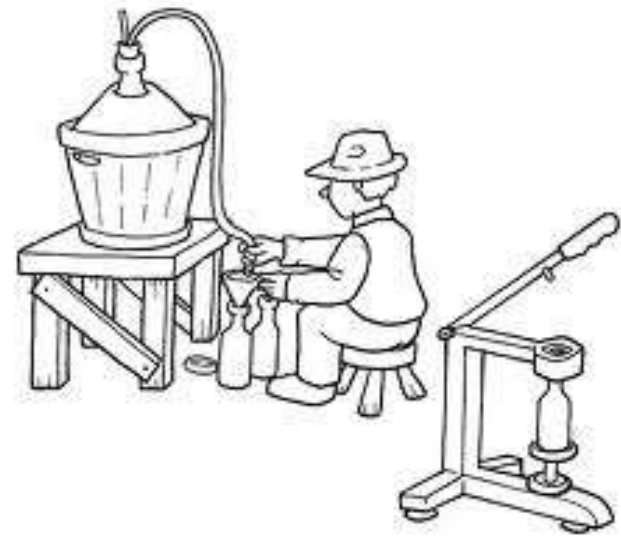
# Tecniche di campionamento emissioni in atmosfera e valutazione dei risultati

*TdPALL Domenico Sarrini*

**V° SEMINARIO DI AGGIORNAMENTO PER ISPETTORI AMBIENTALI ISPRA  
TRAMITE VIDEOCONFERENZA SU PIATTAFORMA LIFESIZE, 28 OTTOBRE 2020**

# L'ARIA NON SI IMBOTTIGLIA

■ Il campionamento dell'aria è un campionamento particolare rispetto alle altre matrici in quanto, generalmente\*, non viene campionata direttamente e portata in laboratori per l'analisi ma si procede con una vera e propria estrazione dell'inquinante dal flusso gassoso.



■\* Esiste un sistema per campionare direttamente l'aria, i canister, ma non sono metodi ufficiali per le emissioni, di solito si utilizzano come prelievo istantaneo indoor o in situazioni di emergenza ambientale, generalmente per determinare composti organici volatili o semivolatili.

**Esempio di canister, sono disponibili in vari volumi per adattarsi a tutte le esigenze di campionamento da 15 litri fino a 0,1 litri.**

# MACROINQUINANTI E MICROINQUINANTI

**In linea generale, si suole distinguere il complesso degli inquinanti delle emissioni atmosferiche in due classi:**

**A) - I macroinquinanti, cioè quelli presenti in concentrazioni rilevanti ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ).**

**B) - I microinquinanti che, pur se presenti in livelli molto più modesti ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  o  $\text{ng}/\text{Nm}^3$ ) possono costituire un rischio ambientale per la loro tossicità e persistenza.**

**Alla categoria dei macroinquinanti appartengono inquinanti tradizionali dei processi di combustione, quali monossido di carbonio (CO) ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) e biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), i gas acidi (HCl, HF), materiale particolato, sostanze organiche volatili, ed altri composti.**

**I microinquinanti invece si dividono in inorganici, costituiti essenzialmente da alcuni metalli pesanti (Pb, Cd, Hg), e organici, quali diossine, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), PCB.**

**Possiamo considerare il campionamento alle emissioni come la prima fase dell'analisi (i metodi infatti sono unici per inquinante, comprendendo sia la fase di campionamento che di analisi), ciò determina la delicatezza della procedura di campionamento in tutte le sue parti, in considerazione anche del fatto che operiamo in quota, spazi ristretti e condizioni atmosferiche spesso precarie.**

**Questo rende il campionamento alle emissioni molto specialistico, il personale addetto deve essere formato, percorso che richiede molto tempo dedicato a questa attività, oltre che idoneità fisica.**

**Il principio generale del campionamento alle emissioni è l'estrazione per mezzo di una trappola appropriata, da una quantità nota di aria aspirata dal flusso gassoso, dell'inquinante da determinare, per poi essere inviata in laboratorio per l'analisi.**

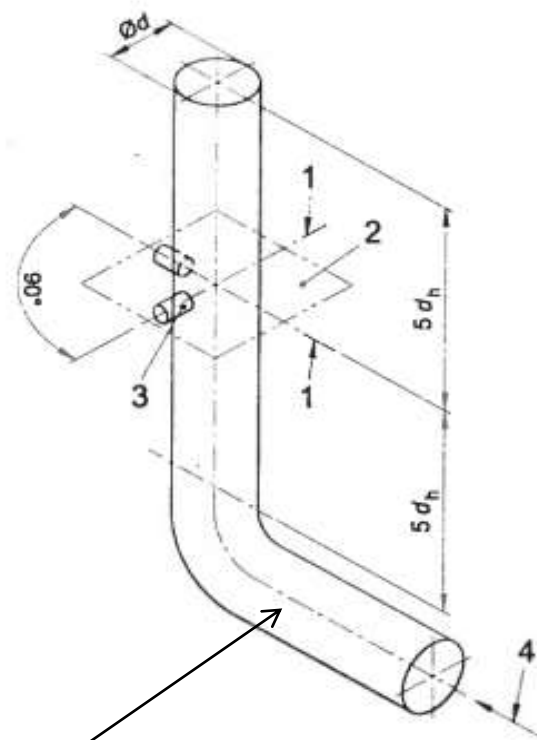
**Nel caso degli analizzatori portatili non vi è la fase di estrazione dell'inquinante specifico per mezzo della trappola in quanto questo è misurato direttamente dallo strumento, che misura sempre il volume noto di aria campionata**

# Posizionamento porta di accesso

figura 2 Illustrazione delle definizioni in relazione a un condotto circolare

Legenda

- 1 Linea di campionamento
- 2 Piano di campionamento
- 3 Porta di accesso
- 4 Portata



La norma **UNI EN14181:2015** – rappresentatività misure **SME** prevede che il punto di prelievo sia posizionato secondo quanto previsto dalla norma **UNI EN 15259:2008**.

Nel caso in cui la porta di accesso fosse nel tratto orizzontale i diametri devono essere 5 a monte e 2 a valle della stessa.



## Requisiti piano campionamento UNI EN 13284-1 polveri

**.Nessun flusso locale negativo**

**.Velocità minima (tubo di Pitot tipo S pressione differenziale  $>$  di 5 Pa)**

**.Rapporto tra velocità massima e minima minore di 3:1**

**.Angolo del flusso gassoso minore di  $15^\circ$  rispetto all'asse del condotto**

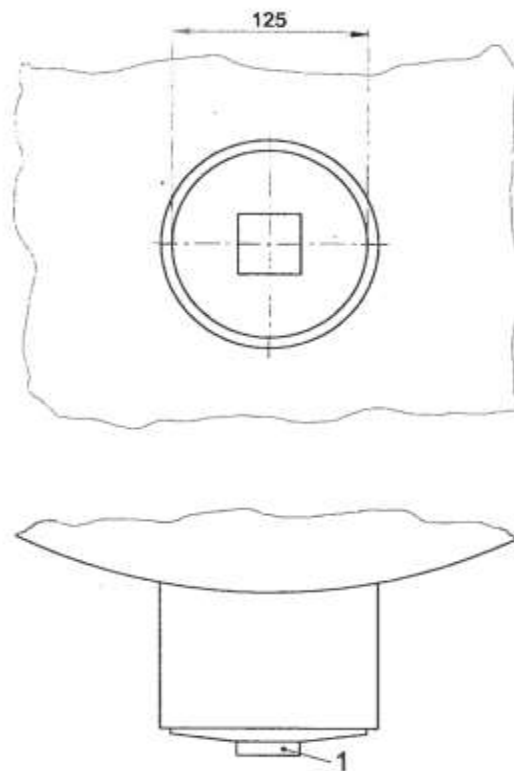
# Porta di ispezione metodo UNI EN 13284-1 polveri

figura D2 Esempio di porta di accesso circolare

Legenda

1 Tappo

Dimensioni in mm





**La postazione di prelievo deve essere accessibile in qualsiasi momento per il personale ispettivo, in sicurezza, e di dimensioni adeguate ai campionamenti da effettuare. Inoltre deve avere un sistema per poter portare l'attrezzatura per i campionamenti in quota (carrucole, montacarichi, piattaforme elevatrici\*).**



**Manca sistema di  
trasferimento attrezzatura  
e ridotte dimensioni  
piattaforma**



**manca piattaforma di fronte ad una  
delle due porte di ispezione**



**Le condizioni atmosferiche avverse (pioggia, caldo eccessivo) sono inconciliabili con l'effettuazione di un campionamento, laddove a livello di staticità strutturale è possibile noi prescriviamo una copertura del piano di prelievo.**

# MISURE PRELIMINARI

**Prima di effettuare il campionamento vero e proprio si effettuano le misure preliminari del flusso gassoso che andremo a campionare per la sua caratterizzazione fluidodinamica.**

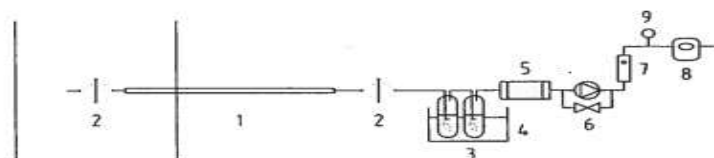
**Umidità fumi: UNI EN 14790**

**Composizione gas: UNI EN 14789 per O<sub>2</sub> e ISO 12039:2001 per CO<sub>2</sub>**

**Velocità temperatura e portata dei fumi: UNI EN ISO 16911-1**

# UMIDITÀ FUMI: UNI EN 14700

## Type of sampling equipments

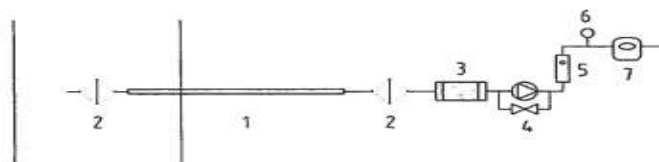


### Key

- 1 Heated probe
- 2 Heated filter (in-stack or out-stack)
- 3 Impingers or absorbers
- 4 Cooling bath (optional)
- 5 Adsorption cartridge
- 6 Pump
- 7 Gas flow meter
- 8 Gas volume meter
- 9 Temperature and pressure measurement

NOTE If the pressure drop in the gas meter is lower than 100 Pa, the absolute pressure is equal to the atmospheric pressure.

Figure B.1 — Trapping unit with two stages : condensation and adsorption

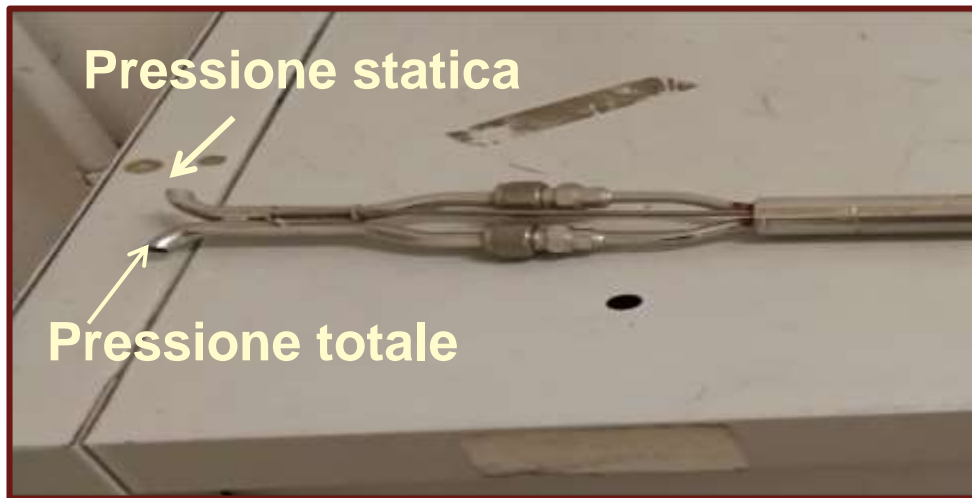


### Key

- 1 Heated probe
- 2 Heated filter (in-stack or out-stack)
- 3 Adsorption cartridge
- 4 Pump
- 5 Gas flow meter
- 6 Temperature and pressure measurement
- 7 Gas volume meter

Figure B.2 — Trapping unit with one adsorption stage

# Misurazione Portata fumi – Metodo manuale UNI EN ISO 16911-1





# CALCOLO PORTATA NORMALIZZATA

$$Q = v \times A \times 3600 \text{ (m}^3\text{/h)}$$

$$273,15/T_{\text{cam.}} \times p_{\text{cam.}}/101,325 \text{ (Nm}^3\text{/h)}$$

Temperatura in K e pressione in kPa

$$(100-U_a\%)/100 \text{ (Nm}^3\text{/h secchi)}$$

$$21 - O_{2 \text{ mis}}/21 - O_{2 \text{ rif}}$$

## Componenti principali linea di campionamento

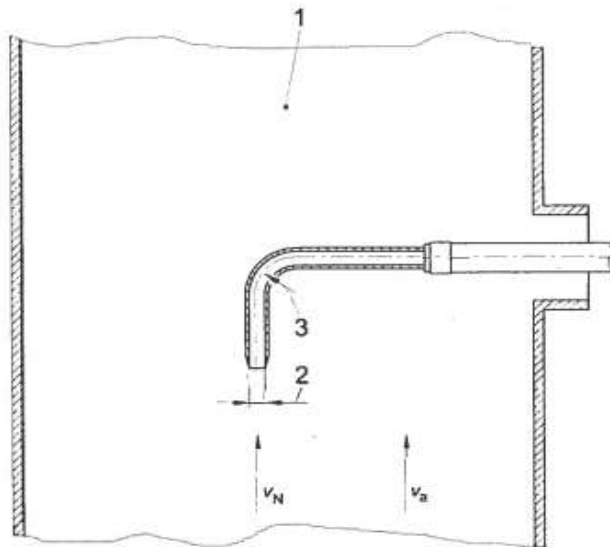
- ✓ **Sonda:** di vari materiali e dimensioni, in funzione dell'inquinante da campionare e dal metodo utilizzato - acciaio per polveri e gas, vetro per polveri metalli gas eccetto fluoruri, titanio per tutti gli inquinanti, quarzo specifica per fluoruri.
- ✓ **Trappola:** membrane filtranti (polveri e metalli), soluzione di assorbimento (gas inorganici) fiale in carbone attivo (SOV) gel di silice (umidità).

- ✓ **Sistema refrigerante:** per mantenere a temperatura controllata le soluzioni di assorbimento, ed il gel di silice (aumentando troppo la temperatura il gas diminuisce solubilità nella soluzione di assorbimento o il potere adsorbente della fiala).
- ✓ **Campionatore:** unità di aspirazione e di misura del gas campionato composto da pompa flussimetro contatore volumetrico e misuratore di temperatura e pressione; in genere questo è un corpo unico (campionatore), ma può essere anche costituito da elementi indipendenti.

## CAMPIONAMENTO ISOCINETICO

Questo tipo di campionamento e' necessario per l'analisi da flussi gassosi convogliati di tutte le sostanze che possano trovarsi sotto forma di particolato, di aerosol o di goccioline di acqua.

“Campionare a una portata tale che la velocità  $V_n$  e la direzione del gas che entra nell'ugello di campionamento sono le stesse della velocità  $V_a$  e della direzione del gas nel condotto al punto di campionamento” (vedere figura).



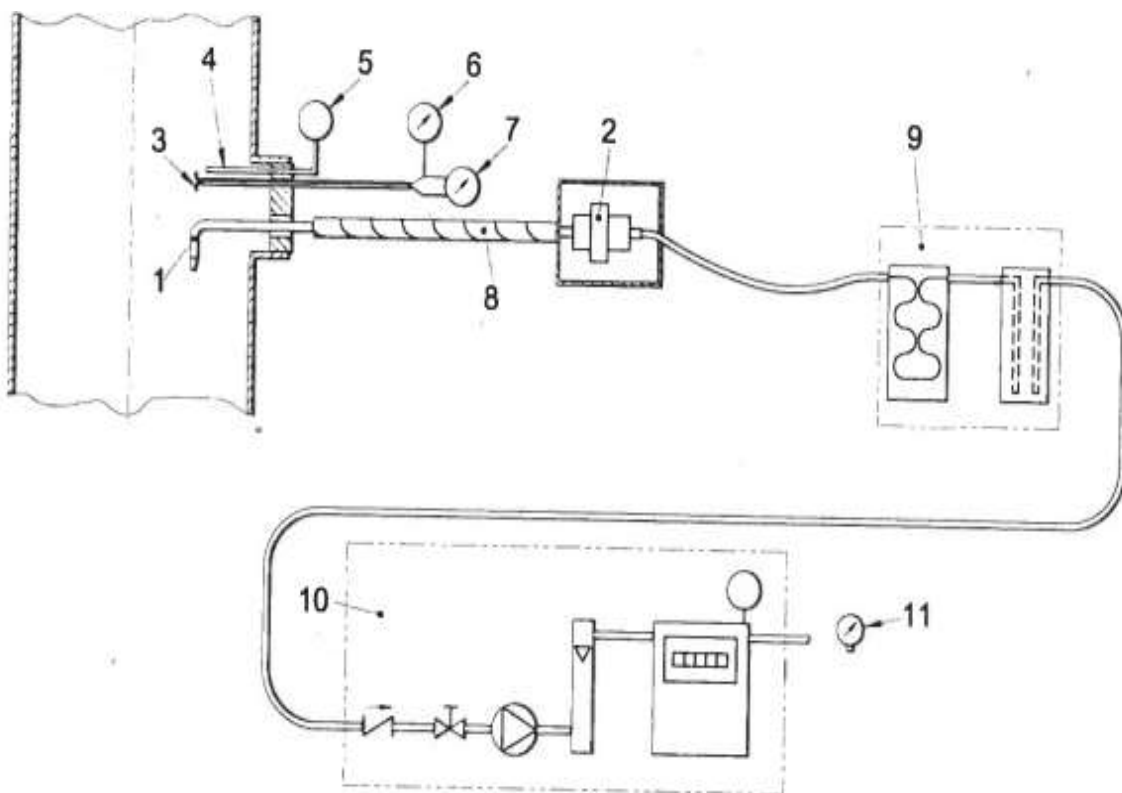
$$V_a = V_n$$

1) Condotto

2) diametro interno  
ugello “i”

3) Raggio di curvatura  
(minimo 1,5 “i”)

## Esempio linea di campionamento polveri UNI EN 13284-1



**1** ugello di ingresso

**2** portafiltro

**3** tubo di Pitot

**4-5** temperatura

**6** pressione statica

**7** pressione dinamica

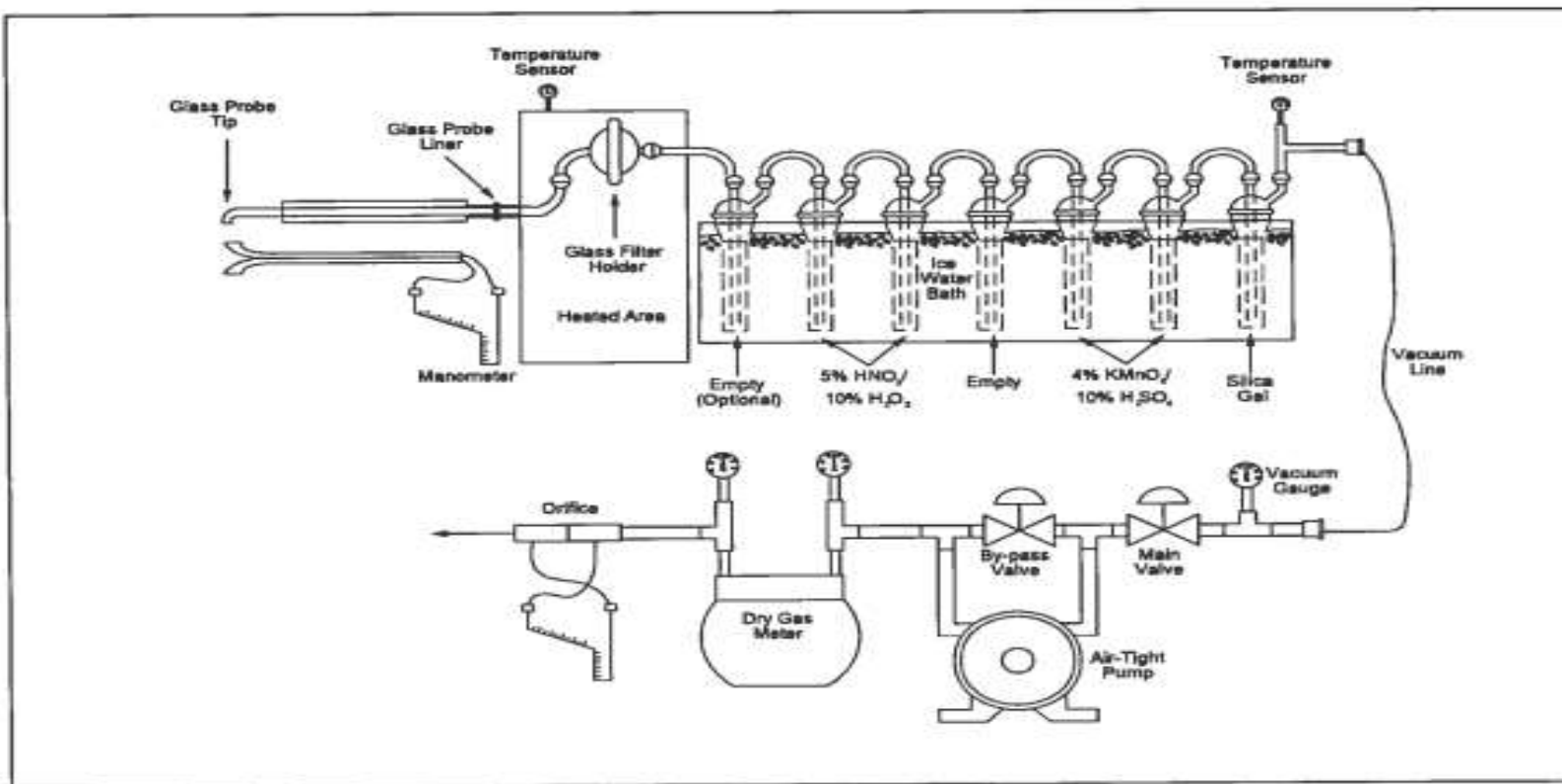
**8** tubo di aspirazione

**9** Trappola e  
raffreddamento  
umidità

**10-11** sistema di  
aspirazione

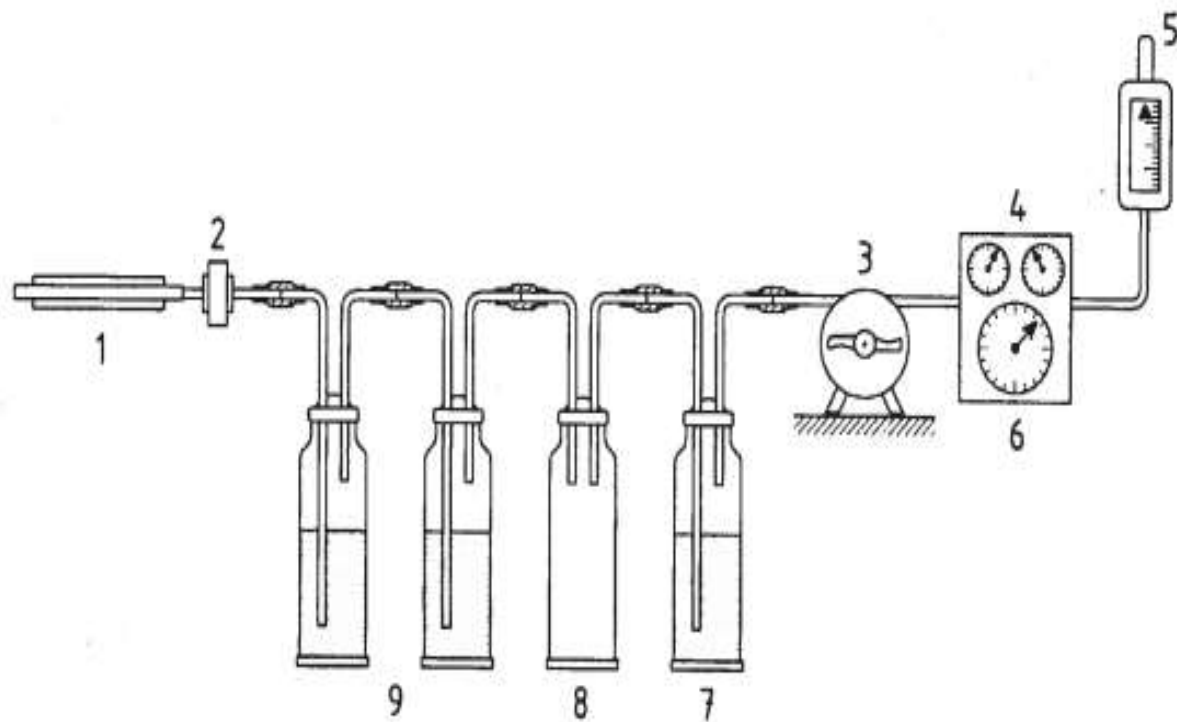
## Esempio linea di campionamento metalli pesanti UNI EN 14385 (As,Cd,Cr,Co,Cu,Mn,Ni,Pb,Sb,Tl,V) + mercurio UNI EN 13211

Figure 29-1. Sampling Train.



Refer to EPA publication SM-816 (Reference 2 in Section 16.0).

## Esempio linea di campionamento fluoruri metodo ISO 15713



1) Sonda

2) Porta filtro

3) Pompa

4) Misuratori  
temperatura e  
pressione

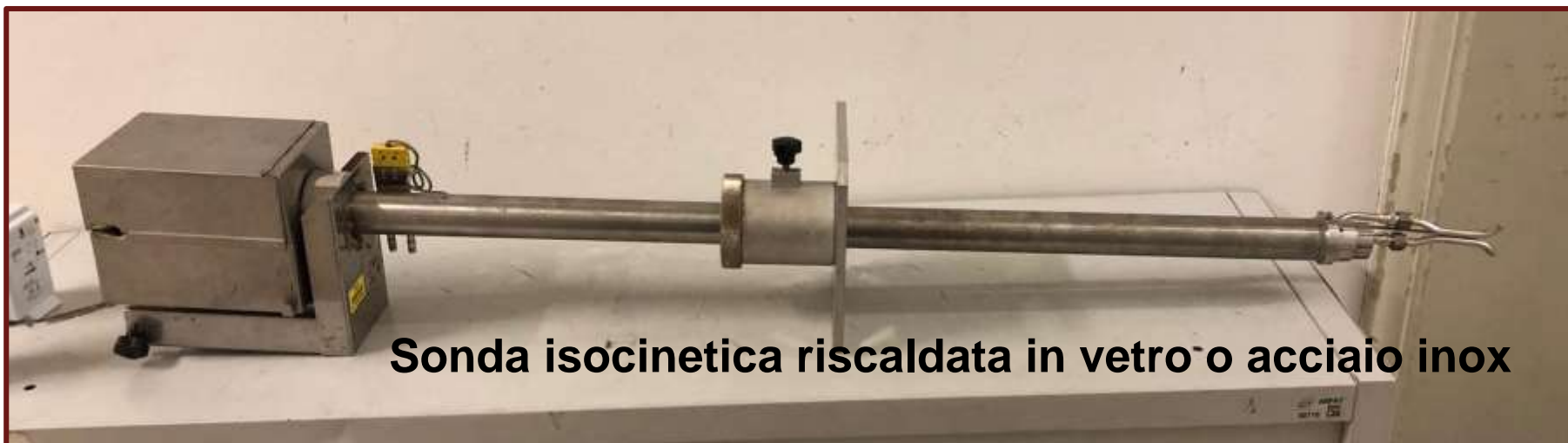
5) Flussimetro

6) Contatore

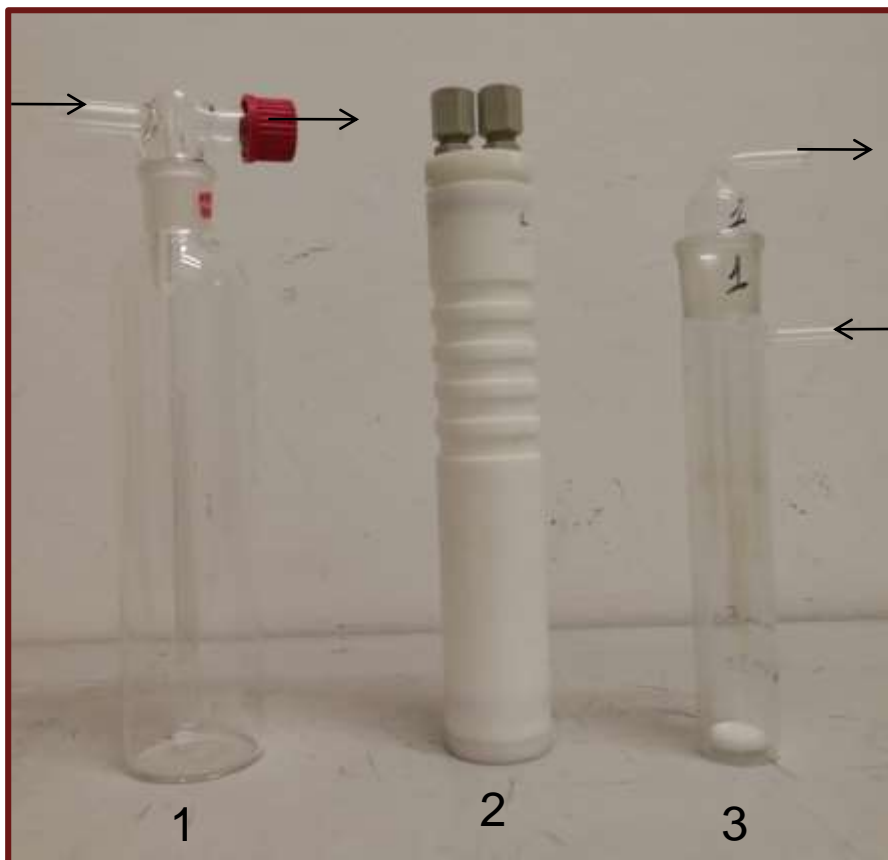
7) Gel di silice per  
umidità

8) Impinger vuoto

9) impinger 0.1 M NaOH







- 1 Impinger in vetro a bocca libera per metalli portata aspirazione 5 – 15 l/min
- 2 Impinger a bocca libera in polietilene per fluoruri portata aspirazione 4 – 8 l/min
- 3 Gorgogliatore in vetro con setto poroso per gas tipo C DPCM 28/3/83 portata aspirazione 0,2 - 1 l/min
- 4 Gel di silice per umidità portata aspirazione max 8 l/min

## ESPRESSIONE DEL RISULTATO

Generalmente il risultato di un campionamento si esprime in  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  e si calcola con la seguente formula

$$C = \text{mg}/\text{Nm}^3$$

Dove  $\text{mg}$  è la massa del composto riscontrata nell'analisi e  $\text{Nm}^3$  è il volume campionato riportato alle condizioni di riferimento previste che sono 101,3 kPa e 273 K, espresso su base secca.

La normalizzazione dei litri si effettua secondo la seguente formula:

$$V_n = V_{\text{mis}} \cdot T_0 / T_{\text{mis}} \cdot p_{\text{mis}} / p_0$$

**A volte è necessario riportare la concentrazioni ad un ossigeno di riferimento secco (questo è indicato in autorizzazione o riportato nella normativa specifica) e si applica la seguente formula**

$$C_{\text{cor.}} = C_{\text{eff.}} \times \frac{21 - O_{\text{rif}}}{21 - O_{\text{mis}}}$$



# METODI CAMPIONAMENTI EMISSIONI

**Il comma 17 dell'art. 271 del D.Lgs 152/06 recita: L'allegato VI alla Parte Quinta stabilisce i criteri per i controlli da parte dell'autorità e per il monitoraggio delle emissioni da parte del gestore. In sede di rilascio, rinnovo e riesame delle autorizzazioni previste dal presente titolo l'autorità competente individua i metodi di campionamento e di analisi delle emissioni da utilizzare nel monitoraggio di competenza del gestore sulla base delle pertinenti norme tecniche CEN o, ove queste non siano disponibili, sulla base delle pertinenti norme tecniche nazionali, oppure, ove anche queste ultime non siano disponibili, sulla base delle pertinenti norme tecniche ISO o di altre norme internazionali o delle norme nazionali previgenti.**

**I controlli, da parte dell'autorita' o degli organi di cui all'articolo 268, comma 1, lettera p), e l'accertamento del superamento dei valori limite di emissione sono effettuati sulla base dei metodi specificamente indicati nell'autorizzazione per il monitoraggio di competenza del gestore o, se l'autorizzazione non indica specificamente i metodi, sulla base di uno tra i metodi sopra elencati, oppure attraverso un sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni**

*<http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/elenco-ricognitivo-dei-metodi-di-campionamento-e-analisi-per-le-emissioni-in-atmosfera?searchterm=elenco%2520metodi>*

Si ricorda che il TUA prevede che l'accertamento del superamento dei valori limite di emissione sono effettuati sulla base dei metodi specificamente indicati nell'autorizzazione o, se l'autorizzazione non indica specificamente i metodi, sulla base di uno tra i metodi di seguito riportati in ordine di priorità di scelta:

1. CEN
2. NORME TECNICHE NAZIONALI (UNI)
3. ISO; NORME INTERNAZIONALI; NORME NAZIONALI (DA PREVIGENTE NORMATIVA)

**Tabella 1**

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
<b>Acido Cloridrico (HCl) e composti inorganici del Cloro</b>	UNI EN 1911	Determinazione della concentrazione in massa di cloruri gassosi espressi come HCl - Metodo di riferimento normalizzato. PRINCIPIO: assorbimento in soluzione acquosa e analisi in C.I.
<b>Acido Cloridrico e Acido Fluoridrico (HCl-HF) <sup>3</sup> e composti inorganici di Cloro e Fluoro</b>	DM 25/08/2000 ISTISAN 98/2	Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai sensi del Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1986, n°203; Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati (allegato I DM 25/08/2000) PRINCIPIO: assorbimento in soluzione di NaOH e analisi in C.I.
<b>Acido Fluoridrico (HF)</b>	ISO 15713	Stationary source emissions -- Sampling and determination of gaseous fluoride content PRINCIPIO: assorbimento in soluzione di NaOH e analisi con elettrodo iono-selettivo
<b>Acido solfidrico (H<sub>2</sub>S)</b>	UNICHIM 634 campionamento e analisi con DPR 322/1971 (UV-VIS)	Determinazione della concentrazione di acido solfidrico PRINCIPIO: assorbimento in acetato di zinco+formazione di blu di metilene e analisi con spettrofotometria UV-VIS per concentrazioni superiore a 2 mg
<b>Acido solfidrico (H<sub>2</sub>S)</b>	UNI 11574	Emissioni da sorgente fissa - Campionamento e determinazione di idrogeno solforato (H <sub>2</sub> S) negli effluenti gassosi PRINCIPIO: : La presente norma specifica un metodo di campionamento ed analisi dei gas emissivi per la determinazione della concentrazione di H <sub>2</sub> S. Il metodo si applica agli effluenti gassosi convogliati provenienti da impianti industriali e, più in generale, ai gas residui in cui la concentrazione di H <sub>2</sub> S può variare da 1 mg/Nm <sup>3</sup> a 500 mg/Nm <sup>3</sup> in condizioni tipiche di pressione e temperatura.

3 Ammesso per alte concentrazioni di acido cloridrico ed in caso di fumi fortemente acidi (attacchi acidi)



PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
<b>Cianuri totali</b>	Campionamento EPA-OTM-29 analisi UNI EN ISO 14403-1	Campionamento isocinetico con sonda riscaldata su materiale filtro e successivo gorgogliamento in soluzione di NaOH . Per l'analisi metodo UNI EN ISO 14403-1 Qualità dell'acqua - Determinazione del cianuro totale e cianuro libero utilizzando l'analisi in flusso (FIA e CFA) - Parte 1: Metodo mediante analisi per iniezione in flusso (FIA).
<b>Acido Cianidrico (HCN)</b>	DM 25/08/2000 per il campionamento + analisi APAT IRSA CNR 4070 Man 29	Principio: Gorgogliamento del gas in soluzione basica per NaOH e reazione colorimetrica analisi spettrofotometria VIS
<b>Acido Acetico</b>	UNI EN 13649	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Adsorbimento su carbone attivo e determinazione in GC-FID ( in analogia con NIOSH 1603)
<b>Alchilbenzeni e composti alto bollenti organici <sup>4</sup></b>	Campionamento EPA 8270 analisi: Guida Tecnica- Regione Toscana 198	Principio:campionamento isocinetico su materiale filtrante e successivo adsorbimento su idoneo materiale adsorbente; analisi GC FD
<b>Alchilbenzeni e composti alto bollenti organici</b>	EPA 8270	Principio: campionamento isocinetico su materiale filtrante e successivo adsorbimento su idoneo materiale adsorbente; analisi GC MS
<b>Alcooli (Metanolo)</b>	UNI EN 13649 <sup>5</sup>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Adsorbimento su fiala gel di silice, determinazione in GC-FID ( in analogia con NIOSH 2000)

4 Da utilizzare in presenza di miscele di composti organici altobollenti non ben separabili in cromatografia ( es: oleanti da industria tessile)

5 Il metodo UNI EN 13649 prevede la cattura su idoneo materiale adsorbente e il successivo recupero tramite utilizzo di idoneo solvente o l'utilizzo di desorbimento termico. Per ciascun analita in tabella è indicato l'idoneo materiale adsorbente e solvente previsto da metodi utilizzati per gli ambienti di lavoro (NIOSH)

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
<b>Alcooli</b>	UNI EN 13649 <sup>6</sup>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Adsorbimento su fiala di carbone attivo, determinazione in GC-FID( in analogia con NIOSH 1400)
<b>Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)</b>	UNICHIM 632:1984 DEL M.U. 122.	Determinazione della concentrazione di ammoniaca PRINCIPIO: assorbimento in soluzione acida per H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e analisi colorimetrica
<b>Ammine alifatiche</b>	UNI EN 13649 <sup>6</sup>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Assorbimento su gel di silice e analisi in GC ( in analogia con NIOSH 2010)
<b>Ammine aromatiche</b>	UNI EN 13649 <sup>6</sup>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Assorbimento su gel di silice e analisi in GC (in analogia con NIOSH 2002)
<b>Carbonio organico totale (COT)</b>	UNI EN 12619	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione di massa del carbonio organico totale in forma gassosa - Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma
<b>Cloro (Cl<sub>2</sub>) <sup>6</sup></b>	M.U. 607	Determinazione del Cloro e dell'Acido Cloridrico - metodo colorimetrico PRINCIPIO: Assorbimento del Cloro in soluzione di NaOH e determinazione colorimetrica
<b>Fenoli</b>	EPA CTM 032	Campionamento isocinetico su filtro più gorgogliamento in soluzione di NaOH; analisi in PLC-UV

<sup>6</sup> Valido solo per la determinazione del cloro gas (Cl<sub>2</sub>) per HCl rifarsi a metodi specifici

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
<b>Formaldeide, Aldeidi</b> <sup>7</sup>	UNI EN 13649 <sup>5</sup>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico campionamento con fiale gel di silice derivatizzate con DNPH e successiva determinazione in HPLC.(in analogia con NIOSH 2016 – ASTM)
<b>Isocianati</b>	EPA 207-a	Method for Measuring Isocyanates in Stationary Source Emission PRINCIPIO: campionamento isocinetico con gorgogliamento in soluzione di 1-(2-pyridyl)piperazine in toluene analisi in HPLC
<b>IPA</b>	ISO 11338:1-2	Emissione da sorgente fissa: "Determinazione della concentrazione in massa di Idrocarburi Policiclici Aromatici"
<b>Mercurio</b>	UNI EN 13211	Emissioni da sorgente fissa - Metodo manuale per la determinazione della concentrazione di mercurio totale. PRINCIPIO: campionamento su filtro e successiva soluzione di assorbimento, analisi secondo la norma EN 1483
<b>Metalli</b>	UNI EN 14385	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione dell'emissione totale di As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e V. PRINCIPIO: campionamento isocinetico su filtro e successiva soluzione di assorbimento, analisi con AAS e/o ICP
<b>Monossido di Carbonio (CO)</b>	UNI EN 15058	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO) - Metodo di riferimento: spettrometria a infrarossi non dispersiva

<sup>7</sup> Metodo che permette la speciazione delle Aldeidi

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
<b>N,N'dimetilformamide</b>	UNI EN 13649 <sup>5</sup>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Campionamento in fiala di gel di silice estrazione con metanolo e analisi GC( in analogia con NIOSH 2004 )
<b>Ossidi di Azoto</b>	UNI EN 14792	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di ossidi di azoto (NOx) - Metodo di riferimento: Chemiluminescenza
<b>Ossidi di Azoto e Ossidi di Zolfo<sup>8</sup></b>	DM 25/08/2000 ISTISAN 98/2	Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai sensi del Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1986, n°203; Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati di ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come SO <sub>2</sub> e NO <sub>2</sub> (allegato I DM 25/058/2000) PRINCIPIO: assorbimento in soluzione alcalina di KMnO <sub>4</sub> e analisi in C.I.
<b>Ossidi di Zolfo</b>	UNI EN 14791	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di diossido di zolfo - Metodo di riferimento PRINCIPIO: assorbimento in soluzione di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e analisi in C.I.
<b>Acido Solforico e Diossido di Zolfo</b>	EPA 8	Misure alle emissioni. Determinazione dell'Acido solforico e del diossido di zolfo nei flussi gassosi convogliati. PRINCIPIO: Assorbimento multiplo mediante singola linea di gorgogliatori e membrana filtrante in serie dell'SO <sub>3</sub> in soluzione organica (isopropanolo acqua) e dell'SO <sub>2</sub> in acqua ossigenata; successiva titolazione mediante reattivo di thorin per l'SO <sub>3</sub> e cromatografia ionica per l'SO <sub>2</sub>

8 Si può utilizzare quando si debbano campionare contemporaneamente gli ossidi di Azoto e ossidi di Zolfo alla stessa emissione oppure per i soli NOx come metodo manuale in presenza di emissioni che possano deteriorare gli strumenti (es: provenienti da attacchi acidi con acido nitrico ecc) Per la determinazione di ossidi di Zolfo è preferibile la UNI EN 14791; il metodo non è adatto per impianti in cui è presente un processo di combustione (in questo caso sottostima)

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
Ossigeno	UNI EN 14789	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O <sub>2</sub> ) - Metodo di riferimento - Paramagnetismo
PCDD – PCDF – PCB DL	UNI EN 1948:1-2-3/2006 – 4/2014	Emissione da sorgente fissa: "Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili"
PCDD – PCDF – PCB DL	UNI CEN/TS 1948-5	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB dioxin-like - Part 5: Campionamento a lungo termine di PCDD/PCDF e PCB
Polveri totali	UNI EN 13284-1	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico.
PM10	UNI EN ISO 23210	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PM10/PM2,5 negli effluenti gassosi - Misurazione a basse concentrazioni mediante l'uso di impattatori a due piani. Il metodo è particolarmente adatto per misurare le concentrazioni massiche minori di 50 mg/ m <sup>3</sup> ogni mezz'ora con mezzi in condizioni normali (273 K, 1 013 hPa, gas secco). Si tratta di un metodo applicabile per la misurazione degli effluenti gassosi emessi da diverse installazioni, come gli impianti di produzione di cemento e acciaio e i processi di combustione.
Sostanze Organiche Volatili (SOV)	UNI CEN/TS 13649	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico
Portata, velocità media, portata isocinetica-Metodo di riferimento manuale	UNI EN ISO 16911-1	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione manuale e automatica della velocità e della portata di flussi in condotti - Parte 1: Metodo di riferimento manuale PRINCIPIO: micromanometro differenziale o anemometro a elica

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
Portata, velocità media, portata isocinetica-Sistemi di misurazione automatici	UNI EN ISO 16911-2	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione manuale e automatica della velocità e della portata di flussi in condotti - Parte 2: Sistemi di misurazione automatici
Umidità	UNI EN 14790	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione del vapore acqueo in condotti PRINCIPIO: gravimetrico/calcolo

Altre norme da tenere presenti:

- **UNI EN 15259 : Qualità dell'aria - Misurazione di emissioni da sorgente fissa - Requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione.**

La norma specifica i seguenti requisiti:

- a) requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione relativi all'esecuzione di misurazioni delle emissioni;
- b) requisiti dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazioni delle emissioni d'inquinanti in aria e parametri di riferimento delle misurazioni effettuate in condotti di rifiuti gassosi in impianti industriali.

La norma si applica a metodi di riferimento per misurazioni periodiche manuali o automatiche e specifica principi generali che possono essere applicati nell'esecuzione di misurazioni delle emissioni in diversi tipi d'impianti e che soddisfano i diversi obiettivi della misurazione.

- **UNI CEN/TS 15675: Qualità dell'aria - Misurazione di emissioni da sorgente fissa - Applicazione della EN ISO/IEC 17025:2005 a misurazioni periodiche**

La specifica tecnica integra i requisiti della UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, ed è adatta per dimostrare la competenza dei laboratori che effettuano misurazioni periodiche di emissioni da sorgente fissa includendo:

- il prelievo di campioni rappresentativi di emissioni e successive analisi di laboratorio su gas e particolati;

- la determinazione di parametri di riferimento come temperatura, pressione, vapore acqueo e contenuto di ossigeno alle emissioni;
- l'uso di strumenti portatili (come strumenti portatili e strumenti trasportabili usati in laboratori mobili) in campo.

La specifica tecnica si applica a tutti i laboratori che effettuano misurazioni periodiche di emissioni da sorgenti fisse, taratura di sistemi di misurazione automatici in accordo alla UNI EN 14181:2005 e/o prove in sito di sistemi di misurazione automatici allo scopo di valutare la conformità.

- **UNI EN ISO 20988: Qualità dell'aria - Linee guida per la stima dell'incertezza di misura**

La norma fornisce una guida generale e dei procedimenti statistici specifici per stimare l'incertezza nelle misurazioni relative alla qualità dell'aria includendo misurazioni di aria ambiente, emissioni da sorgente fissa, aria in ambienti confinati, atmosfera nell'ambiente di lavoro e meteorologia. Essa applica le raccomandazioni generali della guida all'espressione dell'incertezza di misura (GUM) nelle condizioni al contorno riscontrate nelle misurazioni relative alla qualità dell'aria.

- **EN 14793:** Emissioni da sorgente fissa – Dimostrazione dell'equivalenza di un metodo alternativo ad un metodo di riferimento
- **UNI EN 15267-4 :**Qualità dell'aria – Certificazione di sistemi di misurazione automatici – Parte 4: Criteri di prestazione e procedure di prova per sistemi di misurazione automatici per misurazioni periodiche di emissioni da sorgente fissa

## **PUNTO 2.3 allegato VI alla parte V TUA – Verifica con limite**

### **Condizioni operative dell'impianto per i campionamenti**

#### **Condizioni operative dell'impianto per i campionamenti**

**Il punto 2.3 dell'allegato VI alla parte V del TUA riporta: “in caso di misure discontinue la concentrazione calcolata deve essere rappresentativa di almeno un'ora di funzionamento dell'impianto”.**

**Per poter effettuare il confronto con il VLE definito all'art. 268 lettera q) :“I valori di limite di emissione espressi come concentrazione sono stabiliti con riferimento al funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio piu' gravose”, quindi le condizioni di esercizio devono essere quelle più gravose.**

**Tale prescrizione deve essere rispettata sempre, anche se non esplicitamente citata nel provvedimento di autorizzazione che la Ditta possiede.**



## PUNTO 2.3 allegato VI alla parte V TUA – Verifica con limite

### Numero di campionamenti

**Il punto 2.3 dell'allegato VI si applica a tutte le ditte soggette agli art. 269, 272 e 275. Il termine “tre campioni consecutivi .... rappresentativi di almeno un'ora di funzionamento dell'impianto “ va interpretato come “tre campionamenti” tranne nel caso in cui i metodi di campionamento individuati nell'autorizzazione prevedano, per specifiche sostanze, un periodo minimo di campionamento superiore alle tre ore; in tal caso e' possibile utilizzare un unico campione ai fini della valutazione della conformita' delle emissioni ai valori limite.**

## Durata dei campionamenti

In merito alla durata dei campionamenti, il punto comma 2.3 dell'allegato VI prevede il numero di tre campioni consecutivi e riferiti a un'ora di funzionamento dell'impianto; qualora però, i singoli metodi di prova per la misurazione dei valori di emissione e, ove esistenti le norme di legge, prevedano la durata dei singoli prelievi ai fini del raggiungimento della significatività del campionamento e del confronto con il limite di legge, ci si deve adeguare. Per il campionamento delle polveri, ad esempio, la norma UNI 13284 richiede un periodo minimo di campionamento per ciascuna lettura di almeno mezz'ora, i 3 prelievi per la misurazione dell'inquinante polveri dovranno essere effettuati per un periodo non inferiore a 30 minuti (complessivamente quindi di almeno 90 minuti).

## Metodi strumentali con analizzatori in continuo

Ossigeno	UNI EN 14789	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O <sub>2</sub> ) - Metodo di riferimento - Paramagnetismo
Monossido di Carbonio (CO)	UNI EN 15058	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO) - Metodo di riferimento: spettrometria a infrarossi non dispersiva
Ossidi di Azoto	UNI EN 14792	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di ossidi di azoto (NO <sub>x</sub> ) - Metodo di riferimento: Chemiluminescenza
Carbonio organico totale (COT)	UNI EN 12619	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione di massa del carbonio organico totale in forma gassosa - Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma

**Prima e dopo la misura dell'inquinante dobbiamo effettuare le calibrazioni di zero e span dell'analizzatore.**

**Lo span si effettua con miscele di gas certificate a concentrazione nota simile a quella che presumibilmente troveremo nel camino, lo zero generalmente con azoto puro.**

**Ricordarsi sempre di considerare se il dato che legge lo strumento è già secco oppure umido (esempio il FID per la determinazione del COT metodo UNI EN 12619), in questo caso va corretto per umidità presente nei fumi.**



**FID per COT/SOV  
metodo UNI EN12619**



**UNI EN 14789 Paramagnetico per O<sub>2</sub>  
Celle IR ISO 12039:2001 per CO<sub>2</sub>**

**Gli analizzatori misurano i gas, ed a volte esprimono il risultato in ppm (v/v gas), essendo i limiti espressi in mg/Nm<sup>3</sup> per convertire i dati si usa la seguente formula**

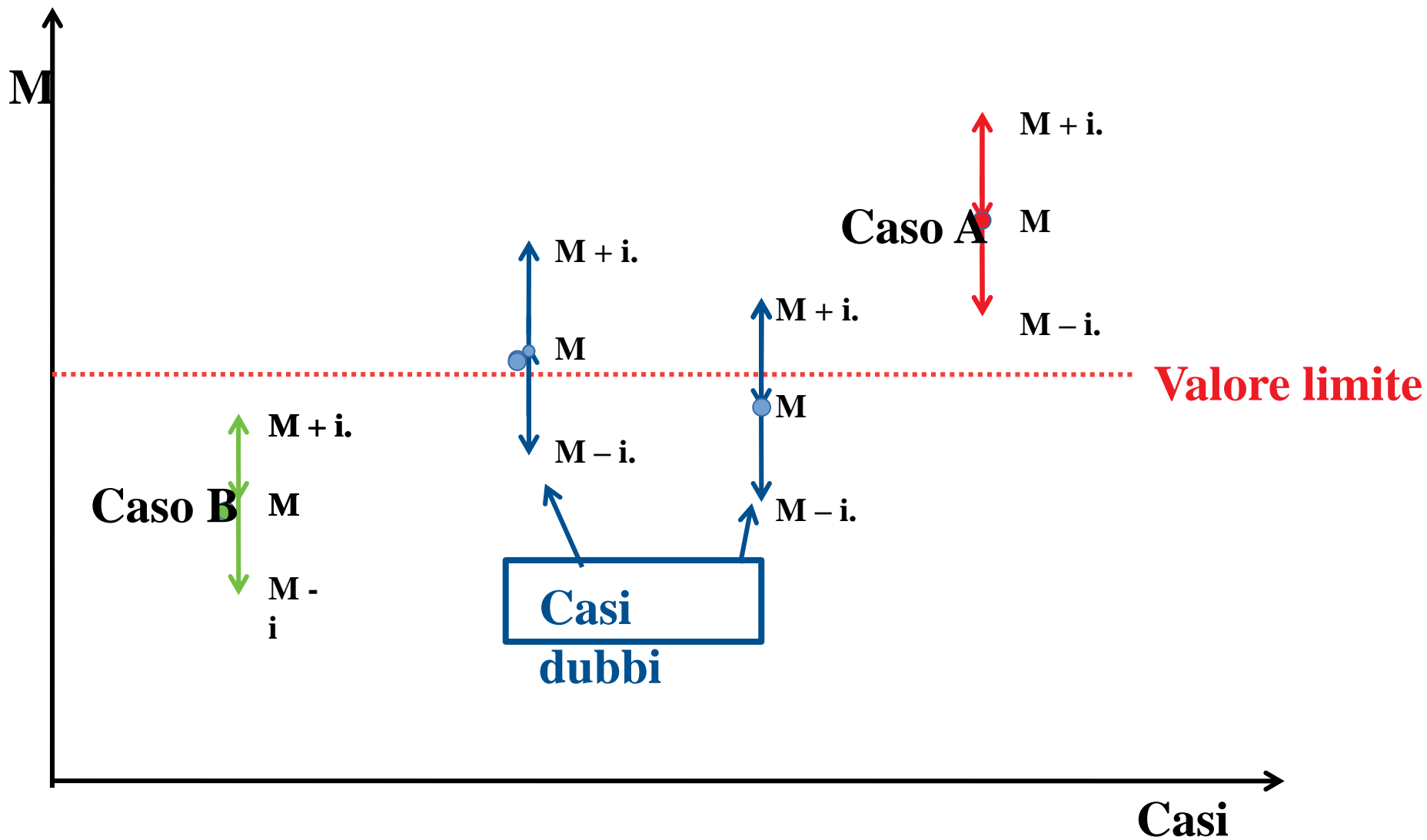
$$\text{mg/Nm}^3 = (\text{ppm} \times \text{PM}) / 22,42$$

## INCERTEZZA\* DELLA MISURAZIONE E RISPETTO DEL VALORE LIMITE AUTORIZZATO

**Caso A:** Il risultato di un controllo è da considerare *superiore* al valore limite autorizzato quando l'estremo inferiore dell'intervallo di confidenza della misura, (cioè l'intervallo corrispondente a “Risultato Misurazione  $\pm$  Incertezza di Misura”) risulta superiore al valore limite autorizzato.

**Caso B:** Il risultato di un controllo è da considerare *inferiore* al valore limite autorizzato quando l'estremo superiore dell'intervallo di confidenza della misura, (cioè l'intervallo corrispondente a “Risultato Misurazione  $\pm$  Incertezza di Misura”) risulta inferiore al valore limite autorizzato.

\* *Generalmente l'incertezza dei metodi strumentali con analizzatori in continuo si aggira sul 10%, quella dei campionamenti manuali sul 30%.*



**Caso dubbio:** Il risultato di un controllo è da considerare *dubbio* rispetto al confronto con il valore limite autorizzato quando, il valore medio delle misure è inferiore al valore limite ma l'estremo superiore dell'intervallo di confidenza della misura (cioè l'intervallo corrispondente a “Risultato Misurazione  $\pm$  Incertezza di Misura”) risulta superiore al valore limite, oppure quando il valore medio delle misure è superiore al valore limite ma l'estremo inferiore dell'intervallo di confidenza della misura (cioè l'intervallo corrispondente a “Risultato Misurazione  $\pm$  Incertezza di Misura”) risulta inferiore al valore limite.



**Valore riscontrato  $5 \pm 2$  mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore limite 10 mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore riscontrato  $8 \pm 3$  mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore limite 10 mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore riscontrato  $12 \pm 4$  mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore limite 10 mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore riscontrato  $16 \pm 5$  mg/Nm<sup>3</sup>**

**Valore limite 10 mg/Nm<sup>3</sup>**

■ **Non superamento del limite**

■ **Caso dubbio**

■ **Superamento del limite**

**Esistono potenziali problemi rispetto al modo con il quale sono interpretati i valori limite da parte delle autorità preposte e dagli analisti di controllo. Questa interpretazione dipende dal numero di cifre significative che sono indicate nella legislazione e quindi dal numero di cifre significative usate nell'espressione del risultato analitico. Se non diversamente specificato, alcuni analisti esprimono i risultati analitici usando lo stesso numero di cifre significative come indicato nella pertinente legislazione. Al fine di evitare situazioni nelle quali i risultati analitici sono interpretati in relazione ai limiti di Legge in modo non armonizzato, è importante assicurare che il limite di Legge sia uniforme e consistente. Ciò può essere illustrato dalla seguente tabella:**

<i>Limite di Legge (unità indipendenti)</i>	<i>Range entro il quale può cadere un risultato "accettabile"</i>
1	Da 0 a 1,4
1,0	Da 0 a 1,04
1,00	Da 0 a 1,004

**Se non diversamente indicato nella norma di Legge o in sue interpretazioni, nell'analisi di conformità, i VL devono essere considerati con il numero di cifre decimali con il quale sono espressi nella norma di Legge.**

# Grazie per l'attenzione

Per info

*[d.sarrini@arpat.toscana.it](mailto:d.sarrini@arpat.toscana.it)*