

**D.P.C.M. 28 marzo 1983 (1)**

**Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno (\*)**

G.U. 28 maggio 1983, n. 145, S.O

**stato: parzialmente abrogato**

nota\*: "Sono abrogate le disposizioni reattive al biossido di azoto, zolfo, alle particelle sospese e al PM10, al piombo, al monossido di carbonio e al benzene" dall'art.40 del DM n° 60 del 2 aprile 2002

**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.  
Il presente decreto sarà pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 145 del 23 marzo 1983.

**ALLEGATO I**

**TABELLA A**  
**Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno (standard di qualità)**

Inquinante		
Biossido di zolfo espresso come SO <sub>2</sub>	Mediana delle concentrazioni medie di 24 ore nell'arco di 1 anno (1° aprile/31 marzo)	80 µg/m <sup>3</sup>
	98° percentile medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	250 µg/m <sup>3</sup>
Biossido di azoto espresso come NO <sub>2</sub>	98° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora, rilevate durante l'anno (1° gennaio/31 dicembre) (*)	200 µg/m <sup>3</sup> [1]
Ozono espresso come O <sub>3</sub>	Concentrazione media di 1 ora da non raggiungere più di 1 volta al mese	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 concentrazioni 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	10 µg/m <sup>3</sup>

	rilevate in 1 mese	
Particelle sospese	Media aritmetica di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno 95° percentile di tutte le concentrazioni medie di 24 ore rilevate nell'arco di 1 anno	150 µg/m <sup>3</sup>  300 µg/m <sup>3</sup>
(*) Si devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di tre giorni consecutivi: inoltre si deve cercare di prevenire e ridurre detti superamenti. [1] I valori limite del Biossido di zolfo e del Biossido di azoto sono stati così modificati dall'art. 20 del D.P.R. 24 maggio 1988 n. 203.		

**TABELLA B (2)**

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 in periodi 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 superamenti significativi dello standard dell'aria per l'ozono indicato nella tabella A.

**ALLEGATO II (2 bis)**

**Metodi di prelievo e di analisi degli inquinanti dell'aria**

**Introduzione.**

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

**APPENDICE 1**

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

1 **Linea di prelievo**  
La composizione della linea di prelievo è indicata dettagliatamente per ogni metodo di analisi; la corretta successione dei componenti essenziali di essa, indicata nella figura 1, è la seguente:

filtro (se richiesto);  
 assorbitore (se richiesto);  
 pompa aspirante con annesso regolatore di portata;  
 contatore volumetrico.

**Filtro e relativo portafiltro**  
Nel caso della determinazione del materiale particellare sospeso si rimanda ai punti 2.1. e 2.2. dell'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 µ e deve essere sostenuto da un portafiltro a doppio cono di materiale inattaccabile.

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

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

5 **Pompa di aspirazione**  
L'aspirazione dei campioni di aria da analizzare viene effettuata per mezzo di pompe meccaniche

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

**6 Misuratore volumetrico**

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

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

dove:

- V è il volume di aria prelevato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m<sup>3</sup>;
- V' è il volume di aria prelevato dedotto dalla lettura del contatore, in m<sup>3</sup>;
- 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 °C  $\pm 3$ .
- T è la temperatura media dell'aria all'ingresso del contatore, oppure la temperatura media dell'aria esterna nel caso che tra la pompa ed il contatore venga inserito un idoneo sistema di raffreddamento, in °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 micropori di diametro di 50 mm circa, aventi pori di diametro medio 0,4-0,5  $\mu$ . 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 trafileamento 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 1 punto 6.

**2.5. Bilancia analitica di sensibilità 0,02 mg.**

**2.6. Stufa da laboratorio con termoregolatore incorporato.**

**3 Determinazione**

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

**3.2. Prelevamento del campione**  
 Le parti componenti la linea di prelevamento vanno disposte come indicato nella figura I b, nel seguente ordine:  
 supporto di filtrazione;  
 pompa aspirante con regolatore di portata;  
 contatore volumetrico.  
 Si colloca il filtro tarato sull'apposito supporto di filtrazione e si inizia il prelievo utilizzando una portata di 20 l/min. Il supporto di filtrazione deve essere orientato in modo che la superficie di filtrazione del filtro sia rivolta verso il basso. Qualora nel corso del prelevamento la portata dovesse scendere di sotto di 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 della 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 °C e a 1013 millibar, viene calcolata con la seguente formula:

$$P_s = DP/V$$

dove:

- DP 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),
- V è il volume di aria aspirato in 24 ore, espresso in  $\text{m}^3$ , dedotto dalla lettura del contatore volumetrico e riportato alle condizioni prescritte di pressione e di temperatura (25 °C e 1013 millibar).

### APPENDICE 3

#### Determinazione del biossido di zolfo

##### 1 Principio del metodo.

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

##### 2 Interferenze.

L'interferenza del biossido di azoto è eliminata mediante l'aggiunta di acido solfamico; l'ozono non interferisce se si lascia intercorrere un tempo minimo di 20 minuti tra la fine del prelievo e l'aggiunta dei reattivi. Le interferenze di ioni metallici quale Fe(III), Mn(II), Cr(III), Cu(II) e V(V) sono eliminate per l'aggiunta del sale biossido dell'acido etilendiamminotetracetico. Eventuale torbidità o precipitati devono essere eliminati dalla soluzione assorbente dopo il prelievo.

##### Reagenti.

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

**3.1 Soluzione assorbente di tetracloromercurato 0,04 M.**  
Disciogliere 10,9 g di cloruro di mercurio  $\text{HgCl}_2$ , 4,7 g di cloruro di sodio  $\text{NaCl}$  e 0,07 del sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico in acqua distillata e portare il volume a un litro. La soluzione è stabile per almeno due mesi a temperatura ambiente e non può essere adoperata se si forma un precipitato. Fare attenzione nell'usare la soluzione perché è molto tossica (nota 2, 3 e 10).

**3.2 Soluzione di acido solfamico.**  
Disciogliere 0,6 g di acido solfamico  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  in acqua distillata e portare il volume a 100 ml. La soluzione è stabile per alcuni giorni se protetta dall'aria.

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

**3.4 Acido cloridrico 1 M**  
Diluire 86 ml di acido cloridrico concentrato ( $\text{HCl}$  p. sp. = 1,19 g/ml) a un litro con acqua distillata.

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

**3.6 Acido fosforico 3 M.**  
Diluire 205 ml di acido fosforico concentrato ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  p. sp. = 1,69 g/ml) a un litro con acqua distillata.

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

**3.8 Soluzione di solfito di sodio 9,6 g/l.**  
Sciogliere 0,40 g di solfito di sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oppure 0,30 g di metabisolfito di sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  in 500 ml di acqua distillata e bollita di recente. La concentrazione della soluzione, che corrisponde a 320 - 400  $\mu\text{g}$  di biossido di zolfo per ml, va determinata con titolazione iodometrica (nota 5).

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

##### 4 Apparecchiature.

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

**4.2 Assorbitori a gorgogliamento del tipo illustrati nella fig. 7.**  
L'efficienza di assorbimento varia con la geometria degli assorbitori, la dimensione delle bolle di aria e il loro tempo di contatto con la soluzione. L'efficienza di assorbimento può essere determinata inserendo nel sistema di campionamento un secondo assorbitore in serie con il primo e facendo il rapporto tra la quantità di biossido di zolfo trovata nel primo assorbitore e la somma delle quantità trovate nei due assorbitori.

L'efficienza di assorbimento dei gorgogliatori deve essere superiore al 95%. L'uso di miscele di biossido di zolfo ed aria per la preparazione della curva di taratura tiene conto anche dell'efficienza di assorbimento.

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

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

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

## 5 Prelevamento del campione.

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

**5.2. Campionamento.**  
Trasferire 50 ml della soluzione di TCM (3.1.) in un assorbitore e pesare quest'ultimo con una accuratezza di 0,1 g.  
Inserirlo nel sistema di prelievo.  
Durante il campionamento, proteggere la soluzione assorbente dalla luce solare diretta, coprendo opportunamente l'assorbitore, per es. con un foglio di alluminio.  
Durante il campionamento mantenere l'assorbitore a  $20 \pm 5$  °C.  
La portata dell'aria deve essere compresa fra 0,1 e 0,25 l/min e mantenuta costante entro il + 5%.  
La quantità minima di aria aspirata deve essere di 150 litri.  
Al termine del campionamento di 24 ore, pesare di nuovo l'assorbitore e correggere le eventuali perdite di peso aggiungendo acqua distillata fino a raggiungere il peso iniziale. Prendere nota del volume di aria misurato dal contatore di gas e della temperatura e pressione atmosferica.  
Se il campione deve essere conservato per più di 12 ore prima dell'analisi, esso deve essere mantenuto a 5 °C (nota 7).

## 6 Determinazione.

**6.1. Analisi.**  
Trasferire 10 ml della soluzione di campione in un matraccio tarato da 25 ml e contemporaneamente preparare un bianco introducendo 10 ml della soluzione di assorbimento 3.1 in un altro matraccio da 25 ml.  
Aggiungere al bianco i reattivi come descritto più avanti e determinarne l'assorbanza a 548 nm rispetto all'acqua, impiegando celle da 10 mm.  
Confrontare il valore dell'assorbanza del bianco con quello ottenuto per il bianco della curva di taratura; differenze tra i due valori superiori al 10% sono indizio di contaminazione dell'acqua, dei reagenti oppure della decomposizione di questi ultimi; in tal caso devono essere preparati di nuovo.

Aggiungere in ciascun matraccio 1 ml della soluzione di acido solfammonico e lasciare reagire per 10 minuti in modo da distruggere l'eventuale ione nitrito presente.  
Versare quindi nei matracci 2 ml della soluzione di formaldeide accuratamente misurati e 5 ml della soluzione di pararosanilina 3.7.  
Portare a volume con acqua distillata e porre in termostato a  $20 \pm 1$  °C.  
Dopo 30/60 minuti, determinare l'assorbanza del campione e del bianco rispetto all'acqua.  
Non lasciare la soluzione colorata nelle celle poiché si potrebbe depositare sulle pareti una pellicola di colorante (nota 8).

**6.2. Curva di taratura con miscela di biossido di zolfo e aria.**  
Le miscele di biossido di zolfo e aria devono essere preparate con il metodo di permeazione (vedi appendice 11).

Per preparare la curva di taratura è necessario misurare almeno 4 differenti livelli di concentrazione di biossido di zolfo, compresi nell'intervallo di cui al punto 1, ed una concentrazione zero.  
Il campionamento e l'analisi applicati a ciascuna miscela di taratura devono essere effettuati nelle stesse condizioni impiegate per il campione in esame, specialmente per quanto concerne il tempo di campionamento, la portata dell'aria ed il volume di soluzione assorbente.  
Si riportano i valori di assorbanza in funzione della quantità di biossido di zolfo calcolata in base alla concentrazione di biossido di zolfo nella miscela di taratura ed il volume di aria campionato.

Determinare il fattore di taratura  $f$  (reciproco della pendenza della retta).  
Tale fattore di taratura può essere impiegato per il calcolo dei risultati (nota 9).

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

## 7 Espressione dei risultati.

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

$$C_{SO_2} = \frac{f \cdot (a_s - a_b)}{V}$$

dove:

$C_{SO_2}$  concentrazione in massa del biossido di zolfo in mg/m<sup>3</sup>;

$f$  fattore di taratura, in mg, ottenuto nella taratura con miscela di gas;

$a_s$  assorbanza della soluzione del campione;

$a_b$  assorbanza del bianco

$V$  volume di aria campionato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m<sup>3</sup>.

Se si calcola la concentrazione di biossido di zolfo con la curva di taratura 6.3., si deve usare la seguente espressione:

$$C_{SO_2} = \frac{f (as - ab)}{V} \cdot 5$$

dove:

$C_{SO_2}$  concentrazione in massa del biossido di zolfo in mg/m<sup>3</sup>;

$f$  fattore di taratura, in mg, ottenuto nella taratura soluzioni di solfito (vedi punto 6.3.);

$as$  assorbanza della soluzione del campione;

$ab$  assorbanza del bianco;

$V$  volume di aria campionato, riportato a 25 °C e a 1013 millibar, in m<sup>3</sup>

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

### 7.2. Limite di rivelabilità.

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

### 7.3. Precisione.

La deviazione standard del procedimento descritto è di circa 5 mg/m<sup>3</sup> per concentrazioni di biossido di zolfo fino a circa 400 mg/m<sup>3</sup>.

NOTA

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

NOTA

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

NOTA 3 La soluzione è estremamente tossica e va trattata come tale; se viene a contatto con la pelle, lavare immediatamente con acqua.

Nella nota 10 è riportato un metodo per recuperare il mercurio delle soluzioni da scartare.

NOTA

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

NOTA

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

$$C_{SO_2} = \frac{(V_1 - V_2) N \cdot 32 \cdot 10^3}{25}$$

dove:

$C_{SO_2}$  è la concentrazione di biossido di zolfo nella soluzione 3.8 espressa in mg/ml;

$V_1$  è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per la prova in bianco, in ml;

$V_2$  è il volume di soluzione di tiosolfato consumato per 25 ml di soluzione 3.8, in ml;

$N$  è la normalità della soluzione di tiosolfato.

NOTA

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

NOTA

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

NOTA

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

NOTA

Per quanto riguarda il campionamento descritto al punto 5.2., sia raccomanda di campionare circa

0,5-3 mg di SO<sub>2</sub> per ml di soluzione assorbente ogniqualvolta ciò sia possibile, allo scopo di eseguire la determinazione fotometrica nelle migliori condizioni.

NOTA  
ELIMINAZIONE DEL MERCURIO DALLE SOLUZIONI RESIDUE DA SMALTIRE 10  
Nella presente nota è descritto un metodo per eliminare il mercurio dalle soluzioni residue che si ottengono impiegando la soluzione assorbente (3.1.).

1. Reagenti.  
1.1. Soluzioni di idrossido di sodio contenente all'incirca 400 g/l di NaOH.  
1.2. Acqua ossigenata (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30% circa (prodotto tecnico)  
1.3. Solfuro di sodio (Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O) (prodotto tecnico).  
2. Modo di operare.  
In un contenitore di polietilene, del volume di 50 litri circa, raccogliere le soluzioni residue il cui contenuto in mercurio è troppo elevato perché possano essere eliminate attraverso le fognature. Quando il volume raccolto ha raggiunto approssimativamente i 40 litri, aggiungere, nell'ordine, agitando per insufflazione d'aria, un volume di soluzione di idrossido di sodio (1.1) sufficiente alla neutralizzazione, seguito da altri 400 ml.  
Aggiungere 100 g di solfuro di sodio (1.3) e, dopo dieci minuti, 400 di soluzione di acqua ossigenata (1.2).  
Lasciare riposare per 24 ore la miscela, poi aspirare e separare il liquido.  
Trasferire il residuo in un altro contenitore.

NOTA 11  
PROPRIETÀ E PURIFICAZIONE DEL CLORIDRATO DI PARAROSANILINA  
1. Verifica della purezza del reagente.  
Prelevare 1 ml della soluzione 3.5. di PRA e diluire a 100 ml con acqua distillata.  
Porre 5 ml della soluzione in un pallone tarato da 50 ml ed aggiungere 5 ml di soluzione tampone acetato di sodio acido acetico 0,1 M.  
Portare a volume con acqua e mescolare.  
Dopo un'ora, misurare l'assorbanza della soluzione allo spettrofotometro, a 540 nm, in una cella di 10 mm.  
Calcolare la concentrazione di pararosnilina (PRA) con la seguente formula:

$$\%PRA = \frac{\text{assorbanza} \cdot K}{100 \text{ mg}}$$

$$\%PRA = \frac{\text{assorbanza} \cdot K}{100 \text{ mg}}$$

dove:

$$K = 21300$$

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

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

#### APPENDICE 4

##### Determinazione del biossido di azoto (4)

1 Principio del metodo.  
Il metodo è basato sulla chemiluminescenza (emissione di luce) in seguito alla reazione in fase gassosa tra ossido di azoto e ozono.  
Le reazioni sono le seguenti:  
NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>  
NO\*<sub>2</sub> + hv  
Il biossido di azoto eccitato emette una radiazione nel vicino infrarosso (intorno a 1200 nm). In presenza di un eccesso di ozono, l'intensità della radiazione è proporzionale alla concentrazione dell'ossido di azoto.  
La radiazione emessa viene filtrata da un filtro ottico selettivo e convertita in segnale elettrico da un tubo fotomoltiplicatore.  
La misura del biossido di azoto viene ottenuta come differenza fra la misura degli ossidi di azoto totali, cioè l'ossido di azoto contenuto nel campione di aria più quello proveniente dalla riduzione del biossido di azoto (NO<sub>x</sub>), e quella del solo ossido di azoto (NO).  
Per la misura dell'ossido di azoto, il campione di aria viene inviato direttamente in una camera di reazione dove viene miscelato con ozono in eccesso.  
Per la misura degli ossidi di azoto totali l'aria viene fatta passare attraverso un convertitore posto prima della camera di reazione che trasforma il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) in monossido di azoto (NO).

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

più comunemente possono interferire sono: ammoniacca, ammine, acido nitrico, alcuni nitriti organici e inorganici, il periossiacetilnitrate (PAN).

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

**3.1. Linea di campionamento (nota 1).**  
All'inizio della linea di campionamento deve essere collocato un piccolo imbuto rivolto verso il basso.

L'imbuto e il materiale dei tubi che costituiscono la linea di campionamento devono essere di materiale inerte, possibilmente in politetrafluoroetilene (PTFE). La linea di campionamento deve essere la più corta possibile e più moderatamente riscaldata per evitare condensazioni.

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

**3.3. Regolatore di portata.**  
Deve essere in grado di assicurare che la portata dell'aria durante il campionamento sia mantenuta costante entro il  $\pm 2\%$ .

**3.4. Convertitore.**  
Il convertitore deve essere in grado di trasformare il biossido di azoto in ossido di azoto con una efficienza non inferiore al 95% (vedi successivi punti 4 e 5) ad una temperatura non superiore a 400 °C.

Il convertitore utilizza come catalizzatore acciaio inossidabile, rame, molibdeno, tungsteno o carbonio spettroscopico, e deve essere mantenuto a temperatura costante.

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

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

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

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

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

#### **4 Apparecchiatura per il controllo della efficienza del convertitore.**

**4.1. Sorgente di ossido di azoto.**  
Può essere costituita da una bombola di gas compresso contenente ossido di azoto NO in azoto. Se la concentrazione di NO della bombola è superiore a 1 ppm, è necessario diluire il gas con aria, in modo che la concentrazione finale risulti pari a circa 1 ppm (vedere appendice 11); la concentrazione effettiva non deve essere necessariamente nota, purché essa rimanga costante durante il controllo dell'efficienza del convertitore.

**4.2. Sorgente di ossigeno.**  
Può essere costituita da una bombola per gas compressi contenente ossigeno o aria.

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

**5 Misura dell'efficienza del convertitore.**  
La misura dell'efficienza del convertitore è basata sul principio che la risposta dell'analizzatore per gli ossidi di azoto totali (NO + NO<sub>2</sub>) non cambia quando vengono eseguite determinazioni di miscele contenenti rapporti variabili di ossido e di biossido di azoto, purché la somma delle loro concentrazioni venga mantenuta costante.

Durante la misura è necessario assicurarsi che la portata complessiva del gas sia maggiore della portata del gas attraverso l'analizzatore, in modo da poterne scaricare una parte. La concentrazione di biossido di azoto nel gas di prova deve essere compresa tra il 10 e il 90% della concentrazione degli ossidi di azoto totali. In ognuno dei passaggi indicati di seguito deve essere annotata la risposta dell'analizzatore per il biossido di azoto e per gli ossidi di azoto totali:

a) calibrare l'analizzatore come descritto nel successivo punto 7.1.;  
b) tenendo spenta la lampada del generatore di ozono (4.3.), annotare le risposte in concentrazione (ppm) degli ossidi di azoto totali R2 e dell'ossido di azoto P1. Se il gas di prova contiene impurezze di NO<sub>2</sub> i due segnali saranno leggermente diversi;

c) accendere la lampada W (4.3.). Si forma così ozono che reagisce con l'ossido di azoto prima che il gas entri nell'analizzatore. Annotare le risposte in concentrazione degli ossidi totali R2 dell'ossido di azoto P2;

d) variare la finestra della lampada UV (4.3.) e annotare le risposte in concentrazione degli ossidi totali di azoto (R3, R4 ecc.) e dell'ossido di azoto (P3, P4 ecc.);

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

#### **6 Taratura dell'analizzatore.**

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

#### **7 Procedimento.**

##### **7.1. Controllo dello zero e della taratura.**

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

##### **7.2. Determinazione.**

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

##### **7.3. Espressione dei risultati.**

Le risposte dell'analizzatore vengono convertite in valori di concentrazione (ppm) utilizzando la curva di taratura appropriata e quindi espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 25 °C e 1013 millibar (vedere appendice 10, punto 5.2.).

#### **NOTA**

1. L'imboccatura dell'apparecchio di prelevamento deve essere situata ad una distanza di almeno 0,5 m dagli edifici per evitare l'effetto di schermo. Il tempo di transito dei campioni di volume di gas nella linea di campionamento non deve superare i 10 secondi.

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

## **APPENDICE 5**

### **Determinazione del piombo**

#### **1 Principio del metodo.**

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

#### **2 Interferenze**

Il metodo è specifico per quanto riguarda l'assorbimento della radiazione di 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** (HNO3 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 **3.3**. 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 nell'appendice 1, punto 5, che consenta una portata di 20 l/min. nelle condizioni di esercizio.

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

#### **4.5. Vetreria esente da piombo**

La vetreria deve essere accuratamente lavata con acido nitrico.

#### **4.6. Bagno di sabbia o piastra riscaldante**

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

## 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 volumetrica

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 g/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:

$$(L-L') 10$$

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

V

dove:

C<sub>pb</sub> è la concentrazione di piombo nel campione di aria, espressa in µg/m<sup>3</sup>;

L è la concentrazione di piombo nella soluzione di campione preparata secondo 6.1., edotta dalla curva di taratura, espressa in µg/ml;

L' è la concentrazione del piombo nella prova in bianco preparata secondo 6.2., dedotta dalla curva di taratura, espressa in µg/ml;

V è il volume di aria prelevato riportato a 25 °C e a 1013 millibar, espresso in m<sup>3</sup>.

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:

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

NOTA

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

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

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 particellare sospeso e agli idrocarburi. L'interferenza del biossido di carbonio può essere eliminata facendo passare il campione di aria attraverso calce sodata; l'interferenza dell'umidità si elimina facendo passare il campione di aria attraverso un disidratante (per es. pentossido di fosforo, perclorato di magnesio, gel di silice, ecc.) o sottoponendolo a refrigerazione. Il materiale particellare sospeso si elimina per filtrazione dell'aria.

Gli idrocarburi interferiscono a concentrazioni superiori a 50 ppm come carbonio; sali sostanze, con l'eccezione del metano, possono essere eliminate per mezzo di una trappola raffreddata con biossido di carbonio solido. Alcuni tipi di spettrofotometri IR non dispersivi per la misura del monossido di carbonio sono dotati di dispositivi atti a eliminare le interferenze dell'umidità e del biossido di carbonio.

**3** **Analizzatore**  
L'analizzatore è uno spettrofotometro IR non dispersivo costituito nelle sue parti essenziali da una sorgente di radiazioni IR, da una cella di misura, da una cella di riferimento, da un 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. dell'appendice 10.

Il procedimento per la preparazione delle atmosfere a concentrazione nota di monossido di carbonio per la costruzione della curva di taratura è descritto 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. dell'appendice 10).

Procedere per prima cosa al controllo dello zero e della taratura come indicato nel precedente punto 5; eseguire quindi la misura inviando nell'analizzatore l'aria da analizzare registrando il segnale di risposta.

**7** **Espressione dei risultati**  
Calcolare le medie di 1 ora e di 8 ore consecutive del segnale di misura e trasformarle in valori di concentrazione, mg/m<sup>3</sup>, mediante la curva di taratura.

(1) L'art. 6 della legge n. 880 del 1973 trattava della rete di rilevamento chimico e meteorologico e della concentrazione al suolo degli inquinanti delle centrali termoelettriche. L'art. 9 riguardava l'impiego del carbone nelle centrali termoelettriche con zolfo fino al 2%.

(2) Allegato I, tabella A e B: sono state così modificate mediante Avviso di rettifica pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale del 28 luglio 1983.

Tutti i valori limite riportati riguardano la concentrazione totale dell'inquinante presente nell'aria. Si veda l'art. 20 del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203.

(2 bis) Allegato II: è stato così modificato mediante Avviso di rettifica pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale

(3) Così sostituita dall'appendice 3 dell'allegato III del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203, secondo il dettato dell'art. 22 dello stesso D.P.R.

(4) Così sostituita dall'appendice 4 dell'allegato III del D.P.R. 24 maggio 1988, n. 203, secondo il dettato dell'art. 22 dello stesso D.P.R.