

EMISSIONI IN ATMOSFERA

**Corso base per l'esecuzione delle
misurazioni periodiche
Rassegna dei metodi di riferimento**

Relatore: Fulvio Borrino

I METODI DI RIFERIMENTO



Metalli **RM = UNI EN 14385:2025**

Principio

Campionamento isocinetico secondo EN 13284-1 con sonda riscaldata a una temperatura pari alla maggiore tra

$t_{\text{di rugada}} + 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (fino a $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e $t_{\text{condotto}} + 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

filtrazione e gorgogliamento in tre stadi in H_2O_2 al 1,6% + HNO_3 al 4,4%; digestione del filtro e della soluzione di lavaggio in contenitore PTFE chiuso, diluizione e analisi AAS, ICP-OE o ICP-MS

I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in PTFE, Ti, vetro o quarzo
- linea di campionamento fino agli assorbitori < 1 m
- perdite della linea $\leq 2\%$ della portata di campionamento
- flusso di campionamento compatibile con il tipo di assorbitore impiegato
- assorbitori riempiti almeno per il 25% del volume
- soluzioni assorbenti mantenute non più di 30 °C
- filtri in quarzo con leganti o PTFE
- bianco di filtro corrispondente a $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per ciascun metallo

I METODI DI RIFERIMENTO



- per flussi molto umidi, assorbitore vuoto di testa come trappola di condensa
- sonda lavata con soluzione di assorbimento, che va recuperata nel primo assorbitore insieme all'eventuale condensa
- campioni liquidi trasportati a meno di 25 °C in bottiglie di PE
- U_{rel} del volume della soluzione assorbente $\leq 1\%$
- U_{rel} del contatore gas $\leq 5\%$
- U_{rel} della temperatura $\leq 2\%$
- U_{rel} della pressione $\leq 2\%$
- 1 bianco di campo (filtro + soluzioni) per ogni piattaforma di lavoro

I METODI DI RIFERIMENTO



- valore del bianco di campo $\leq 10\%$ del limite
- verifica dell'efficienza di assorbimento per ogni serie di campioni: metallo captato nell'ultimo assorbitore $\leq 10\%$ del totale

Per i campioni che non sono coinvolti nella prova di verifica dell'efficienza di assorbimento, non è necessario mantenere separati i liquidi di campionamento

Per la verifica di efficienza, i metalli sono divisi in due gruppi:

gruppo A	As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb e V
gruppo B	Cd e Tl

I METODI DI RIFERIMENTO



L'esito negativo della verifica per un metallo invalida il risultato di tutti gli elementi del gruppo che rappresentano $\geq 1\%$ della massa totale captata

Se l'autorizzazione definisce un valore limite di gruppo, l'esito negativo della verifica per un metallo invalida il risultato di tutti gli elementi del gruppo solo se la concentrazione di gruppo è $\geq 30\%$ del limite

I METODI DI RIFERIMENTO



Prestazioni

Campo di validazione: 0,005-5 mg/m³

Metodo validato per As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V in effluenti di inceneritori

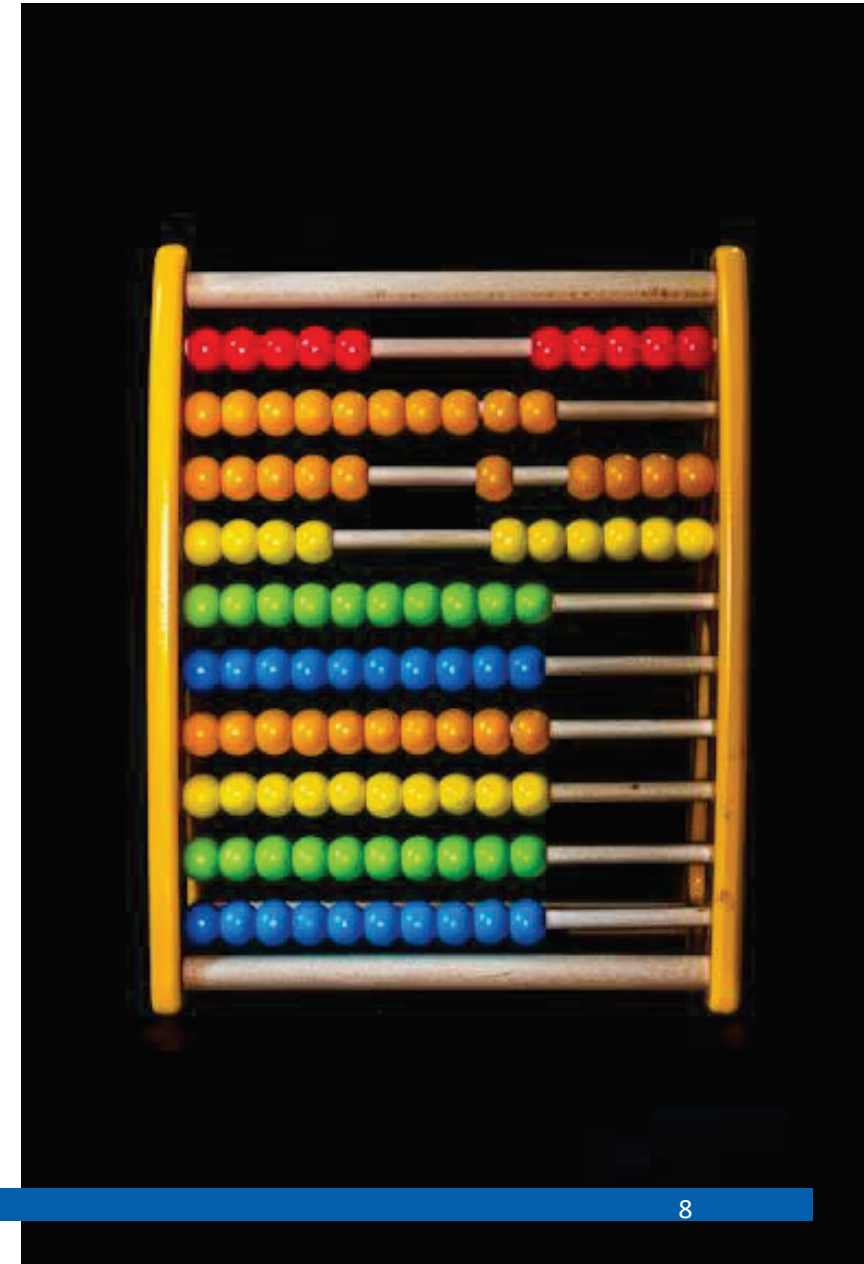
Può essere applicato ad altri tipi di effluenti e per la determinazione di altri elementi (sono citati Se, Te, Be, Sn e Zn)

Hg deve essere invece determinato secondo EN 13211

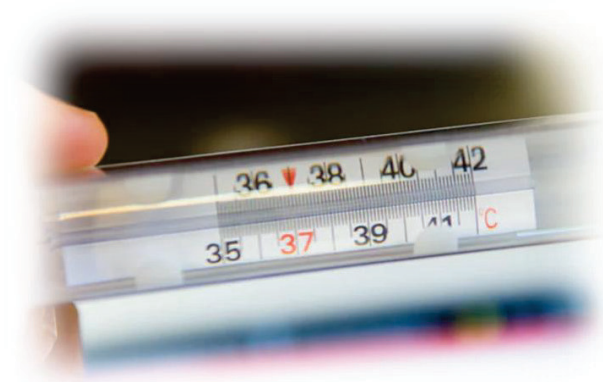
Riproducibilità ottenuta compresa tra 73% (Pb) e 634% (Cr)

Se ne deduce che...

... anche valori di incertezza pari al 50% del risultato sono irrealistici



I METODI DI RIFERIMENTO



Mercurio

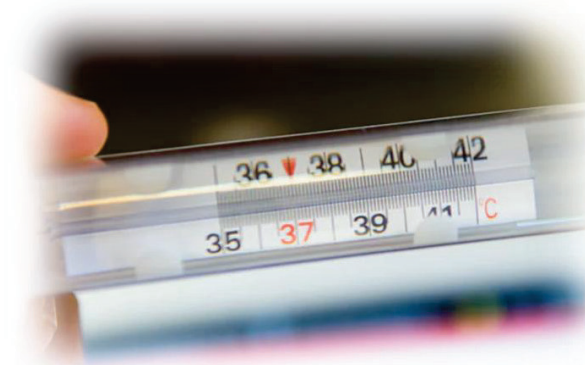
RM = UNI EN 13211:2003

Principio

Campionamento isocinetico secondo EN 13284-1 (salvo che Hg non gassoso $< 0,001 \text{ mg/m}^3$) a $t_{\text{condotto}} + 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (almeno $180 \text{ }^\circ\text{C}$ se la sonda è in Ti); filtrazione e gorgogliamento in due stadi in KMnO_4 al 2% + H_2SO_4 al 10%; digestione del filtro con HNO_3/HF in contenitore PTFE chiuso; riduzione di KMnO_4 delle soluzioni con $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; analisi secondo EN 1483* (AAS sui vapori freddi)

* norma ritirata e sostituita da EN ISO 12846

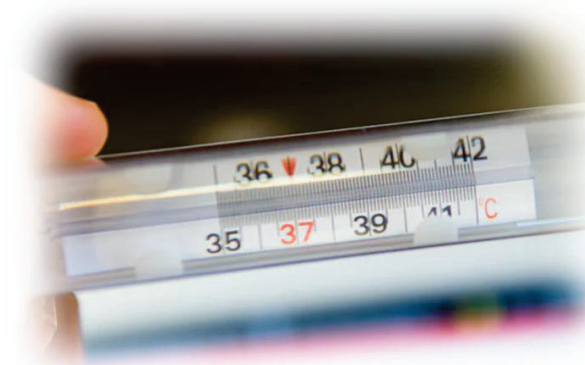
I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in vetro, PTFE o Ti
- flusso di campionamento compatibile con il tipo di assorbitore impiegato
- superficie interna dei tubi in silicone $< 2 \text{ cm}^2/(\text{l}\cdot\text{min}^{-1})$
- filtri in quarzo, vetro o PTFE (membrana, cartuccia o lana)
- soluzioni conservate in contenitori di PP o PE a $< 6 \text{ }^\circ\text{C}$
- concentrazione nel 2° assorbitore $< 5\%$ o $< 0,002 \text{ mg/m}^3$
- valore del bianco del filtro $< 0,001 \text{ mg/m}^3$

I METODI DI RIFERIMENTO



Prestazioni

Campo di applicazione: effluenti tra 60 e 140 °C, con
polveri < 20 mg/m³ idrocarburi e HF < 10 mg/m³

HCl < 50 mg/m³ SO₂ e CO < 250 mg/m³

NO_x < 500 mg/m³ come NO₂ CO₂ 0-15 % v/v

O₂ 8-15 % v/v sul secco H₂O 2-25 % v/v

Campo di validazione: 0,001-0,5 mg/m³ in effluenti di inceneritori

Dati di validazione: riproducibilità = 0,0012 mg/m³ nel campo
0,004-0,01 mg/m³ e = 0,013 mg/m³ nel campo 0,04-0,1 mg/m³

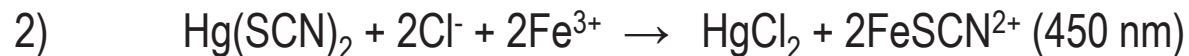
I METODI DI RIFERIMENTO



Cloruri gassosi **RM = UNI EN 1911:2010**

Principio

Campionamento con sonda e filtro riscaldati (punto di rugiada + 20 °C), isocinetico se l'effluente è saturo; gorgogliamento in due stadi in acqua (< 1 µS/cm); analisi mediante 1) titolazione argentometrica, 2) fotometria o 3) cromatografia ionica



I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- filtri in vetro o quarzo
- efficienza di assorbimento $> 95\%$
- U taratura termometro $\leq 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$
- U_{rel} taratura manometro $\leq 1\%$
- U_{rel} taratura contatore gas $\leq 2\%$
- U_{rel} volume soluzione di assorbimento $\leq 1\%$
- concentrazione nel 2° assorbitore $< 5\%$ o $< 5 \cdot \text{LoD}$
- valore del bianco di campo $< 10\%$ del limite

I METODI DI RIFERIMENTO



Prestazioni

Campo di validazione: 1-5000 mg/m³ in effluenti di inceneritori

Dati di validazione: riproducibilità = 0,7-0,8 mg/m³ nel campo
5-40 mg/m³ e = 6 a 215 mg/m³

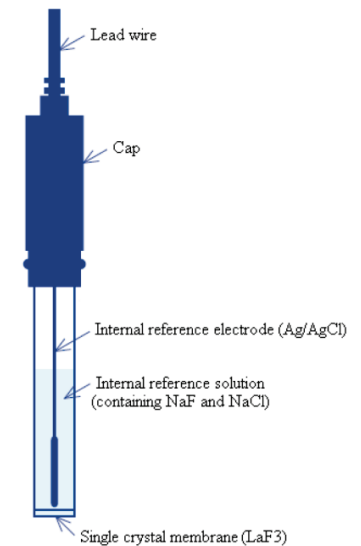
I METODI DI RIFERIMENTO



Fluoruri gassosi **ISO 15713:2006**
(non adottato dal CEN)

Principio

Campionamento isocinetico se l'effluente è saturo;
filtrazione se più del 10% del fluoro è nel particolato;
gorgogliamento in due stadi in NaOH 0,1N;
analisi mediante elettrodo ionoselettivo, previa
regolazione di pH (per ridurre a_{OH^-})



www.chem.science.unideb.hu

I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in Monel, PTFE, PE, PP o quarzo
- valore del bianco di campo < 10% del limite

Prestazioni

Campo di applicazione: da 0,1 (0,1 m³ campionati) a 200 mg/m³

I METODI DI RIFERIMENTO

CEN ha però emesso il metodo di riferimento

UNI CEN/TS 17340:2021

Composti fluorurati espressi come HF

Campionamento isocinetico per i composti non gassosi;
gorgogliamento in NaOH 0,1 N ma anche in acqua demineralizzata
o nella fase mobile usata per la cromatografia ionica; analisi
mediante elettrodo ionoselettivo, fotometria UV-VIS (complesso
con alizarina e La^{3+}) o cromatografia ionica

Il campo di applicazione dichiarato è da 0,1 a 10 mg/m³



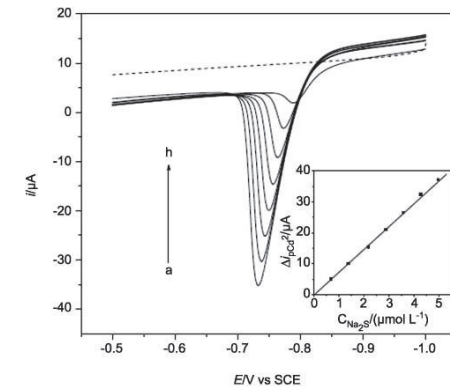
I METODI DI RIFERIMENTO



Solfuri inorganici volatili **UNI 11574:2015**
(non dichiarato RM)

Principio

Campionamento con sonda e filtro riscaldati (min 150 °C; $t_{\text{rugiada}} + 20$ °C); campionamento isocinetico se l'effluente è saturo; gorgogliamento in due stadi in NaOH 1 M (assorbitori in PE); analisi con cromatografo ionico e rivelatore amperometrico



www.degruyter.com

I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in PTFE, vetro o Ti
- tempo di campionamento minimo 30'
- efficienza di assorbimento $> 95\%$
- pH della soluzione di assorbimento ≥ 8
- concentrazione nel 2° gorgogliatore $< 5\%$
- U_{rel} contatore volumetrico $\leq 2\%$
- U temperatura $\leq 2,5$ °C
- U pressione ≤ 1 kPa

Il campo di applicazione dichiarato è $1-500$ mg/m³

I METODI DI RIFERIMENTO

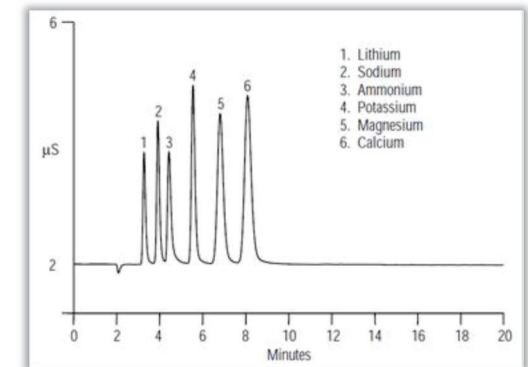


Ammoniaca

EPA CTM-027 1997

Principio

Campionamento isocinetico con sonda e filtro riscaldati ($> t_{\text{condotto}}$); gorgogliamento in tre stadi (se le concentrazioni attese sono basse, il terzo assorbitore può essere vuoto) in H_2SO_4 0,1 N; analisi di NH_4^+ in cromatografia ionica con rivelatore conduttimetrico



www.appslab.thermofisher.com

I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in vetro o in quarzo
- filtro in fibra di vetro senza legante
- se la concentrazione nel 2° assorbitore $> 10\%$ di quella nel 1°, analizzare la terza soluzione
- U_{rel} contatore volumetrico $\leq 2\%$
- U temperatura $\leq 3\text{ }^{\circ}\text{C}$

I METODI DI RIFERIMENTO



UNI EN ISO 21877:2020

(metodo di misurazione indipendente e validato in campo da 8 a 65 mg/m³)

Rispetto a EPA CTM-027, il campionamento isocinetico è necessario solo se l'effluente è saturo; la linea di campionamento può essere anche di Ti o PTFE; gli stadi di gorgogliamento sono solo 2; temperatura della linea +15 °C del punto di rugiada; l'analisi può essere eseguita anche con con ISO 7150-1 (metodo dell'indofenolo) e con ISO 11732 (analisi CFA e FIA)

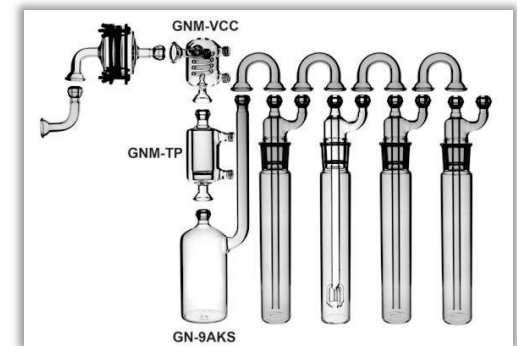
I METODI DI RIFERIMENTO

IPA **UNI ISO 11338-1:2021**
(non adottata dal CEN; la parte 2 descrive
l'analisi)

Principio

Campionamento isocinetico con tre metodi equivalenti (A, B o C) che prevedono filtrazione, assorbimento in liquido e/o adsorbimento su solido

La fase determinativa è descritta in ISO 11338-2 (GC-MS o HPLC)



www.apexinst.com

I METODI DI RIFERIMENTO



- Metodo A (2-8 m³/h): sonda riscaldata (t_{condotto}), **diluitore** (aria secca fino a 40 °C), filtro in fibre di vetro con legante siliconico e impregnato con olio di paraffina, adsorbente solido
- Metodo B (1-6 m³/h): sonda e filtro (vetro senza legante) riscaldati (t_{condotto}), **condensatore** (< 20 °C) due gorgogliatori in serie e/o adsorbente solido
- Metodo C (0,5-2 m³/h): **sonda** raffreddata a 40 °C, raccogliatore di condensa, filtro (vetro senza legante) e adsorbente solido

In rosso i componenti dove avviene il raffreddamento del flusso

I METODI DI RIFERIMENTO



	n° cicli	p.e. (°C)	temperatura per cui tensione di vapore ~ 15% di p_{atm}
Acqua		100	52 °C
Fenolo	1	182	121 °C
Naftalene	2	218	145 °C
Antracene	3	341	250 °C
Benzo(a)antracene	4	438	non misurabile
Benzo(a)pirene	5	495	non misurabile

I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in vetro, quarzo o Ti, lavata con solvente (acetone, diclorometano o metanolo, poi con toluene)
- parti trasparenti della linea protette dalla luce
- assorbimento in glicole dietilenico o in etossietanolo
- adsorbimento su schiuma di poliuretano o su XAD-2
- campioni conservati al buio a < -7 °C
- gli standard interni possono essere aggiunti al filtro e all'adsorbente prima del campionamento

I METODI DI RIFERIMENTO



Prestazioni

Applicabile per effluenti $< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (processi di combustione, produzione di coke e fusioni di Al)

Validato fino a 10 mg/m^3 (A), 6 mg/m^3 (B), 30 mg/m^3 (C)

Applicabile con

polveri	$< 5\text{ g/m}^3$ (A)	$< 2\text{ g/m}^3$ (B)	$< 2\text{ g/m}^3$ (C)
acqua	$< 600\text{ g/m}^3$ (A)	$< 500\text{ g/m}^3$ (B)	$< 300\text{ g/m}^3$ (C)

Campionando 6 m^3 , i limiti di rivelabilità del metodo HPLC sono risultati tra $0,1$ e 1 mg/m^3

I METODI DI RIFERIMENTO



PCDD/PCDF RM = UNI EN 1948-1:2006
(le parti 2 e 3 descrivono fasi analitiche; la parte 5 descrive il campionamento a lungo termine)

Principio

Il campionamento isocinetico può essere eseguito con tre metodi equivalenti (1, 2 o 3)

La fase preparativa è descritta nella parte 2 della norma e quella determinativa nella parte 3 (HRGC-HRMS con diluizione isotopica)



www.industry-plaza.com

I METODI DI RIFERIMENTO



- Metodo 1): sonda riscaldata (t_{condotto}), **diluitore** ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), filtro, gorgogliatore e/o adsorbente solido
- Metodo 2): sonda e filtro riscaldati tra t_{rugiada} e $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, **condensatore** ($< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), due gorgogliatori in serie (glicole dietilenico/acqua 1:2 v/v)
- Metodo 3): **sonda** raffreddata ($< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), raccogliatore di condensa, gorgogliatore (glicole dietilenico/acqua 1:2 v/v) e/o adsorbente solido, filtro

In rosso i componenti dove avviene il raffreddamento del flusso

Flussi di campionamento citati tra $0,5$ e $10\text{ m}^3/\text{h}$

I METODI DI RIFERIMENTO



	p.f. (°C)	p.e. (°C)
Antracene (3 cicli)	210	340
PCB 81 (tetraCl)	110	370
PCB 189 (eptaCl)	170	> 400
2,3,7,8-TCDF	230	> 400
OCDD	330	non misurabile

I METODI DI RIFERIMENTO



Requisiti metrologici

- linea di campionamento in vetro, quarzo o Ti, lavata con solvente (acetone, diclorometano o metanolo, poi con toluene)
- filtro in fibre di vetro o in quarzo
- adsorbimento su schiuma di poliuretano o XAD-2
- campioni conservati al buio e a $< 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- marcanti ^{13}C aggiunti a filtro, adsorbente e pallone di condensa (sonda raffreddata) prima del campionamento
- valore del bianco di campo $< 10\%$ del limite

I METODI DI RIFERIMENTO



Prestazioni

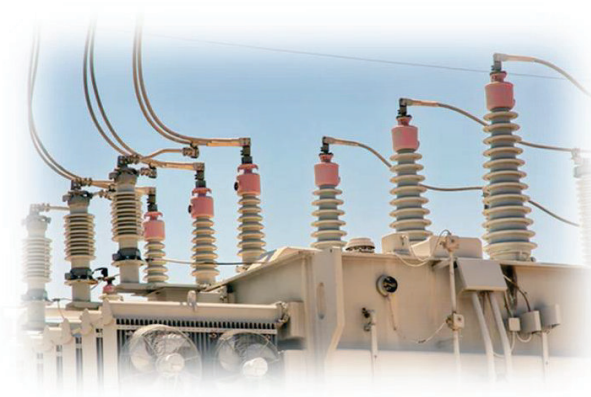
Validato per concentrazioni dell'ordine $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$

Validato per contenuti di polveri tra $1 \text{ e } 15 \text{ g/m}^3$

I limiti di rivelazione sono risultati compresi tra $0,1 \text{ e } 8,8 \text{ pg/m}^3$

In una prova interlaboratorio in campo è risultato un intervallo di fiducia al 95% = $0,035 \pm 0,050 \text{ ng I-TEQ/m}^3$
(ovvero $U = 140\%$)

I METODI DI RIFERIMENTO



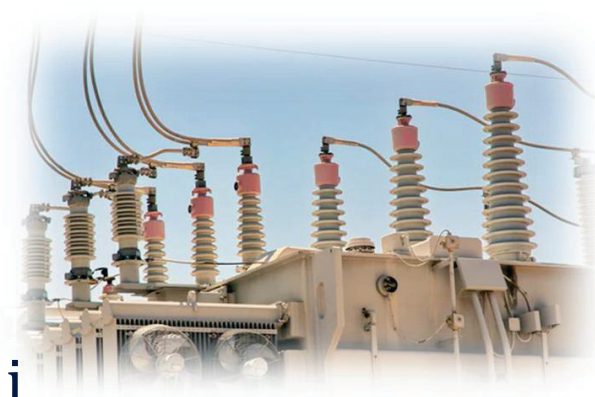
PCB DL RM = UNI EN 1948-4:2014

Principio

Campionamento secondo EN 1948-1, preparazione secondo EN 1948-2, determinazione HRGC-HRMS con diluizione isotopica

^{13}C

I METODI DI RIFERIMENTO



Prestazioni

Campo di applicazione: concentrazioni dell'ordine di $10 \text{ pg WHO-TEQ/m}^3$

Dati di validazione su effluente di inceneritore: riproducibilità = $0,25 \text{ pg TEQ/m}^3$ per valori compresi tra $0,19$ e $0,41 \text{ pg TEQ/m}^3$ (ovvero tra il 60 e il 130%)