

Misurazione delle emissioni degli impianti stazionari

Raccomandazioni per la misurazione delle emissioni. Stato 2020



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Ufficio federale dell'ambiente UFAM

Misurazione delle emissioni degli impianti stazionari

Raccomandazioni per la misurazione delle emissioni. Stato 2020

Nota editoriale

Valenza giuridica

La presente pubblicazione è un aiuto all'esecuzione elaborato dall'UFAM in veste di autorità di vigilanza. Destinata in primo luogo alle autorità esecutive, essa concretizza le prescrizioni del diritto federale in materia ambientale (in merito a concetti giuridici indeterminati e alla portata e all'esercizio della discrezionalità) nell'intento di promuovere un'applicazione uniforme della legislazione. Le autorità esecutive che vi si attengono possono legittimamente ritenere che le loro decisioni siano conformi al diritto federale. Sono ammesse soluzioni alternative, purché conformi al diritto vigente.

Editore

Ufficio federale dell'ambiente (UFAM)

L'UFAM è un ufficio del Dipartimento federale dell'ambiente, dei trasporti, dell'energia e delle comunicazioni (DATEC).

Autori

Empa, UFAM

Accompagnamento UFAM

Divisione Protezione dell'aria e prodotti chimici, sezione Industria e impianti di combustione

Indicazione bibliografica

UFAM (ed.) 2020: Misurazione delle emissioni degli impianti stazionari. Raccomandazioni per la misurazione delle emissioni. 2^a edizione aggiornata 2020, 1^a versione 2013. Ufficio federale dell'ambiente, Berna. Pratica ambientale n. 1320: 161 pagg.

Grafica e impaginazione

Cavelti AG, Marken. Digital und gedruckt, Gossau

Foto di copertina

E. Ammon, AURA/UFAM

Link per scaricare il PDF

www.bafu.admin.ch/uv-1320-i

La versione cartacea non può essere ordinata.

La presente pubblicazione è disponibile anche in tedesco, e francese. La lingua originale è il tedesco.

2^a edizione aggiornata 2020. 1^a versione 2013.

© UFAM 2020

Indice

Abstracts	6	
Prefazione	7	
Introduzione	8	
1 Campo d'applicazione e definizioni	9	
1.1 Campo d'applicazione	9	
1.2 Definizioni e abbreviazioni	9	
2 Pianificazione delle misurazioni delle emissioni	14	
2.1 Analisi del compito dal punto di vista della tecnica di misurazione	14	
2.2 Programma di misurazione	16	
2.3 Postazione di misurazione Fehler! Textmarke nicht definiert.		
3 Misurazione dei parametri fisici	24	
3.1 Grandezze di misura nel flusso volumetrico principale	24	
3.2 Grandezze di misura nei flussi volumetrici parziali	27	
4 Misurazione della concentrazione di particelle solide	28	
4.1 Disposizioni generali	28	
4.2 Misurazione di particelle solide con dispositivi di filtrazione all'interno del condotto	30	
4.3 Misurazione di particelle solide con dispositivi di filtrazione all'esterno del condotto	36	
5 Misurazione di metalli, semimetalli e loro composti	40	
5.1 Informazioni generali	40	
5.2 Determinazione di metalli, semimetalli e loro composti (senza mercurio)	40	
5.3 Determinazione del mercurio	44	
6 Misurazione di inquinanti inorganici gassosi	47	
6.1 Informazioni generali e definizioni	47	
6.2 Trattamento del gas campione	47	
6.3 Metodi di misurazione online	50	
6.4 Metodi di misurazione offline	55	
7 Misurazione di sostanze organiche	62	
7.1 Introduzione	62	
7.2 Misurazioni del carbonio totale con il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)	62	
7.3 Determinazione delle sostanze con il FID	66	
7.4 Informazioni di base sulla determinazione delle singole sostanze con metodi offline	69	
7.5 Altri metodi per la determinazione di singole sostanze e gruppi di sostanze	81	
8 Interpretazione	90	
8.1 Calcoli generali	90	
8.2 Misurazione delle polveri	92	
9 Incertezza di misura	98	
9.1 Definizioni	98	
9.2 Determinazione dell'incertezza di misura	99	
9.3 La propagazione degli errori	102	
9.4 Incertezza dei singoli metodi di misurazione	105	
10 Garanzia della qualità	108	
10.1 Principi	108	
10.2 Competenza tecnica	110	
10.3 Accreditamento in Svizzera	112	
11 Valutazione delle misurazioni delle emissioni	114	
11.1 Basi di valutazione	114	
11.2 Stato di esercizio determinante	114	
11.3 Calcolo del valore medio	114	
11.4 Valutazione dei risultati di misurazione	116	
11.5 Esempi	116	
12 Rapporti	142	
12.1 Informazioni di base	142	
12.2 Esempio di modello di rapporto	142	
13 Impianti a combustione alimentati con legna	144	
13.1 Pianificazione ed esecuzione della misurazione	144	
13.2 Interpretazione e valutazione della misurazione	146	
13.3 Esempio	150	

Allegato **158**

Elenchi **159**

Abstracts

These implementation guidelines describe how emissions are to be measured and evaluated in accordance with the requirements of the Ordinance on Air Pollution Control. They also describe the measurement planning and reporting aspects that are of relevance for evaluating emissions. The measurement recommendations are primarily addressed to cantonal and municipal implementing authorities, as well as to private and public sector testing laboratories and other specialised interest groups.

Keywords:

*air pollution control,
Ordinance on Air Pollution
Control, measurement
recommendations, emissions,
air pollutants, trade and
industry, measurement
reports, measurement*

Il presente aiuto all'esecuzione illustra come misurare e valutare le emissioni di inquinanti conformemente all'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico. Include tutti gli aspetti rilevanti per la valutazione della pianificazione delle misurazioni e della rendicontazione. Il testo è destinato in primo luogo alle autorità esecutive, agli uffici di misurazione privati e ufficiali e agli esperti interessati.

Parole chiave:

*protezione dell'aria, OIAt,
raccomandazioni per la
misurazione, emissione,
inquinanti atmosferici,
industria e artigianato,
rapporto di misurazione,
direttive di misurazione,
strumento di misura*

Diese Vollzugshilfe zeigt auf, wie im Sinne der Luftreinhalte-Verordnung Schadstoff-Emissionen zu messen und zu beurteilen sind. Sie umfasst auch die für die Beurteilung relevanten Aspekte der Planung der Messung sowie der Berichterstattung. Die vorliegenden Emissions-Messemmpfehlungen richten sich in erster Linie an Vollzugsbehörden, private und behördliche Messfachstellen sowie an interessierte Fachleute.

Stichwörter:

*Luftreinhaltung, LRV, Mess-
empfehlung, Emission,
Luftschadstoff, Industrie und
Gewerbe, Messbericht,
Messvorschrift, Messgerät*

La présente aide à l'exécution montre comment déterminer et apprécier les émissions polluantes conformément à l'ordonnance sur la protection de l'air. Elle englobe également des aspects relatifs à la planification des mesures et à l'élaboration de rapports. Les présentes Recommandations sur la mesure des émissions sont en premier lieu destinées aux autorités cantonales et communales chargées de l'exécution, aux services de mesure privés et officiels, ainsi qu'aux spécialistes intéressés.

Mots-clés:

*protection de l'air, OPair,
recommandation pour la
mesure des émissions,
émission, polluant
atmosphérique, industrie et
artisanat, rapport de mesure,
prescription de mesure,
instrument de mesure*

Prefazione

Dall'entrata in vigore dell'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico, la qualità dell'aria è notevolmente migliorata, come dimostrano le misurazioni delle immissioni effettuate dalle stazioni di misurazione nazionali e cantonali nonché l'inventario svizzero delle emissioni.

Una volta finiti nell'ambiente, gli inquinanti atmosferici non possono più essere eliminati. Nell'ambito della protezione contro l'inquinamento atmosferico, quindi, l'unico approccio possibile è ridurre le emissioni nel luogo in cui vengono generate. Questo principio di intervento alla fonte è sancito dalla legge federale sulla protezione dell'ambiente e dall'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico.

Per le diverse categorie di impianti sono stati fissati valori limite determinati in base allo stato della tecnica. Il progresso tecnico consente di abbassare i limiti di emissione e quindi di sostituire la tecnologia obsoleta. Questo processo continuerà a essere importante anche in futuro, poiché, nonostante la qualità dell'aria sia migliorata, gli obiettivi fissati dal Consiglio federale non sono ancora stati raggiunti.

Le misurazioni delle immissioni possono senz'altro fornire informazioni sulla qualità dell'aria, ma non possono attribuire gli inquinanti emessi alle singole fonti. Questo richiede la misurazione delle emissioni su ogni impianto, in modo da garantire che ciascuno rispetti i valori limite conformemente al principio di causalità.

Le misurazioni delle emissioni vengono ripetute periodicamente, tenendo conto che gli impianti si modificano nel tempo. Tali cambiamenti possono essere voluti, ad esempio se il gestore adatta il processo di produzione, oppure avvenire in maniera involontaria con l'invecchiamento degli impianti. Gli eventuali effetti sulle emissioni vengono identificati appunto tramite le misurazioni.

Oltre ai controlli a campione periodici, la tecnica di misurazione oggi disponibile consente sempre più spesso di misurare in continuo gli inquinanti o i parametri correlati. Tali dati possono essere utilizzati direttamente per gestire l'impianto e per ottimizzare il comportamento delle emissioni.

Le misurazioni delle emissioni sono un importante strumento per la valutazione e l'analisi delle fonti di inquinanti. Permettono infatti di accettare le deviazioni rispetto alle disposizioni sulla protezione dell'aria e di adottare misure correttive, consentendo quindi di mantenere e migliorare la qualità dell'aria. Ringraziamo i gestori degli impianti coinvolti, gli specialisti delle misurazioni e le autorità per il loro impegno.

Paul Steffen, vicedirettore
Ufficio federale dell'ambiente (UFAM)

Introduzione

La tecnica tradizionale di misurazione delle emissioni nell'aria si occupava principalmente di particolato in effluenti gassosi. Oggi si misurano anche gli inquinanti gassosi organici e inorganici, spesso utilizzando metodi di misurazione in continuo o in quasi continuo. Tali metodi online presentano numerosi vantaggi, ma non sono necessariamente più semplici da usare di un campionamento convenzionale con metodo basato sull'arricchimento e successiva analisi.

Per tutte le misurazioni valgono tuttora i principi tradizionali della tecnica di misurazione delle emissioni. Anche gli apparecchi di misurazione più moderni richiedono infatti una strategia di misura chiara orientata all'obiettivo e allo scopo della misurazione, che comprenda la modalità di funzionamento dell'impianto, il campionamento, l'analisi e l'interpretazione. Una valutazione corretta è possibile solo se sono note e documentate le condizioni quadro, le premesse e le limitazioni che hanno portato a determinati risultati di misurazione.

Le premesse di una corretta misurazione delle emissioni sono una conoscenza adeguata, la necessaria esperienza pratica nonché la scrupolosità degli specialisti addetti alle misurazioni e alle analisi. Le presenti raccomandazioni hanno lo scopo di fornire il quadro di riferimento applicabile per la pianificazione, l'esecuzione e l'interpretazione delle misurazioni delle emissioni. Al contempo indicano come valutare i risultati delle misurazioni tenendo conto delle disposizioni sui valori limite previsti dall'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico (OIA) ^[1].

Nelle raccomandazioni sono specificati i cosiddetti metodi di riferimento normalizzati per la misurazione dei singoli inquinanti. Le misurazioni con le quali occorre fornire prove giuridicamente vincolanti del rispetto o del superamento dei valori limite di emissione vanno effettuate con uno di questi metodi di riferimento normalizzati o con un metodo di misurazione equivalente. I criteri per l'equivalenza dei metodi di misurazione sono stati descritti dal CEN ^[2].

I metodi di riferimento normalizzati menzionati nelle presenti raccomandazioni si basano principalmente sulle norme europee CEN esistenti. Nei casi non coperti da tali norme, le corrispondenti direttive VDI nonché i metodi NIOSH e OSHA continuano a fornire preziose indicazioni metodologiche. Per la valutazione dei risultati delle misurazioni occorre tenere conto delle condizioni quadro previste dalla legislazione federale contro l'inquinamento atmosferico.

1 Campo d'applicazione e definizioni

1.1 Campo d'applicazione

Ai sensi dell'articolo 14 capoverso 2 dell'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico (OIAt)^[1], le presenti raccomandazioni sono valide per la misurazione delle emissioni degli impianti stazionari sotto forma di polveri, aerosol e gas.

Per impianti stazionari s'intendono quelli descritti nell'articolo 2 capoverso 1 OIAt^[1]. Per la misurazione degli impianti a combustione con una potenza termica fino a 1 MW, alimentati con olio da riscaldamento o gas, e per quelli con una potenza termica fino a 70 kW, alimentati con legna secondo l'allegato 5 cifra 31 capoverso 1 OIAt, si applica l'aiuto all'esecuzione «Misurazione delle emissioni degli impianti a combustione alimentati con olio, gas o legna» (UFAM 2018)^[3].

Il problema riguardante la determinazione delle emissioni diffuse di inquinanti non è oggetto di trattazione in queste raccomandazioni.

1.2 Definizioni e abbreviazioni

1.2.1 Definizioni generali

Per emissione s'intende l'introduzione di inquinanti atmosferici in atmosfera aperta. Le emissioni possono essere quantificate con i seguenti parametri (cfr. anche^{[1], [4]}).

- **Calibrazione**
 - Nell'ambito della tecnica di misurazione, la calibrazione consente di stabilire la deviazione di misurazione di un apparecchio rispetto a un valore di riferimento.
- **Concentrazione di massa**
 - Massa di sostanza emessa rapportata al volume del gas di scarico (ad es. in milligrammi per metro cubo [mg/m³]).
- **Fattore di emissione**
 - Il fattore di emissione è il rapporto fra la massa di sostanza emessa e la massa del prodotto elaborato o fabbricato (ad es. in chilogrammi per tonnellata [kg/t]).
- **Flusso di massa**
 - Massa di sostanza emessa per unità di tempo (ad es. in grammi all'ora [g/h]).
- **Gas di prova**
 - Si tratta di gas con una composizione predefinita.

-
- **Incertezza di misura**
 - L'incertezza di misura u indica l'intervallo intorno al valore misurato x entro il quale si trova con una data probabilità il valore vero.
 - **Limite di quantificazione**
 - Il limite di quantificazione è il minimo tenore di una sostanza misurabile con ragionevole certezza statistica (in generale 95 %).
 - **Limite di rivelazione**
 - Il limite di rivelazione è il tenore minimo di una sostanza qualitativamente distinguibile con ragionevole certezza statistica (in generale 95 %) da un campione zero.
 - **Metodi di misurazione equivalenti**
 - I metodi di misurazione equivalenti sono metodi che forniscono risultati di misurazione equivalenti a quelli del metodo di riferimento normalizzato^[2].
 - **Metodo di riferimento normalizzato**
 - Metodo di misurazione stabilito come riferimento che fornisce il valore di riferimento riconosciuto per una data grandezza di misura. È possibile utilizzare metodi alternativi qualora ne sia stata dimostrata l'equivalenza con il metodo di riferimento normalizzato. Nella normativa europea si usa anche il termine «metodo standard di riferimento», la cui applicazione è prescritta nella legislazione europea o nazionale. I metodi standard di riferimento sono utilizzati, ad esempio, per calibrare o convalidare dispositivi automatici di misurazione e, nel caso di misurazioni ricorrenti, per verificare il rispetto dei valori limite.
 - **Piano di misurazione**
 - Il piano di misurazione è perpendicolare alla direzione del flusso del gas di scarico e contiene tutti i punti di misurazione.
 - **Postazione di misurazione**
 - La postazione di misurazione è la piattaforma di lavoro dalla quale viene eseguita la misurazione e anche dove vengono installate le apparecchiature.
 - **Punto di misurazione**
 - Punto del piano di misurazione in cui viene prelevato il flusso volumetrico parziale o in cui si ricavano direttamente i dati misurati.
 - **Struttura di accesso alle misurazioni**
 - Si trova nel punto del condotto del gas di scarico dove avviene il campionamento.
 - **Taratura**
 - La taratura di un apparecchio di misurazione comprende le prove che devono essere eseguite dall'autorità competente in conformità alle norme di taratura e la marchiatura (procedura ufficiale).

Tab. 1 Simboli e indici utilizzati

Simboli utilizzati				
Simbolo	Significato	Unità		
A	area	m^2		
b	pressione barometrica	hPa	mbar	
\bar{C}_i	concentrazione media del componente i	g/m^3	mg/m^3	
c_i	concentrazione del componente i	g/m^3	mg/m^3	
D	diametro di una sezione di misurazione circolare	m	cm	
D_h	diametro idraulico del condotto del gas di scarico	m	cm	
d	diametro effettivo della sonda di campionamento	cm	mm	
f	umidità	kg/m^3	g/m^3	
m	massa	kg	g	
\dot{m} o q_m	flusso di massa, portata di massa	kg/h	g/h	
M_i	massa molare del gas i	g/mol		
n	numero dei singoli valori di misura	–		
p	pressione	hPa	mbar	
Δp	differenza di pressione	hPa	mbar	
p_i	pressione parziale di un componente i	hPa	mbar	
r_i	frazione volumetrica del gas i	m^3/m^3	% vol	
ρ_i	densità del gas i	kg/m^3	g/m^3	
s	deviazione standard	in base alla grandezza di misura		
s_0	deviazione standard di doppie determinazioni	in base alla grandezza di misura		
T	temperatura	K	$^{\circ}C$	
t	tempo	h	min	
$t_{P\ 95}$	fattore di Student per la certezza statistica P = 95 %	–		
τ	punto di rugiada	$^{\circ}C$		
U	circonferenza del condotto del gas di scarico	m		
u	incertezza di misura	in base alla grandezza di misura		
V	volume dei gas di scarico	m^3		
\dot{V} o q_v	flusso volumetrico, portata volumetrica	m^3/h	m^3/s	
V_M	volume molare per gas i deali in condizioni normali	22,4 l/mol		
v	velocità dei gas (anche volume parziale, quindi v per velocità)	m/s		
x	valore misurato	in base alla grandezza di misura		
\bar{x}	valore medio di un insieme di misure	in base alla grandezza di misura		
\underline{x}	limite di quantificazione	in base alla grandezza di misura		
x_0	valore di bianco	in base alla grandezza di misura		
z	numero di copie di valori misurati	–		

Indici utilizzati

Simbolo	Significato
d	dinamico (pressioni)
f	gasumido
g	gassoso
i	valore singolo
max	valore massimo del parametro considerato

Simbolo	Significato
n	condizioni normali (273 K, 1013 mbar)
N	normalizzato, ad es. a un determinato tenore di O ₂
s	statico (pressioni)
sec.	secco

Tab. 2 Conversione delle diverse unità

Pressione						
Pascal	1 Pa	=	1 N/m ²			
		=	10 ⁻⁵ bar = 0,01 mbar	1 bar	=	10 ⁵ Pa
bar	1 bar	=	0,9870 atm	1 atm	=	1,013 bar
	1 mbar	=	0,7501 Torr (mmHg)	1 Torr	=	1,333 mbar
		=	10,20 mm H ₂ O	1 mm H ₂ O	=	0,09807 mbar
Temperatura						
gradi Celsius	0 °C	=	273,15 Kelvin (K)	x °C	=	(x + 273,15) K

Tab. 3 Concentrazioni

I fattori di conversione si riferiscono a condizioni normali.

Componente	1 ppm ¹ corrisponde a ² : mg/m ³	1 mg/m ³ corrisponde a: ppm	massa molare g/mol	volume molare ³ l/mol	densità standard ρ _n kg/m ³
C org. (gassoso)	0,536	1,866	12,0	22,403	0,536
CH ₄	0,716	1,397	16,0	22,36	0,718
C ₃ H ₈	1,967	0,508	44,1	21,93	2,011
CO	1,250	0,800	28,0	22,40	1,251
CO ₂	1,963	0,509	44,0	22,26	1,977
HCl	1,627	0,615	36,5	22,25	1,639
HF	0,893	1,112	20,0	21,72	0,921
H ₂ O	0,804	1,244	18,0	22,403	0,804
Aria			29,0	22,40	1,293
N ₂			28,0	22,40	1,251
N ₂ (con 0,93 % Ar)			28,2	22,40	1,257
NH ₃	0,760	1,316	17,0	22,07	0,771
NO	1,339	0,747	30,0	22,39	1,340
NO ₂	2,053	0,487	46,0	22,403	2,053
O ₂			32,0	22,39	1,429
SO ₂	2,858	0,350	64,1	21,89	2,927
SO ₃	3,572	0,280	80,1	22,403	3,572

1 Frazione molare (mol/mol); di solito le miscele di gas sono prodotte con un processo gravimetrico, indicando la frazione molare.

2 Ipotesi volume molare 22,40 l/mol. Ciò vale anche per i gas non ideali ad alta diluizione.

3 Ipotesi gas ideale. In condizioni normali, il volume molare di gas ideali è pari a 22,4 l/mol.

Bibliografia

- [1] Ordinanza del 16 dicembre 1985 contro l'inquinamento atmosferico (OIAt) (stato: 1° giugno 2018), RS 814.318.142.1; www.admin.ch/ch/i/sr/c814_318_142_1.html
- [2] CEN/TS 14793; Emissioni da sorgente fissa – Dimostrazione dell'equivalenza di un metodo alternativo ad un metodo di riferimento (settembre 2017).
- [3] Misurazione delle emissioni degli impianti a combustione alimentati con olio, gas o legna (Raccomandazioni per la misurazione delle emissioni degli impianti a combustione) (UFAM, seconda edizione aggiornata, dicembre 2018).
- [4] 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 (aprile 2008).

2 Pianificazione delle misurazioni delle emissioni

Le emissioni devono essere misurate quando non è possibile accettare in altro modo se i limiti di emissione vengono rispettati. Nel caso in cui si renda necessaria una misurazione delle emissioni, gli obiettivi devono essere chiaramente definiti in anticipo.

Prima dell'effettiva misurazione occorre effettuare diversi preparativi, senza i quali non è possibile eseguire una misurazione corretta (cfr. anche [5], [6], [7]). Ad esempio, la disposizione e la struttura di accesso ai campionamenti possono influenzare significativamente il risultato di una misurazione.

2.1 Analisi del compito dal punto di vista della tecnica di misurazione

Le misurazioni delle emissioni devono essere accuratamente pianificate per ottenere le necessarie informazioni con un onere ragionevole in termini di tecnica di misurazione. Durante questa pianificazione, cioè prima della misurazione, occorre chiarire le seguenti domande:

1. Perché occorre eseguire una misurazione?

- Qual è il motivo della misurazione?
 - Una decisione ufficiale
 - La progettazione di un ampliamento dell'impianto ecc.
- Qual è l'obiettivo della misurazione?
 - Conoscere le emissioni di determinate sostanze per un tipo di impianto
 - Controllare i valori di garanzia e/o i valori limite
 - Ottimizzare la modalità di funzionamento di un impianto riguardo alle emissioni

2. Cosa occorre misurare?

- Grandezze di misura
 - Concentrazioni, flussi di massa delle emissioni, fattori di emissione
 - Parametri fisici (pressione, temperatura, velocità, flusso volumetrico)
 - Dati meteorologici ecc.
- In quale intervallo sono previste le grandezze di misura (concentrazioni, flusso volumetrico principale)?
- Dove si trovano le concentrazioni rilevanti per la valutazione (valori limite e/o valori di garanzia ecc.)? Quali requisiti deve soddisfare il metodo di misurazione in termini di limite di quantificazione e incertezza di misura?

3. Come deve essere eseguita la misurazione?

- Selezione dei metodi di misurazione in base ai parametri summenzionati (obiettivo delle misurazioni, limite di quantificazione, incertezza di misura, durata di conservazione dei campioni prelevati ecc.)

4. In quali **stati di funzionamento** dell'impianto deve essere eseguita la misurazione (a pieno carico e/o a carico ridotto)?

5. Quali **parametri di esercizio** devono caratterizzare tali stati? Sono inclusi anche il tipo e la quantità delle sostanze utilizzate.

- Quali parametri di esercizio devono essere rilevati?
- Come vengono raccolti questi dati?
 - Lettura o registrazione della misurazione operativa
 - Esecuzione di una misurazione indipendente
- Chi rileva i parametri di esercizio?
 - L'ente incaricato delle misurazioni, il gestore dell'impianto o il servizio preposto alla protezione dell'ambiente

6. Quali caratteristiche deve avere la **depurazione dell'aria di scarico**?

- Quali parametri devono essere rilevati?
- Come vengono raccolti questi dati?
 - Lettura o registrazione della misurazione operativa
 - Esecuzione di una misurazione indipendente
- Chi rileva i parametri?
 - L'ente incaricato delle misurazioni, il gestore dell'impianto o il servizio preposto alla protezione dell'ambiente

7. **Quando** deve essere eseguita la misurazione?

- Qual è il comportamento temporale delle emissioni?
- Quando è previsto il livello massimo di emissioni?
- Il tempo di campionamento è rappresentativo del processo e dell'impianto?

8. **Dove** deve essere eseguita la misurazione?

- Nel gas pulito, cioè nel gas di scarico dopo l'ultimo stadio della sua depurazione
- Nel gas greggio, cioè nel gas di scarico prima della sua depurazione
- Tra le diverse fasi di depurazione

9. Occorre includere **altri flussi di materiale** (acque reflue, rifiuti solidi) nell'analisi?

- Chi esegue le relative misurazioni?
- Chi coordina le varie squadre incaricate delle misurazioni?
- Viene predisposto un rapporto congiunto? In caso affermativo, da chi?

10. Il gestore dell'impianto ha previsto **speciali norme di sicurezza** da rispettare (ad es. protezione contro le esplosioni)?

È essenziale che la pianificazione delle misurazioni comprenda tutte le conoscenze disponibili sull'impianto e sulle sue emissioni poiché solo in questo modo si possono ottenere risultati rappresentativi e significativi con un onere ragionevole.

Nei casi più difficili, direttamente collegati all'esecuzione della legislazione sulla protezione dell'ambiente, i lavori di pianificazione e preparazione devono essere svolti d'intesa con il servizio preposto alla protezione dell'ambiente.

2.2 Programma di misurazione

Dall'analisi di cui al capitolo 2.1 deriva il programma di misurazione:

2.2.1 Grandezze di misura nel gas di scarico

- Le grandezze di misura sono suddivise in tre categorie:
 - i **parametri fisici** pressione (p), temperatura (T) e velocità del gas di scarico (v) sono necessari per il calcolo del flusso volumetrico e per la conversione in condizioni normali;
 - vapore acqueo, ossigeno, azoto e diossido di carbonio sono generalmente i componenti principali dei gas di scarico derivanti da processi termici. Queste **grandezze di riferimento** sono necessarie, ad esempio, per il calcolo della densità del gas (ρ). Per determinati processi, i valori limite dipendono anche da una certa concentrazione di queste grandezze di riferimento (ad es. 11 % O₂ per gli impianti di incenerimento dei rifiuti urbani);
 - gli **inquinanti** costituiscono la terza categoria di grandezze di misura, ad esempio: polveri, monossido di carbonio, ossidi di azoto, ossidi di zolfo, metalli pesanti ecc.

2.2.2 Durata della misurazione e numero di misurazioni singole

L'intera misurazione deve essere effettuata in un arco di tempo sufficientemente rappresentativo delle emissioni da esaminare in termini di limite di emissione.

Se non diversamente specificato nelle prescrizioni di limitazione, occorre effettuare almeno tre misurazioni singole. Per le misurazioni in rete (cfr. in basso), il valore medio delle misurazioni puntuali effettuate nel piano di misurazione vale come **misurazione singola**.

2.2.3 Stato e parametri di esercizio

Di norma la misurazione deve essere eseguita nello **stato di esercizio** in cui viene prodotta la maggiore quantità di emissioni. Tale stato è caratterizzato dai relativi **parametri di esercizio**. A seconda del problema, può essere necessario eseguire delle misurazioni anche in altri stati di esercizio.

Parametri di esercizio di un impianto d'incenerimento dei rifiuti urbani (esempio):

- valori operativi dell'elettrofiltro
- volume di rifiuti
- produzione di vapore
- consumo di prodotti chimici per la depurazione dei gas di scarico
- valore pH e rapporto di riflusso dell'acqua di lavaggio

Prima della misurazione, è necessario focalizzare il tipo e l'esecuzione con il gestore dell'impianto.

2.3 Struttura di accesso ai campionamenti

Sia la struttura di accesso ai campionamenti sia la sua posizione possono compromettere la rappresentatività di una misurazione in maniera significativa. Per i nuovi impianti, tale aspetto dovrebbe essere preso in considerazione già nella fase di pianificazione, mentre per quelli vecchi in alcuni casi occorre fare dei compromessi.

2.3.1 Struttura di accesso ai campionamenti

Il luogo di misurazione dovrebbe soddisfare i seguenti criteri:

- la composizione del gas di scarico deve essere rappresentativa delle emissioni (nessuna diluizione non consentita);
- la distribuzione degli inquinanti sul piano di misurazione dovrebbe essere più omogenea possibile;
- considerato che deviazioni, diramazioni, dispositivi di arresto, ventilatori e altre installazioni ostacolano il flusso, esso dovrebbe fluire senza eccessive turbolenze.

Sono adatti tratti rettilinei di condotto di forma e sezione regolare; per le misurazioni delle polveri, i condotti verticali sono più adatti di quelli orizzontali. I tratti rettilinei di condotto dovrebbero avere almeno le seguenti dimensioni:

- *a monte della struttura di accesso (sezione di ingresso)*: 5 diametri idraulici;
- *a valle della struttura di accesso (percorso di uscita)*: 3 diametri idraulici.

Il diametro idraulico è calcolato come segue:

$$D_h = 4 \times A/U$$

dove:

A = sezione del condotto del gas di scarico

U = circonferenza del condotto del gas di scarico

Esempi:

- *cerchio*: $D_h = d$ (= diametro del cerchio)
- *quadrato*: $D_h = a$ (= lunghezza del lato)

Se questo requisito non può essere soddisfatto, la sezione a monte della struttura di accesso deve in ogni caso essere più lunga di quella a valle.

2.3.2 Piano e punti di misurazione

Il piano di misurazione è un piano virtuale perpendicolare alla direzione del flusso del gas di scarico nella postazione di misurazione, il quale contiene tutti i punti di misurazione.

Nel misurare le particelle solide e anche in caso di distribuzione disomogenea degli inquinanti gassosi all'interno del piano di misurazione, è necessario eseguire una misurazione a griglia per poter determinare la concentrazione media degli inquinanti nella sezione di condotto. A tale scopo, si effettua il prelievo del flusso volumetrico parziale nei vari punti di griglia di questo piano, che vengono analizzati durante ogni misurazione singola (cfr. anche^{[5], [6]}).

2.3.3 Numero di punti di misurazione in una sezione circolare

Il numero di punti di misurazione richiesto dipende dalle dimensioni e dalla forma della sezione di condotto. Di norma, i punti di misurazione devono essere selezionati come indicato nella tabella seguente. Nella scelta dei punti di misurazione occorre tenere conto anche delle condizioni e del profilo di flusso del gas di scarico, aumentando il numero di punti se necessario.

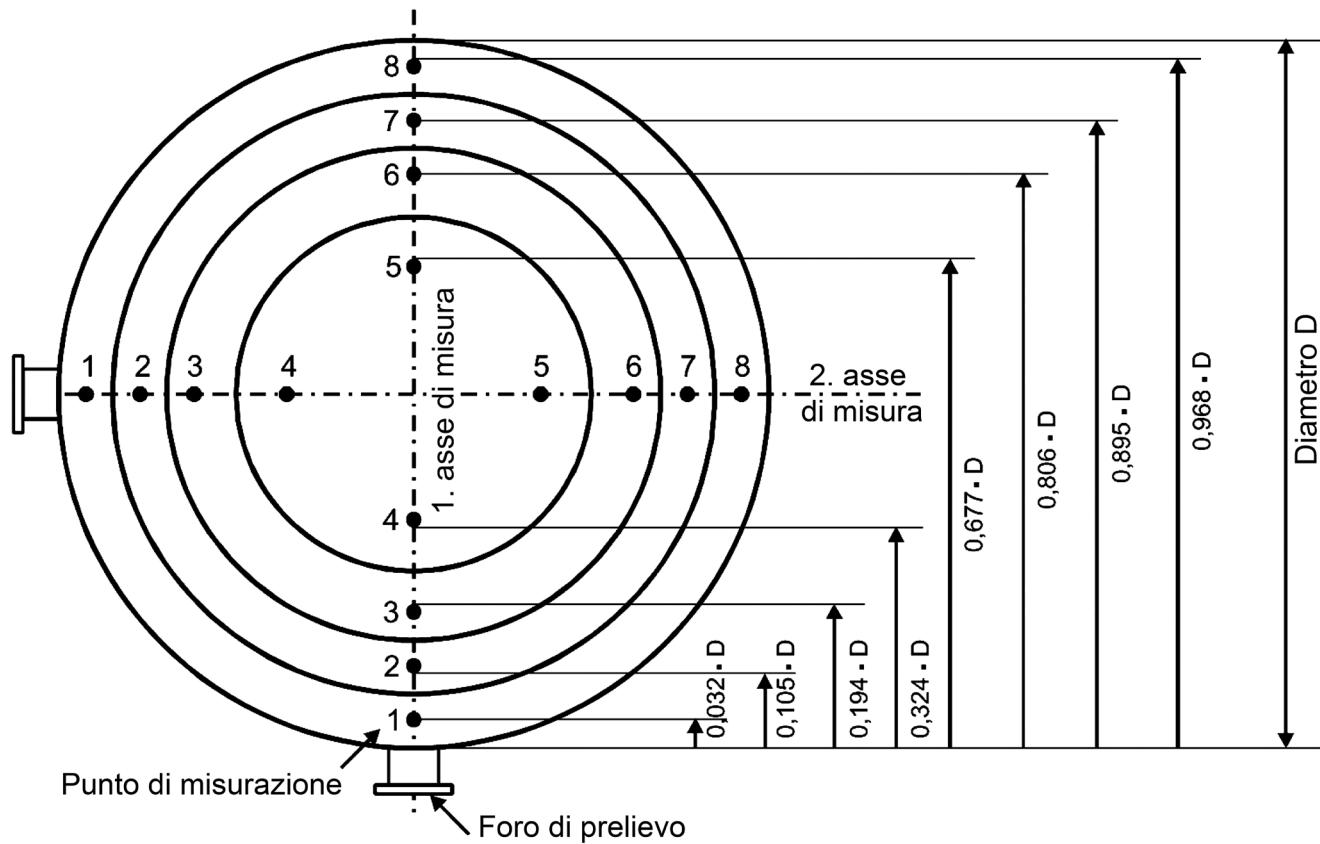
Tab. 4 Numero minimo di punti di misurazione per condotti di scarico dei gas circolari

In presenza di più punti di misurazione, sono necessari due assi di misura.

Sezione di misurazione [m^2]	Diametro [m]	Numero di punti nella sezione di misurazione
< 0,1	> 0,35	1 (al centro)
0,1 – 1	0,35 – 1,1	4
1,1 – 2,0	1,1 – 1,6	8
> 2,0	> 1,6	almeno 12 e 4 per m^2 di sezione di misurazione (ma non più di 20)

Se si sceglie un numero inferiore di punti di misurazione o di assi di misura, la decisione deve essere sufficientemente motivata, ad esempio mediante precedenti misurazioni indicative della velocità del gas di scarico, delle concentrazioni di gas o di polveri su tutta la sezione di misurazione (con il numero prescritto di punti di misurazione).

Di seguito, per calcolare i punti di misurazione, viene utilizzato il metodo tangenziale secondo la norma EN 13284-1^[6]. Per la disposizione dei punti, il piano di misurazione deve essere suddiviso in anelli circolari di uguale superficie. I punti di misurazione si trovano sugli assi di questi anelli circolari. Nella figura^[5], a titolo di esempio, sono stati formati quattro anelli circolari di questo tipo e sono stati definiti otto punti di misurazione per asse di misura. Con due assi di misura, i punti di misurazione sono in totale 16, un numero che sarebbe necessario per una sezione di circa 4 m^2 .

Fig. 1 Disposizione dei punti di misurazione in una sezione di condotto circolare*Regolamentazione tangenziali.*

La disposizione dei punti di misurazione sugli assi degli anelli circolari è determinata sulla base della tabella sottostante.

Tab. 5 Sezione circolare*Numero di punti di misurazione per asse di misura.*

N. punto di misurazione	2 punti di misurazione	4 punti di misurazione	6 punti di misurazione	8 punti di misurazione	10 punti di misurazione
1	0,146 D	0,067 D	0,044 D	0,032 D	0,026 D
2	0,854 D	0,250 D	0,146 D	0,105 D	0,082 D
3	—	0,750 D	0,296 D	0,194 D	0,146 D
4	—	0,933 D	0,704 D	0,323 D	0,226 D
5	—	—	0,854 D	0,677 D	0,342 D
6	—	—	0,956 D	0,806 D	0,658 D
7	—	—	—	0,895 D	0,774 D
8	—	—	—	0,968 D	0,854 D
9	—	—	—	—	0,918 D
10	—	—	—	—	0,974 D

2.3.4 Numero di punti di misurazione in una sezione rettangolare

Aumentando il numero di fori di prelievo, si può accedere a più assi di misura. Il piano di misurazione deve essere suddiviso in parti di uguale superficie, di forma simile alla sezione. I baricentri della superficie sono utilizzati come punti di misurazione.

Tab. 6 Numero minimo di punti di misurazione per condotti di scarico dei gas rettangolari

Sezione di misurazione [m ²]	Numero minimo di suddivisioni del lato	Numero di punti nella sezione di misurazione
< 0,1	–	1 (al centro)
0,1 – 1	2	4
1,1 – 2,0	3	9
> 2,0	> 3	almeno 12 e 4 per m ² di piano di misurazione (ma non più di 20)

2.3.5 Foro di prelievo e sito di misurazione

Le dimensioni e il numero dei **fori di prelievo** dipendono dagli apparecchi di misurazione utilizzati e dall'obiettivo di misurazione. Per ogni campionamento isocinetico (polveri, diossina, ammoniaca e composti) è necessario un raccordo di misurazione separato. Per le misurazioni di particelle solide, in genere è sufficiente un raccordo come quello illustrato nella figura 2 o uno con un diametro nominale di 125 mm conforme alla norma DIN 2573. Se oltre alle particelle solide occorre determinare anche altri componenti, sono necessari almeno due raccordi supplementari (tubo del gas da 1 pollice con filettatura esterna).

Fig. 2 Raccordi per la misurazione delle emissioni

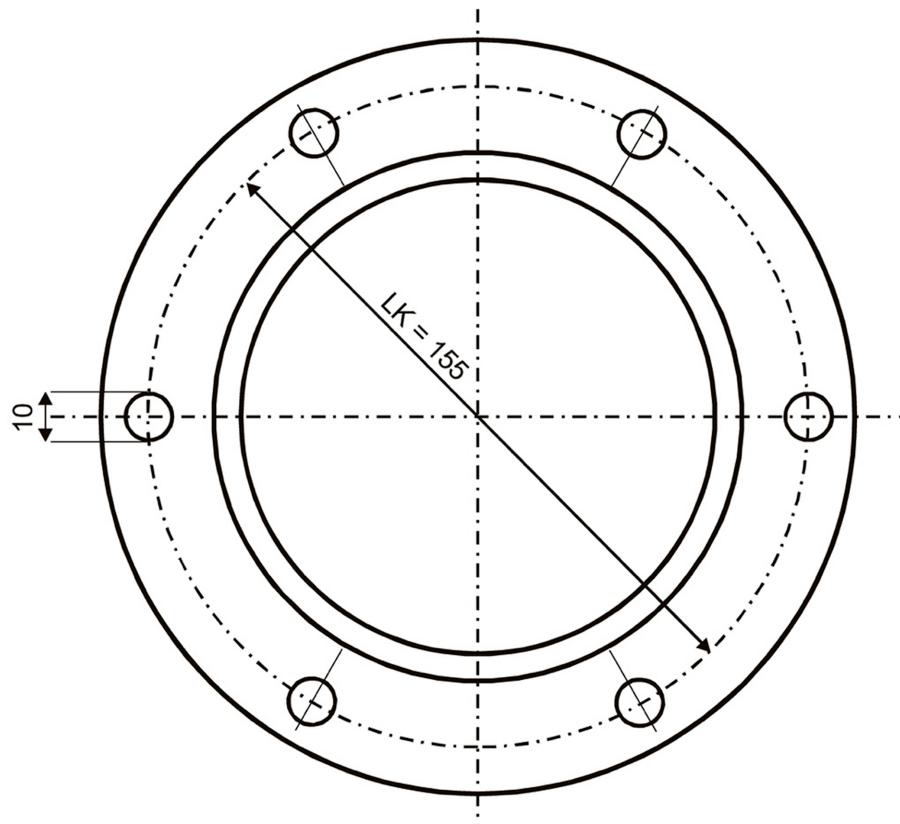
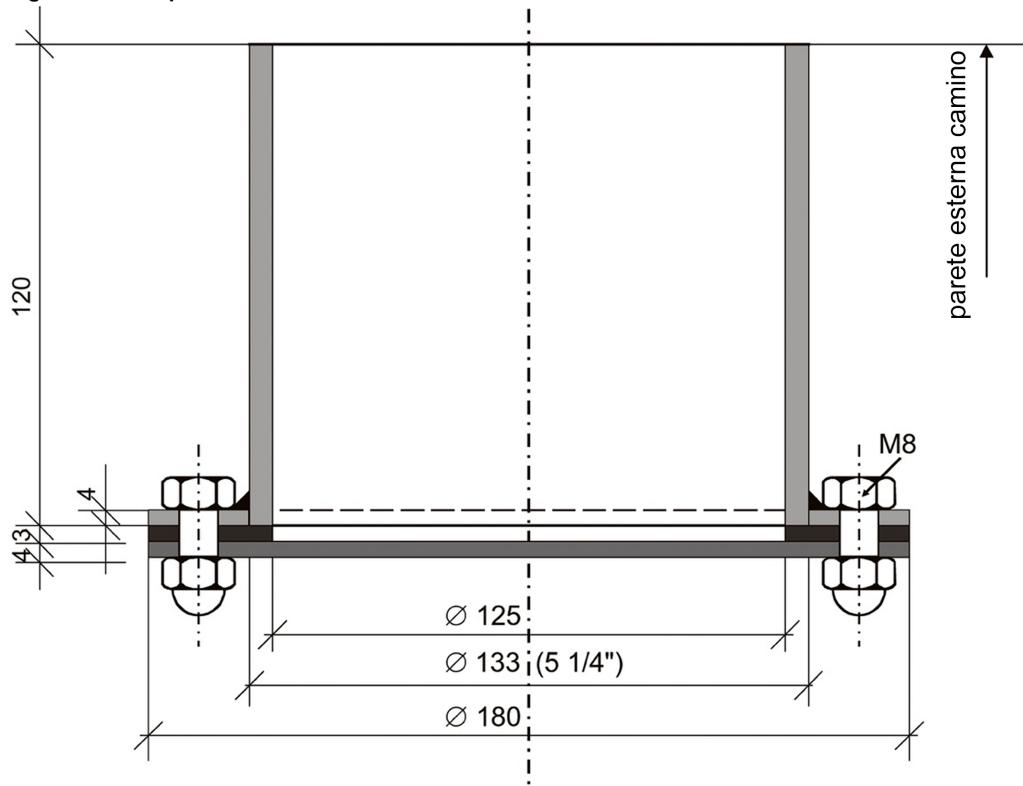
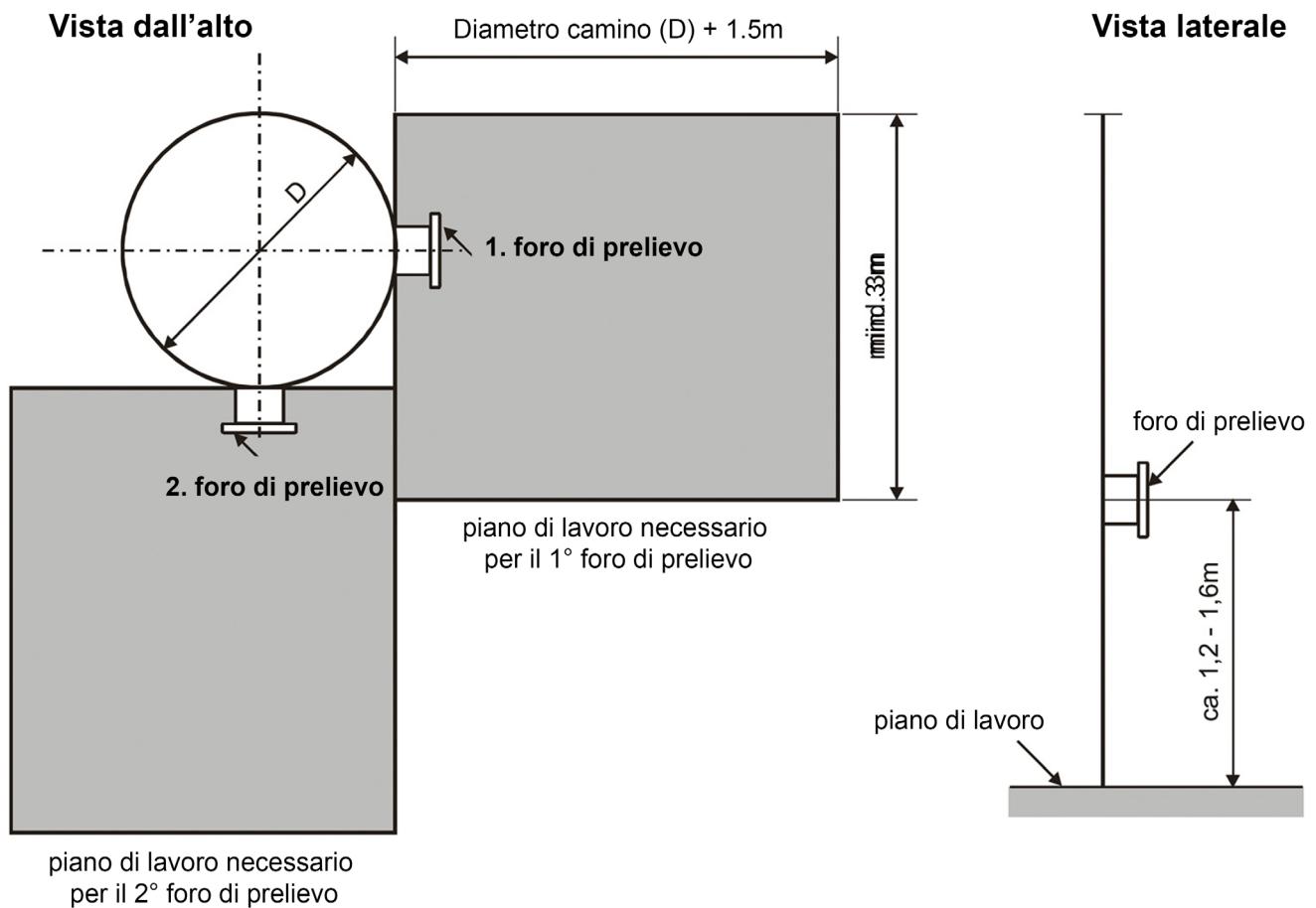


Fig. 3 Esempio di un sito di misurazione



La postazione di misurazione deve soddisfare i requisiti seguenti.

- **Accesso** sicuro e libero da ostacoli, se possibile con pallet (elevatore, gru)
- **Piano di lavoro stabile**, adatto all'obiettivo di misurazione (come es., cfr. anche fig. 3):
 - larghezza: almeno 3 m
 - profondità: diametro del condotto + 1,5 m (minimo 2 m)
 - capacità di carico: almeno 250 kg/m²
 - protezione dalle intemperie (pioggia, vento, temperatura)
- **Sicurezza:**
 - parapetto, bordo del pavimento
 - collegamento al sistema di allarme interno dell'azienda
- **Allacciamenti:**
 - allacciamenti elettrici (380 V, 16 A) con interruttori differenziali (salvatita)
 - verificare l'ubicazione del quadro elettrico interno dell'azienda
 - acqua (mandata e scarico), se necessario
 - aria compressa, se necessario

Bibliografia

- [5] 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 (aprile 2008).
- [6] EN 13284-1; Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Parte 1: Metodo manuale gravimetrico (dicembre 2017).
- [7] UNI EN ISO 11771; Qualità dell'aria – Determinazione delle emissioni massiche e dei fattori di emissione mediate nel tempo – Approccio generale (marzo 2011).

3 Misurazione dei parametri fisici

3.1 Grandezze di misura nel flusso volumetrico principale

3.1.1 Misurazione della pressione nel condotto del gas di scarico

La pressione è necessaria per calcolare il flusso volumetrico normale. In generale, la pressione barometrica (b) e la differenza di pressione (Δp_s) tra la pressione barometrica e la pressione statica nel condotto di scarico dei gas viene misurata in modo discontinuo^[8]. Si tratta comunque di lievi differenze di pressione rispetto alla pressione barometrica, non determinanti per il calcolo. Di solito è sufficiente una sola misurazione, ad esempio con un manometro a U. Più importante è l'esatta misurazione della pressione barometrica, per la quale si sono dimostrati validi i barometri aneroidi, sebbene sia necessario controllarli a intervalli regolari.

- Incertezza di misura standard
 - *Pressione barometrica*: $\pm 1\%$ almeno ± 10 mbar
 - *Pressione differenziale*: $\pm 2\%$ almeno $\pm 0,1$ mbar

3.1.2 Misurazione della temperatura del gas di scarico

La temperatura del gas di scarico è necessaria per calcolare il flusso volumetrico normale emesso^[8]. Le temperature del gas di scarico nei punti di misurazione delle emissioni possono variare notevolmente a seconda dell'impianto (da ca. 20 a ca. 600 °C). Per la misurazione della temperatura si utilizzano termocoppi con guaina resistenti alla corrosione. L'elemento Ni-Cr/Ni, ad esempio, può essere utilizzato per temperature comprese tra -130 e +1400 °C, mentre per temperature superiori a 700 °C si devono utilizzare termometri di aspirazione^[9].

- Incertezza di misura standard
 - *Temperatura*: < 200 °C: ± 5 °C; > 200 °C: ± 10 °C

3.1.3 Misurazione della velocità del gas di scarico

La velocità del gas di scarico varia tra 2 e 20 m/s circa, a seconda dell'impianto. La velocità deve essere misurata per:

- il calcolo del flusso volumetrico principale e flusso di massa delle emissioni
- il campionamento isocinetico (a pari velocità) nella misurazione di particelle solide
- il campionamento proporzionale alla velocità nella misurazione offline (arricchimento estrattivo) di sostanze gassose.

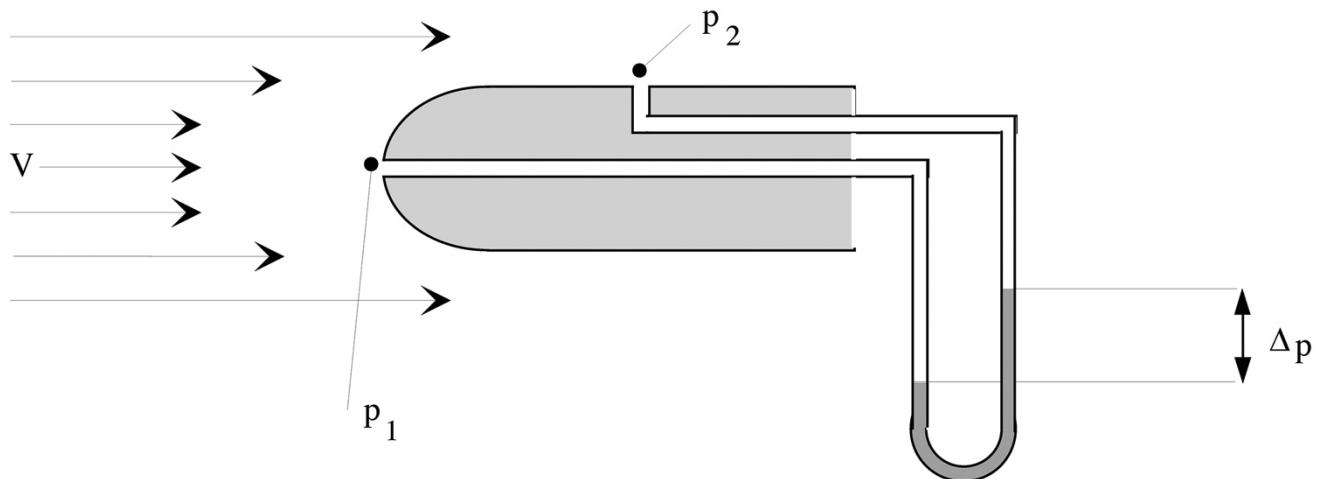
Per misurare la velocità, ad esempio, si possono utilizzare le seguenti apparecchiature:

- tubi di Pitot (di tipo Prandtl e Pitot S)
- anemometri a mulinello
- anemometri a filo caldo

Tubi di Pitot (di tipo Prandtl e Pitot S)

- Il tubo Prandtl serve a calcolare la differenza tra la pressione totale (pressione di ingresso; p_1) e quella statica (p_2). A partire da questa differenza di pressione (Δp) si calcola la velocità dei gas di scarico (v).

Fig. 4 Tubo Prandtl



Calcolo della velocità V :

$$v = \sqrt{\frac{2 \times \Delta p}{\rho}}$$

dove:

Δp = differenza di pressione

ρ = densità dei gas di scarico

V = velocità del gas di scarico

Per Δp in millibar si ottiene:

$$V = \sqrt{\frac{200 \times \Delta p [mbar]}{\rho [kg/m^3]}} \quad (1 Pa = 0,01 mbar)$$

Per Δp in colonna d'acqua (H_2O) si ottiene:

$$v = \sqrt{\frac{19,62 \times \Delta p [mm H_2O]}{\rho [kg/m^3]}}$$

Attenzione: considerata la diversa geometria, per i tubi di Pitot S occorre tenere conto di un fattore aggiuntivo (attenersi alle istruzioni del produttore).

I tubi di Pitot possono essere utilizzati con velocità del gas di scarico pari a circa 3 m/s e oltre.

- Incertezza di misura standard
 - Velocità del gas di scarico (tubo di Pitot; $v > 3$ m/s): $\pm 5 - 10\%$

Anemometri a mulinello

- In questi apparecchi di misurazione, il flusso di gas mette in rotazione un'elica montata a basso attrito. Questa rotazione viene convertita in un segnale analogico proporzionale al flusso.
- Gli anemometri a mulinello possono essere utilizzati con velocità del gas di scarico pari a circa 0,5 m/s e oltre. È possibile che insorgano problemi a causa dell'accumulo di sporco sui cuscinetti e della loro corrosione come pure durante l'impiego ad alte temperature.
- Incertezza di misura standard
 - Velocità del gas di scarico (anemometro a mulinello; $v > 0,5$ m/s): $\pm 5 - 10\%$
- **Velocità media del gas di scarico \bar{V}**
 - La velocità media del gas di scarico nella sezione di condotto viene calcolata a partire da misurazioni puntuali in corrispondenza di tale sezione. I punti devono essere selezionati come descritto nel capitolo 2.3.2 «Piano e punti di misurazione». La velocità media del gas di scarico è la media aritmetica dei singoli valori misurati.

Velocità media del gas di scarico:

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n v_i$$

dove:

\bar{V} = *velocità media del gas di scarico*

n = *numero dei punti di misurazione*

Il **flusso volumetrico principale** \dot{V} del gas di scarico è il volume che scorre attraverso la sezione di misurazione in un tempo determinato. Si calcola a partire dalla velocità media del gas di scarico nel piano di misurazione e dalla corrispondente sezione di condotto A:

$$\dot{V} = \bar{V} \times A$$

dove:

\dot{V} = *flusso volumetrico principale*

\bar{V} = *velocità media del gas di scarico*

A = *sezione di condotto*

3.2 Grandezze di misura nei flussi volumetrici parziali

Il flusso volumetrico parziale è il volume che viene prelevato dal flusso volumetrico principale con il dispositivo di campionamento in un determinato momento. Il volume di gas prelevato può essere determinato con appositi apparecchi di misura delle quantità di gas (contatori di gas «a umido» o «a secco»).

Per convertire questi volumi di gas alle condizioni normali, è necessario misurare la pressione e la temperatura nel contatore di gas.

- Incertezza di misura standard
 - Contatore di gas : $\pm 3\%$

Informazioni dettagliate sui calcoli si trovano nel capitolo 8: Interpretazione.

Bibliografia

- [8] EN 13284-1; Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Parte 1: Metodo manuale gravimetrico (dicembre 2017)
- [9] Direttiva VDI 3511; Technische Temperaturmessungen (1996)

4 Misurazione della concentrazione di particelle solide

4.1 Disposizioni generali

4.1.1 Metodo di riferimento normalizzato

Questo capitolo descrive i metodi di misurazione delle emissioni di particolato. Come metodo di riferimento normalizzato si applica la procedura descritta nella norma EN 13284-1^[10]. A seconda dell'obiettivo di misurazione, per il dispositivo di campionamento sono previste due disposizioni diverse:

- dispositivi di filtrazione all'interno del condotto con filtri piani per gas di scarico «secchi» (gas di scarico con temperatura superiore al punto di rugiada dell'acqua);
- dispositivi di filtrazione all'esterno del condotto con filtri piani, in cui, mediante adeguato riscaldamento del dispositivo di campionamento, viene garantito che anche nei gas di scarico saturati o sovrasaturati d'acqua non si formino gocce.

Adottando opportuni provvedimenti, nei campioni di polveri ottenuti con questi metodi è possibile determinare anche le sostanze ivi contenute (cfr. cap. 5).

Tutte le principali deviazioni e semplificazioni riguardanti il metodo di riferimento normalizzato ammesse in Svizzera sono esplicitamente menzionate.

Per misurazioni in gas di scarico con carico di polveri particolarmente elevato (ad es. gas grezzi), in cui i filtri piani utilizzati nel metodo di riferimento normalizzato possono intasarsi, è possibile utilizzare i metodi con filtri a ditale, anch'essi descritti in questo capitolo. Tuttavia, poiché questi non sono inclusi nel metodo di riferimento normalizzato, dovrebbero essere usati solo se le misurazioni con filtri piani non sono possibili.

- **Particelle solide**
 - Tutte le sostanze trattenute nel filtro di misurazione a una temperatura nota e che aumentano il peso del filtro condizionato sono definite particelle solide. Se si verificano depositi solidi nel sistema di campionamento a monte del filtro di misurazione, questi vengono inclusi come particelle solide.

Principio della misurazione

Dai gas di scarico si preleva isocineticamente un flusso volumetrico parziale, separando le particelle solide ivi contenute su un filtro di misurazione. La determinazione della quantità di particelle solide avviene per gravimetria. La concentrazione di particelle solide nel flusso volumetrico principale viene calcolata a partire dal volume di flusso parziale aspirato e dalla quantità di particelle solide ivi misurata.

Per misurare le particelle solide, sono fondamentali la **scelta della struttura di accesso ai campionamenti**, il **campionamento isocinetico**, l'esecuzione di una **misurazione a griglia** (cfr. cap. 2) nonché la **tenuta e metica** del dispositivo di misurazione.

4.1.2 Campionamento isocinetico

È necessario prelevare il flusso parziale alla stessa velocità del flusso principale (prelievo isocinetico) per evitare che si verifichino forze inerziali all'ingresso della sonda, le quali porterebbero a una variazione della concentrazione di particelle solide misurata. Poiché il prelievo ipocinetico comporta errori notevolmente più rilevanti rispetto a uno ipercinetico^[11], è meglio optare per un prelievo leggermente ipercinetico. In ogni caso occorre garantire che l'intervallo sia compreso tra -5 e +15 %. La velocità di aspirazione è regolata dalla potenza della pompa e dall'utilizzo di sonde di campionamento con diametri primitivi differenti.

Calcolo del diametro della sonda:

$$d \text{ [cm]} = 3,6 \times \sqrt{\frac{\dot{V}_{n,f} \times (273 + T_{camino})}{v_{max} \times (b + p_{s,camino})}}$$

dove:

b = pressione barometrica (ambiente) [mbar]

d = diametro della sonda [cm]

$p_{s,camino}$ = pressione statica nel condotto del gas di scarico [mbar]

T_{camino} = temperatura nel condotto del gas di scarico [°C]

v_{max} = velocità massima nel piano di misurazione [m/s]

$\dot{V}_{n,f}$ = flusso volumetrico aspirato (condizioni normali, gas di scarico umido) [m³/h]

Per i valori intermedi occorre utilizzare il diametro di sonda immediatamente più piccolo a disposizione.

4.1.3 Grandezze di misura

- Flusso volumetrico principale
 - superficie del piano di misurazione (sezione del condotto del gas di scarico)
 - velocità del gas di scarico
 - pressione statica nel condotto di scarico
 - *temperatura della frazione di componenti principali del gas di scarico*: ossigeno, diossido di carbonio, acqua
- Flusso volumetrico parziale
 - massa di polveri (carico)
 - flusso volumetrico, parametri per la conversione in condizioni normali
- Altri parametri
 - data e ora
 - pressione ambiente

4.2 Misurazione di particelle solide con dispositivi di filtrazione all'interno del condotto

4.2.1 Breve descrizione dei metodi di misurazione

Questi metodi sono caratterizzati dal fatto che il sistema di ritenuta si trova nel condotto del gas di scarico, subito dietro la sonda di campionamento (fig. 5). Poiché il sistema di ritenuta viene riscaldato dal flusso del gas di scarico, la filtrazione avviene alla temperatura di questo gas. Come sistemi di ritenuta, si usano filtri piani o in casi particolari (ad es. misurazioni di gas grezzo) filtri a ditale.

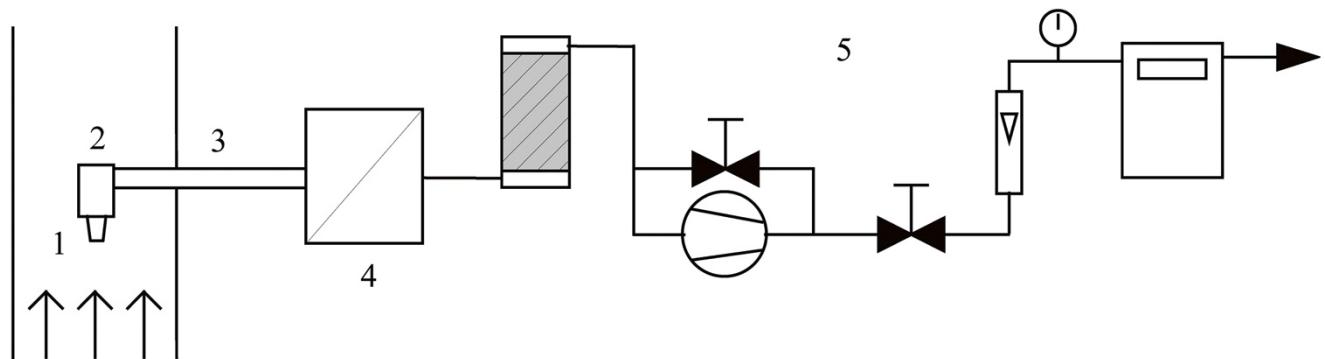
Aspetti importanti relativi alle apparecchiature e al loro impiego

Per mezzo di una pompa regolabile, il flusso parziale viene aspirato attraverso il filtro, il tubo di aspirazione e la separazione dell'acqua (scarico della condensa e torre di essiccazione). Successivamente, il volume parziale viene misurato nel contatore del gas.

Le parti del dispositivo di campionamento che trasportano gas fino al sistema di ritenuta compreso devono essere realizzate in materiale resistente alla corrosione e, se necessario, resistente al calore (ad es. acciaio inossidabile o titanio).

- Sonda
 - Le dimensioni della sonda devono essere adatte a un campionamento di tipo isocinetico. La geometria dipende dal sistema di ritenuta utilizzato.
- Filtro di misurazione e portafiltro
 - Il filtro di misurazione e il portafiltro devono essere reciprocamente sigillati a tenuta di gas. Il preriscaldamento può avvenire nel flusso dei gas di scarico (con la sonda di campionamento chiusa) o con un riscaldamento supplementare all'esterno del condotto del gas di scarico. Durante tutta la misurazione, la temperatura nel sistema di ritenuta deve essere sufficientemente alta per evitare di scendere al di sotto del punto di rugiada. Per le manipolazioni esterne al prelievo di campioni vero e proprio, occorre fare attenzione a evitare che le particelle solide finiscano nella sonda o nel sistema di ritenuta o che vadano perse in tal modo. Ciò avviene in particolare quando si inserisce la sonda nel condotto del gas di scarico, quando la si estrae e durante il preriscaldamento nel condotto.

Fig. 5 Schema di installazione del dispositivo di campionamento con filtro interno



1 Sonda di campionamento; 2 Gomito e filtro piano; 3 Tubo di aspirazione; 4 Raffreddatore con recipiente per condensa; 5 Dispositivo di misurazione del volume di flusso parziale con: torre di essiccazione, pompa, flussimetro, manometro, contatore di gas (incl. termometro)

-
- Conservazione dei filtri
 - I filtri di misurazione devono essere conservati in un contenitore a prova di polvere.
 - Tubo di aspirazione
 - Per evitare la formazione di condensa, il tubo di aspirazione e la relativa condotta possono essere riscaldati.
 - Torre di essiccazione
 - Se necessario, per ridurre il carico sulla torre di essiccazione con essiccante (ad es. gel di silice), è possibile impiegare un raffreddatore a monte.
 - Pompa
 - È necessario utilizzare una pompa di alimentazione protetta dalla corrosione con filtro di protezione a monte. Deve essere possibile regolare il flusso volumetrico parziale con un'apposita valvola. Se la misurazione della quantità di gas viene effettuata a valle della pompa, questa deve essere a tenuta di gas.
 - Strumento di misurazione delle quantità di gas
 - Per un migliore monitoraggio della regolazione del flusso parziale, oltre al contatore di gas, è opportuno impiegare un flussimetro (ad es. rotametro).
 - Prova di tenuta
 - La tenuta ermetica del sistema di campionamento deve essere controllata dall'ingresso della sonda fino al contatore di gas. La prova di tenuta deve essere eseguita con la sonda chiusa a una depressione superiore alla depressione di esercizio prevista. In queste condizioni, il flusso volumetrico della perdita di aria non deve essere superiore al 2 % del flusso volumetrico (parziale) da alimentare nella misurazione successiva.

Integrazioni e deviazioni riguardanti il metodo di riferimento normalizzato

- Tempo di campionamento
 - Il tempo di campionamento dipende dalle definizioni dei valori limite dell'OIAt.

4.2.2 Filtro piano interno

Questo sistema di ritenuta è adatto per rilevare basse concentrazioni di polveri in gas di scarico «secchi». Come filtri di misurazione vengono utilizzati filtri piani con grado di separazione definito.

Aspetti importanti relativi alle apparecchiature e al loro impiego

- Sonda e portafiltro
 - Per i vari modelli possibili vedi la norma EN 13284-1 Allegato E^[10].
- Filtro di misurazione
 - Il materiale filtrante deve essere inerte ai componenti dei gas di scarico (ad es. teflon, fibre di vetro o di quarzo). Al filtro può essere aggiunto un vello di supporto. In caso di elevato tenore di HF, ad esempio, non si possono escludere conseguenze su determinati materiali filtranti.
 - Tenuto conto dei fori di prelievo, il diametro dei filtri interni è solitamente di 40-50 mm. Per i filtri esterni, i diametri sono di regola compresi tra 50 e 150 mm. Sono consentite altre dimensioni, purché non influiscano negativamente sul risultato della misurazione.
 - Allo scopo di determinare il valore di bianco, per ogni serie di misurazioni si sottopongono da tre a cinque filtri di prova all'intera procedura di misurazione, fatta eccezione per il campionamento delle polveri (pre-trattamento, condizionamento, pesatura, trasporto, post-trattamento, condizionamento e pesatura).

-
- Condizionamento e pesatura dei filtri
 - Sia i filtri che i portafilti devono essere muniti di un numero. Questi vengono pretrattati in un forno di essiccazione ad almeno 180 °C (se necessario 20 °C sopra la temperatura di campionamento). Il filtro viene stabilizzato in una camera di pesatura climatizzata per 8-12 ore a temperatura ambiente, quindi pesato sulla bilancia analitica e trasferito nei contenitori di trasporto a prova di polvere. Dopo la misurazione, il filtro deve essere asciugato a 160 °C e pesato dopo il condizionamento. I risultati vengono corretti se si riscontrano deviazioni sistematiche nei filtri di prova.
 - Sonda
 - Le misure del filtro piano devono essere adattate alle dimensioni del foro di prelievo, come illustrato nella figura 6.
 - Si consiglia una pulizia con acetone se sono presenti depositi di polvere visibili sulle parti di apparecchio a monte del sistema di ritenuta. Il trattamento avviene secondo quanto indicato nel capitolo 4.2.2 e il peso del residuo di evaporazione deve essere distribuito su tutti i campioni del giorno di misurazione previa correzione del valore di bianco.

Settore di impiego

- Questo metodo può essere impiegato con gas di scarico «secchi» con tenori di polveri inferiori a circa 50 mg/m³. Si è dimostrato particolarmente valido nell'ordine di 5 mg/m³ con un tempo di campionamento di 30 minuti.
- La capacità massima di assorbimento per le particelle solide è pari a circa 20 mg per filtro.
- Adottando opportuni procedimenti, nei campioni di polveri ottenuti con questo metodo, è possibile determinare anche le sostanze ivi contenute (cfr. cap. 5).

Limitazioni

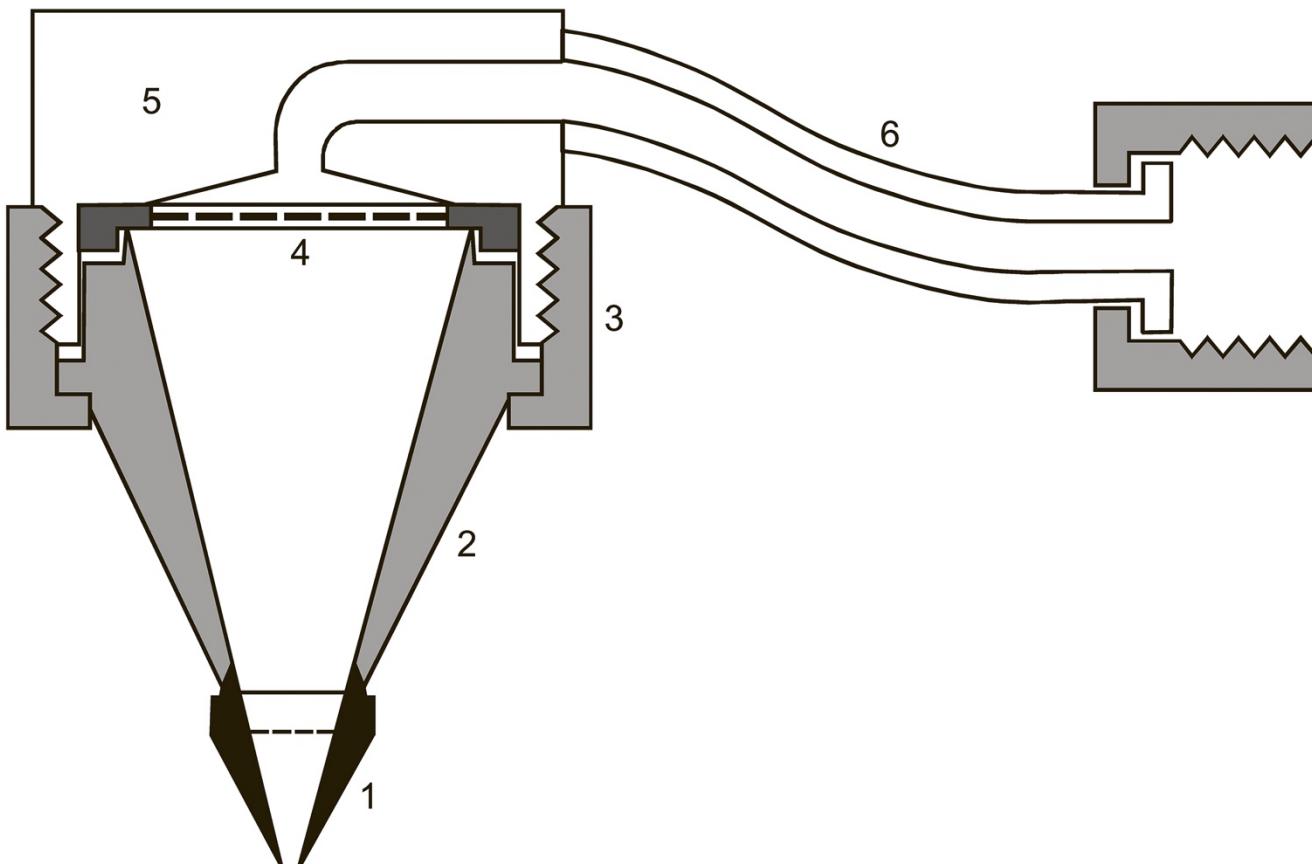
- Questo metodo non è adatto per gas di scarico saturati o sovrasaturati di acqua.
- Il metodo è stato testato con temperature dei gas di scarico fino a 700 °C.
- Se il gas di scarico presenta temperature elevate, è possibile che si ottengano risultati inferiori, poiché alcune sostanze si condensano solo a temperature più basse.
- Un tenore elevato di HF può comportare modifiche di alcuni filtri di misurazione.

Elementi caratteristici

- Il limite di quantificazione è pari a 0,2 mg/m³ di particelle solide per un volume aspirato di circa 2 m³.
- L'incertezza di misura per singoli valori varia a seconda del tipo di impianto e del carico di polvere ed è pari al 15 % circa e comunque ad almeno 0,2 mg/m³.

Gli elementi caratteristici indicati si riferiscono a strutture di accesso ai campionamenti ideali e a una misurazione eseguita senza errori.

Fig. 6 Filtro piano interno



1 Sonda di campionamento; 2 Portafiltro con cono d'ingresso; 3 Dado di raccordo; 4 Filtro piano nel supporto; 5 Alloggiamento terminale con gomito integrato; 6 Collegamento al tubo di aspirazione.

4.2.3 Filtro a ditale interno

Il sistema di ritenuta qui descritto è adatto esclusivamente per misurazioni in gas di scarico «secchi».

Aspetti importanti relativi alle apparecchiature e al loro impiego

- Sonda e portafiltro
 - Il sistema di ritenuta è composto da un filtro a ditale riempito ad esempio con fibra di quarzo, cui all'occorrenza può essere aggiunto un filtro piano (fig. 7).
- Filtro di misurazione
 - Il materiale filtrante deve essere inerte ai componenti dei gas di scarico. Si può usare, ad esempio, fibra di quarzo chimicamente pura e resistente. Il materiale filtrante viene riscaldato ad almeno 250 °C per un'ora allo scopo di eliminare le impurità volatili. Se la temperatura nel condotto del gas di scarico è più alta, può essere necessario effettuare il trattamento a temperature corrispondentemente più elevate. Dopo aver riempito il filtro a ditale, occorre lavarlo con aria per rimuovere eventuali residui di fibra (per 10 minuti, con un flusso pari ad almeno 1,1 volte il flusso volumetrico della misura programmata).

- Condizionamento del filtro di misurazione prima e dopo il campionamento
 - Prima e dopo la misurazione, i filtri a ditale riempiti vengono asciugati per un'ora a 120 °C. Dopo il raffreddamento nell'essiccatore (alimentato con essiccante, ad es. gel di silice), i filtri a ditale vengono pesati sulla bilancia analitica.
- Dispositivo di prelievo (sonda, gomito)
 - A causa delle ridotte dimensioni del foro di prelievo, in generale il gomito si trova tra la sonda e il filtro di misurazione. Si consiglia una pulizia con acetone se sono presenti depositi di polvere visibili sulle parti dell'apparecchiatura a monte del sistema di ritenuta. A questo scopo, le parti a monte del filtro di misurazione vengono risciacquate e pulite con acetone almeno dopo ogni giorno di misurazione. La soluzione detergente viene fatta evaporare con cura in un becher precedentemente tarato e poi asciugata a 120 °C per un'ora. Occorre preparare allo stesso modo un campione di bianco con la medesima quantità di soluzione detergente. Il peso del residuo di evaporazione deve essere distribuito su tutti i campioni del giorno di misurazione previa correzione del valore di bianco.
 - In mancanza di spazio, in corrispondenza della sonda si può rinunciare a una sezione di ingresso cilindrica (analogamente alla sezione di ingresso in corrispondenza del filtro piano; fig. 6)

Settore di impiego

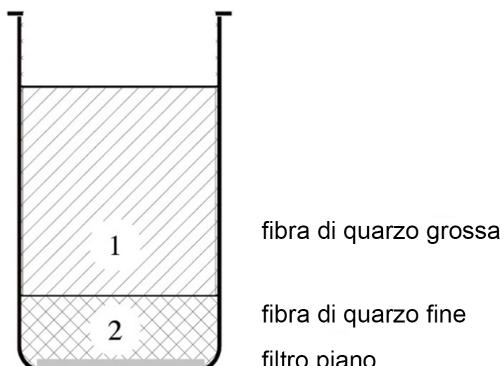
- Questo metodo può essere impiegato per gas di scarico «secchi» con tenori elevati di polveri fino a 1000 mg/m³, i quali non rientrano nel settore di impiego del metodo di riferimento normalizzato con filtro piano.
- La capacità massima di assorbimento per le particelle solide è pari a circa 1000 mg per filtro.
 - Adottando opportuni provvedimenti, nei campioni di polveri ottenuti con questo metodo, è possibile determinare anche le sostanze ivi contenute (cfr. cap. 5).

Limitazioni

- Questo metodo non è adatto per gas di scarico saturati o sovrasaturati di acqua.
- Il metodo è stato testato con temperature dei gas di scarico fino a 700 °C.
- Se il gas di scarico presenta temperature elevate, è possibile che si ottengano risultati inferiori, poiché alcune sostanze si condensano solo a temperature più basse.

Fig. 7 Esempio di riempimento del filtro a ditale

In totale, 1 g circa di fibra di quarzo per 30 cm³ di volume del filtro a ditale.



1 Diametro delle fibre ca. 9 µm (ca. ¾ del volume); 2 Diametro delle fibre ca. 3 µm (ca. ¼ del volume)

-
- Filtro di misurazione
 - I filtri devono essere contrassegnati (numerati).
 - È possibile selezionare altre dimensioni per il filtro a ditale e le fibre filtranti nonché scegliere un pretrattamento diverso, se questo non compromette le prestazioni di separazione. Come materiale filtrante deve essere impiegata esclusivamente fibra di quarzo, che in genere viene utilizzata combinandone due diversi tipi: $\frac{1}{4}$ del filtro riempito con fibre di diametro medio pari a $3 \mu\text{m}$ e $\frac{3}{4}$ con fibre di diametro medio pari a $9 \mu\text{m}$ (fig. 7).
 - Conformemente alla norma EN 1822-1^[12], i filtri piani devono avere un'efficienza di separazione del 99,95 % ed essere costituiti da fibre di vetro di quarzo (senza leganti organici).
 - La differenza di pressione attraverso il filtro a ditale, a seconda del modello, può arrivare fino a circa 400 mbar.

Elementi caratteristici

- Il limite di quantificazione è pari a 1 mg/m^3 di particelle solide (in combinazione con un filtro piano) per un volume aspirato di circa 2 m^3 .
- L'incertezza di misura per singoli valori varia, a seconda del tipo di impianto e del carico di polvere, ed è pari al 15 % circa e comunque ad almeno 1 mg/m^3 .

Gli elementi caratteristici indicati si riferiscono a strutture di accesso ideali e a una misurazione eseguita senza errori.

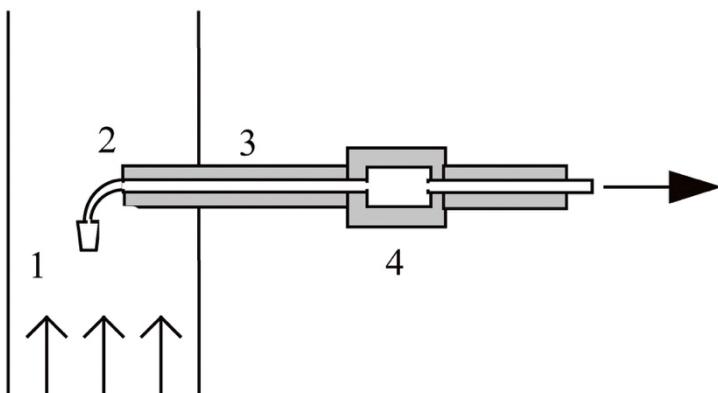
4.3 Misurazione di particelle solide con dispositivi di filtrazione all'esterno del condotto

4.3.1 Breve descrizione del metodo

Quando si misurano particelle solide, è fondamentale che il filtro non si bagni. A differenza dei metodi di misurazione di particelle solide descritti nel capitolo 4.2, in questi metodi il sistema di ritenuta si trova a valle del tubo di campionamento, all'esterno del condotto del gas di scarico. Il riscaldamento del tubo di aspirazione e del sistema di ritenuta ha l'effetto di far evaporare le eventuali goccioline d'acqua presenti come pure di impedire la condensazione dell'acqua nel dispositivo. Con questa disposizione sono quindi possibili anche misurazioni in gas di scarico sovrasaturati di acqua.

La temperatura del filtro dovrebbe essere di 120 °C. Per far evaporare con certezza tutta l'acqua, può essere necessario riscaldare il tubo di campionamento oltre i 120 °C.

Fig. 8 Schema di installazione delle parti rilevanti del dispositivo di filtrazione esterno



1 Sonda di campionamento; 2 Gomito; 3 Tubo di aspirazione riscaldato; 4 Filtro esterno riscaldato.

Aspetti importanti relativi alle apparecchiature e al loro impiego

- Sonda, gomito e tubo di aspirazione
 - Le dimensioni della sonda devono essere adatte a un campionamento di tipo isocinetico. Alla sonda sono collegati un gomito e un tubo di aspirazione riscaldato, che trasporta il flusso parziale al filtro di misurazione riscaldato (fig. 8).
- Altri dispositivi di campionamento
 - Una descrizione delle altre parti del dispositivo di campionamento (tubo di aspirazione, torre di essiccazione, pompa e contatore del gas) è già presente nelle sezioni precedenti. La prova di tenuta deve essere eseguita secondo quanto riportato nel capitolo 4.2.1.
- Pulizia
 - La pulizia della sonda, del gomito e del tubo di aspirazione con acetone (almeno una volta per giorno di misurazione) è necessaria per individuare eventuali depositi di polvere fino al filtro di misurazione. Il trattamento della soluzione di acetone avviene secondo quanto riportato nel capitolo 4.2. Il peso del residuo di evaporazione deve essere distribuito su tutti i campioni del giorno di misurazione previa correzione del valore di bianco.
 - Un ulteriore trattamento acido può essere indicato se occorre determinare anche le sostanze contenute nelle polveri (ad es. metalli) (cfr. cap. 5).

-
- Temperature di esercizio
 - La temperatura all'uscita del tubo di aspirazione dovrebbe essere di 120 ± 10 °C. Anche la temperatura del portafiltro deve essere impostata su 120 ± 10 °C mediante un riscaldatore regolabile.

4.3.2 Filtro piano esterno

Questo sistema di ritenuta è impiegato per rilevare basse concentrazioni di polveri in gas di scarico «secchi» nonché saturati o sovrasaturati di acqua.

- Portafiltro
 - Un modello di portafiltro esterno è riprodotto nella figura 9.
- Filtro
 - Per la manipolazione dei filtri piani esterni si applicano gli stessi requisiti e adattamenti descritti nel capitolo 4.2.

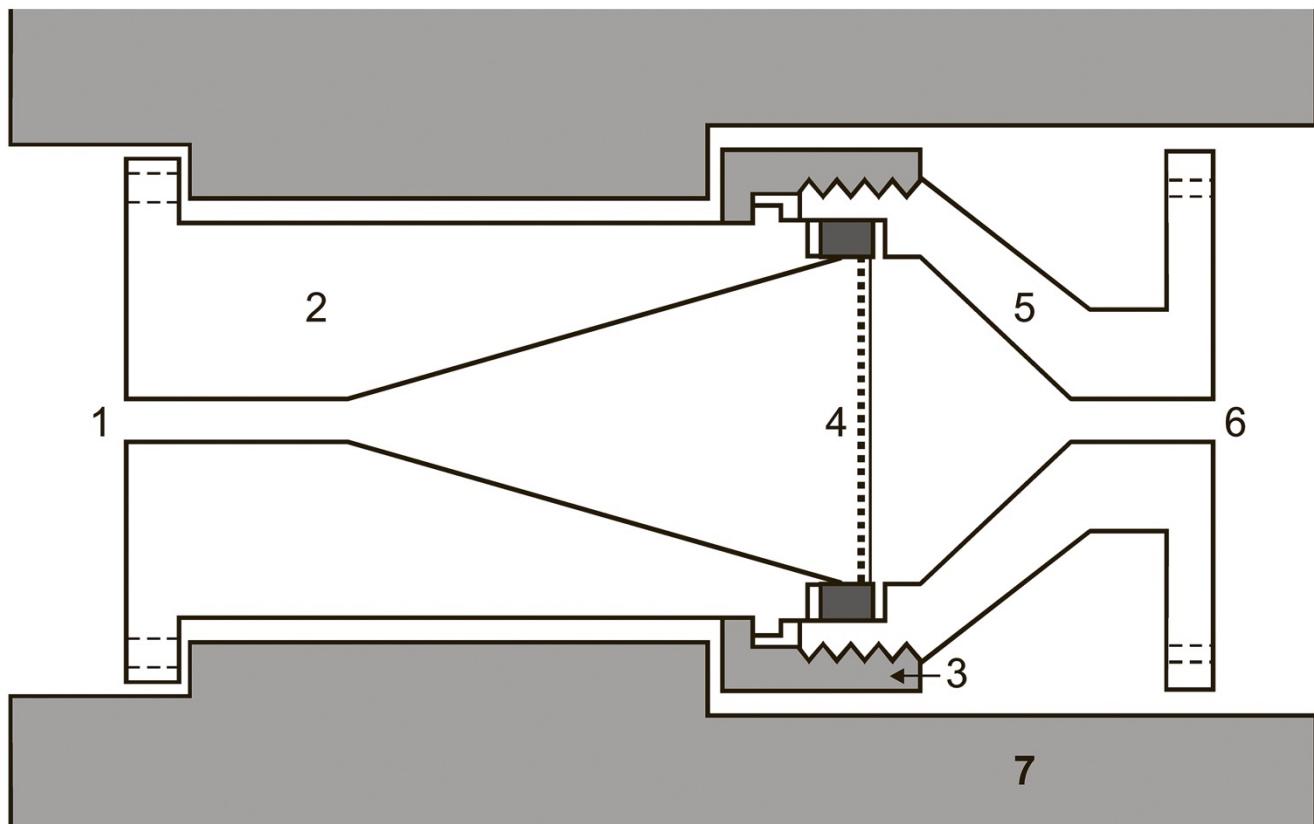
Elementi caratteristici

Gli elementi caratteristici di questo dispositivo di campionamento corrispondono a quelli del metodo di riferimento normalizzato descritti nel capitolo 4.2 per il filtro piano.

Settore di impiego

- Il metodo è adatto sia per gas di scarico «secchi» sia per gas di scarico saturati o sovrasaturati di acqua, con concentrazioni di polveri comprese tra 0,2 e 20 mg/m³ circa.
- Poiché solo una piccola parte del dispositivo di campionamento si trova nel flusso dei gas di scarico, questo metodo è adatto anche per brevi tratti del condotto del gas di scarico.

Fig. 9 Schema di installazione delle parti rilevanti del dispositivo di filtrazione esterno



1 Flangia di collegamento per il tubo di aspirazione; 2 Portafiltro; 3 Dado di raccordo; 4 Filtro piano nel supporto; 5 Alloggiamento terminale; 6 Flangia di collegamento per l'adattatore o il tubo che porta alla pompa e al contatore del gas; 7 Riscaldamento.

4.3.3 Filtro a ditale esterno

- Filtro di misurazione
 - Per il filtro a ditale riempito con fibra di quarzo si applicano gli stessi requisiti e adattamenti descritti nel capitolo 4.2.

Elementi caratteristici

Gli elementi caratteristici di questo dispositivo di campionamento corrispondono a quelli del metodo di riferimento descritti nel capitolo 4.2 per il filtro piano.

Settore di impiego

- Questo metodo può essere impiegato per gas di scarico «secchi» con tenori elevati di polveri fino a 1000 mg/m^3 , i quali non rientrano nel settore di impiego del metodo di riferimento con filtro piano.
- Poiché solo una piccola parte del dispositivo di campionamento si trova nel flusso dei gas di scarico, questo metodo è adatto anche per brevi tratti del condotto del gas di scarico.

Bibliografia

- [10] EN 13284-1; Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni – Parte 1: Metodo manuale gravimetrico (dicembre 2017).
- [11] Düwel U., Dannecker W.; Neuartige *Probenahmeeinrichtung zur Staubkonzentrationsmessung in Reingasen von Grossfeuerungsanlagen zum Zweck der Bestimmung anorganischer und organischer Staubinhaltstoffe*, Staub-Reinhaltung der Luft 43: 227 – 284 (1983).
- [12] EN 1822-1; Filtri per l'aria ad alta efficienza (EPA, HEPA e ULPA) - Parte 1: Classificazione, prove di prestazione, marcatura (maggio 2019).

5 Misurazione di metalli, semimetalli e loro composti

5.1 Informazioni generali

Questo capitolo descrive i metodi di misurazione di metalli, semimetalli e loro composti. I metodi di riferimento sono specificati nelle norme EN 14385 (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Tl e V)^[13] ed EN 13211 (Hg)^[14]. Tutte le principali deviazioni e semplificazioni rispetto al metodo di riferimento ammesse in Svizzera sono esplicitamente menzionate.

Per una determinazione completa delle sostanze emesse, oltre alla frazione trattenuta nel filtro, occorre rilevare anche quella non filtrabile (metalli gassosi e metalli inglobati nel particolato ultrafine).

I metodi di campionamento delle polveri descritti nel capitolo 4 costituiscono la base per la misurazione delle frazioni particellari. Per le frazioni non filtrabili viene utilizzato un sistema di ritenuta costituito da più gorgogliatori collegati in serie.

5.2 Determinazione di metalli, semimetalli e loro composti (senza mercurio)

5.2.1 Campionamento

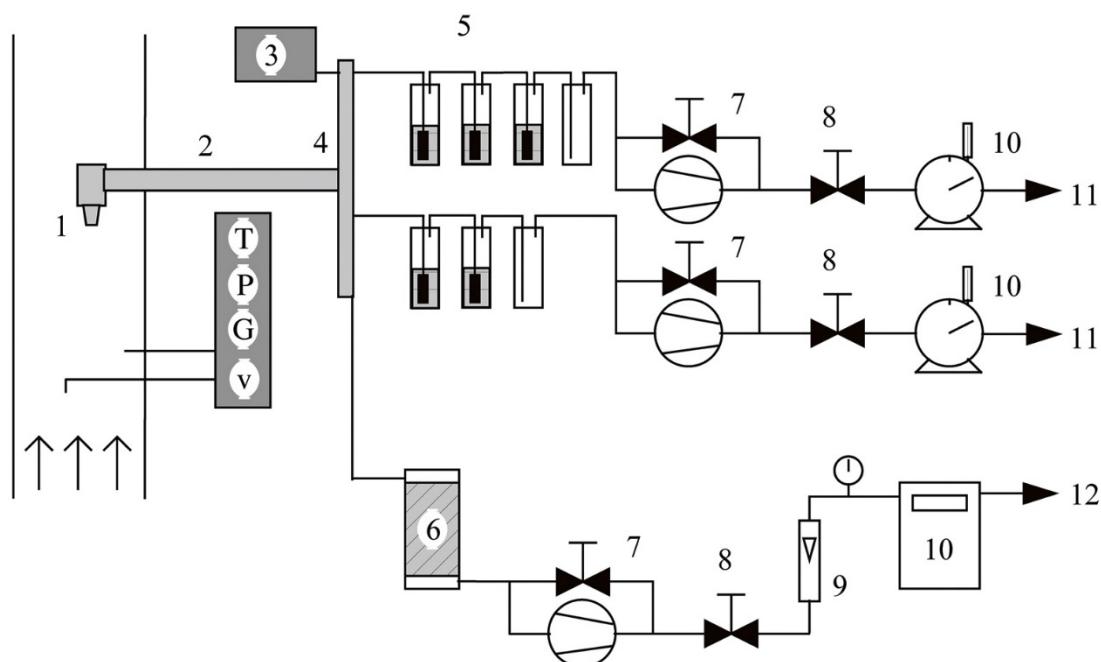
Principio della misurazione

Dal gas di scarico si preleva isocineticamente un flusso volumetrico parziale, separando le particelle solide ivi contenute con i metalli particellari su un filtro di misurazione (cfr. cap. 4). I metalli non filtrabili vengono trattenuti in un sistema di ritenuta a valle. A questo scopo, il flusso volumetrico parziale all'esterno del condotto del gas di scarico (a valle del tubo di aspirazione e del sistema di ritenuta delle particelle solide) viene suddiviso in un flusso volumetrico individuale e in un flusso volumetrico di bypass. Il flusso individuale viene fatto passare attraverso tre (o più) gorgogliatori del gas collegati in serie, riempiti con una soluzione di assorbimento. Entrambi i flussi volumetrici sono determinati con un contatore del gas. Il campionamento del flusso volumetrico individuale deve essere eseguito in misura proporzionale alla velocità di scorrimento del gas nel condotto di scarico.

Aspetti importanti relativi alle apparecchiature e al loro impiego

- Materiale
 - Le parti del dispositivo di campionamento e di ritenuta devono essere realizzate in materiale resistente al calore nonché a bassa interazione, così da evitare contaminazioni (ad es. titanio o vetro).
- Sonda di campionamento, tubo di aspirazione, sistema di ritenuta del particolato e adattatore
 - Con un filtro interno, le temperature del tubo di aspirazione e dell'adattatore devono in genere corrispondere alla temperatura dei gas di scarico. Se le parti dell'apparecchio che trasportano il gas di campionamento (prima dei gorgogliatori) hanno una temperatura inferiore, è possibile che si verifichino delle perdite dovute alla condensa.
 - Il tubo di aspirazione e il filtro esterno devono essere mantenuti almeno 20 K al di sopra della temperatura del gas di scarico o 20 K al di sopra del punto di rugiada dell'acqua, se ciò corrisponde al requisito più elevato.
- Filtro
 - Il materiale del filtro deve avere un valore di bianco inferiore a 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (riferito ai metri cubi ipotizzati per il campione di gas) per ciascuno degli elementi da determinare. In genere, i filtri con leganti organici non soddisfano questo requisito. Il materiale del filtro deve essere adatto all'uso per la massima temperatura prevista.
 - Analogamente a quanto specificato nel capitolo 4, i filtri a ditale devono essere utilizzati solo se non è possibile impiegare filtri piani.
 - Se i filtri vengono utilizzati anche per determinare le polveri totali, devono essere trattati prima e dopo la misurazione secondo quanto indicato nel capitolo 4.

Fig. 10 Schema di installazione del dispositivo di campionamento per metalli, semimetalli e loro composti

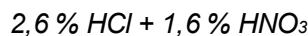


1 Sistema di ritenuta del particolato con sonda di campionamento e gorgo; 2 Tubo di campionamento, riscaldabile in modo controllato; 3 Misurazione della temperatura del flusso parziale e dispositivo di regolazione; 4 Collettore, con isolamento ed eventuale riscaldamento; 5 Sistema di assorbimento con gorgogliatori; 6 Separatore di condensa; 7 Sistema di pompaggio con controllo di bypass; 8 Dispositivo di arresto; 9 Misuratore del flusso volumetrico del gas; 10 Contatore del gas con termometro; 11 Flussi volumetrici individuali; 12 Flusso volumetrico parziale (bypass); T misurazione della temperatura; P misurazione della pressione; G analisi dei gas; v misurazione della velocità.

- Pulizia del sistema di campionamento
 - Prima di ogni serie di misurazioni, tutte le parti che trasportano gas devono essere lavate con soluzione detergente per un'ora a temperatura ambiente; successivamente, vanno riscaldate a circa 60 °C e lavate per altri dieci minuti. La soluzione detergente è composta da 15 volumi di acido nitrico (ca. 65 % in peso) e 85 volumi di acqua. Prima dell'asciugatura (con aria filtrata), occorre risciacquare con acqua fino alla completa eliminazione dell'acido, per poi conservare le parti a prova di polvere.
 - Dopo la misurazione, il sistema di campionamento deve essere pulito attenendosi alle stesse istruzioni. Le soluzioni detergenti vengono analizzate, tenendo conto, in fase di interpretazione, delle frazioni ivi contenute. Per la determinazione di particelle solide, è possibile eseguire prima un'estrazione con acetone per rilevare i depositi nel sistema di ritenuta e nel tubo di campionamento. Nel residuo seccodella soluzione di risciacquo dell'acetone viene determinato anche il tenore di metalli.
- Sistema di assorbimento
 - È possibile mettere in esercizio in parallelo più linee di assorbimento. Ogni linea di assorbimento è solitamente composta da almeno tre gorgogliatori in vetro sinterizzato collegati in serie (settò poroso tipo D00; capacità 250 ml; riempiti con ca. 40 ml di soluzione di assorbimento), che all'occorrenza possono essere raffreddati. Per determinare i metalli summenzionati, si possono utilizzare due soluzioni di assorbimento con le seguenti concentrazioni:

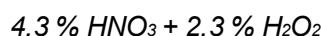
Soluzione A

Miscelare 3 volumi di acido cloridrico (ca. 35 % in peso) e 1 volume di acido nitrico (ca. 65 % in peso). 1 volume di questa miscela viene diluito con 9 volumi di acqua.



Soluzione B

Miscelare 1 volume di acido nitrico (ca. 65 % in peso) e 1 volume di soluzione di perossido di idrogeno (ca. 35 % in peso). 1 volume di questa miscela viene diluito con 13 volumi di acqua.



Prima della misurazione, i gorgogliatori vengono trattati con una soluzione detergente a circa 60 °C per circa 24 ore. Durante il campionamento, è necessario evitare che le soluzioni assorbenti si mescolino tra loro in modo incontrollato a seguito di un traboccamiento da un gorgogliatore all'altro.

Dopo il campionamento le soluzioni vengono portate direttamente in laboratorio senza travaso o trasferite quantitativamente in contenitori da trasporto in vetro o polietilene in un luogo privo di polvere.

- Prova di tenuta
 - È necessario verificare la tenuta stagna del dispositivo di campionamento completo, con filtro inserito e gorgogliatori riempiti, alla massima depressione di esercizio. A questo scopo, il flusso volumetrico individuale e il flusso volumetrico di bypass vengono verificati separatamente. Il flusso volumetrico dell'infiltrazione d'aria deve essere inferiore al 2 % del flusso volumetrico da convogliare nella misurazione successiva^[15].

-
- Campionamento
 - Il dispositivo di campionamento deve essere utilizzato secondo le istruzioni riportate nel capitolo 4, facendo in modo che la somma di tutti i flussi volumetrici risulti in un campionamento isocinetico.
 - I flussi volumetrici massimi sono pari a: flusso volumetrico di bypass: 4 m³/h; flusso volumetrico individuale: 0,2 m³/h.
 - Determinazione del valore di bianco
 - Per ogni misurazione, è necessario eseguire una determinazione del valore di bianco con il sistema di campionamento completo. Come per il campionamento vero e proprio, occorre inserire il filtro di misurazione, versare le soluzioni di assorbimento nei gorgogliatori e verificare la tenuta stagna del sistema. Senza far passare il gas attraverso il dispositivo di campionamento, le fasi di estrazione vengono nuovamente alternate, per poi essere trattate e analizzate allo stesso modo dei campioni veri e propri.

Settore di impiego

- Il metodo è adatto ai seguenti metalli: antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, manganese, nichel, piombo, rame, selenio, tallio, vanadio e zinco.
- Per palladio, platino, rodio, stagno e tellurio non esistono attualmente metodi di misurazione convalidati.

Elementi caratteristici dei metodi di riferimento

Le informazioni sugli elementi caratteristici del metodo, quali limite di quantificazione e incertezza di misura, sono contenute in ^[13].

Integrazioni e deviazioni riguardanti il metodo di riferimento

- Grado di captazione
 - Per ogni misurazione è necessario verificare il grado di captazione del sistema di assorbimento. A tale scopo si analizza separatamente il tenore di metalli nell'ultimo gorgogliatore. La frazione non deve superare il 10% della concentrazione totale (massa filtrata e massa assorbita).
- Pulizia
 - È possibile procedere a una pulizia semplificata a temperatura ambiente, ad esempio dei gorgogliatori, a condizione che i valori di bianco siano sufficientemente bassi da escludere qualsiasi influenza negativa sulle misurazioni.

5.2.2 Trattamento e analisi dei campioni

Nell'analisi dei campioni di emissioni, non si possono escludere influenze della matrice. Le soluzioni di calibrazione dovrebbero quindi essere preparate con materiale di riferimento certificato che abbia la stessa matrice dei campioni. Informazioni dettagliate sono contenute in ^[13]. In mancanza di ciò, si applica il metodo delle aggiunte standard.

Metalli legati alle particelle solide

Dopo la determinazione gravimetrica delle particelle solide, il relativo filtro viene estratto in una soluzione di acido nitrico (ca. 65 % in peso) e acido fluoridrico (ca. 40 % in peso); ciò può avvenire in un sistema aperto oppure sotto pressione. A seconda della concentrazione, l'analisi viene eseguita con spettroscopia di assorbimento

atomico mediante fiamma o fornetto di grafite (AAS), con spettroscopia di emissione atomica (OES) o con spettrometria di massa ICP (ICP-MS).

La norma EN 14385 definisce i requisiti di base per l'analisi, ma non descrive i metodi dettagliati. I metodi analitici idonei si trovano nella direttiva VDI 2268 foglio 1-4^{[16]-[19]}.

Frazione non filtrabile dei metalli

In generale, a seguito di un riempimento o di una concentrazione predefiniti, i campioni possono essere direttamente analizzati. La presenza di eventuali residui indica una separazione errata del particolato.

Integrazioni e deviazioni riguardanti il metodo di riferimento

In alternativa alla digestione chimica a umido, la fibra filtrante utilizzata può essere macinata ad esempio in un mulino a vibrazione con set in carburo di tungsteno o in un mulino a dischi vibranti, dopodiché è possibile analizzare i metalli mediante spettrometria a raggi X (eccetto il mercurio). Per il mercurio, utilizzando parte della fibra filtrante macinata, si esegue un'estrazione con acido nitrico (ca. il 33 % in peso), seguita da una spettroscopia di assorbimento atomico (AAS) a vapore freddo (cfr. cap. 5.3).

Per il cadmio, lo zinco e il piombo presenti nel gas pulito proveniente da impianti d'incenerimento dei rifiuti urbani, è possibile preparare il campione secondo la procedura non convalidata descritta qui di seguito:

- filtro piano
 - estrazione in 65 % HNO₃, suprapur, almeno due ore in trattamento
- fibra di quarzo filtrante
 - digestione a microonde in 90 % HNO₃

5.3 Determinazione del mercurio

5.3.1 Campionamento del mercurio

Principio della misurazione

In linea di principio, il campionamento del mercurio avviene come per gli altri metalli (cap. 5.2). Il metodo di riferimento è descritto nella norma EN 13211^[14].

Aspetti importanti relativi alle apparecchiature e al loro impiego

- Sistema di ritenuta del particolato
 - A causa della volatilità del mercurio, per questo elemento la digestione deve essere particolarmente delicata. Ciò significa che per la misurazione del mercurio particolare può essere necessario estrarre un apposito campione di particelle solide.
- Sistema di assorbimento
 - L'assorbimento avviene in almeno 2 gorgogliatori in vetro sinterizzato (settò poroso tipo D00; capacità 250 ml; riempiti con ca. 40 ml di soluzione di assorbimento), riempiti con una soluzione di KMnO₄ al 2 % in H₂SO₄ al 10 %.

-
- Il sistema di assorbimento viene sigillato dopo il campionamento e convogliato alla determinazione analitica senza travaso.
 - Portata del gas di campionamento
 - I flussi volumetrici massimi sono pari a: flusso volumetrico di bypass: $\leq 4 \text{ m}^3/\text{h}$; flusso volumetrico individuale: $\leq 0,2 \text{ m}^3/\text{h}$

Settore di impiego

- Il metodo è adatto per misurare emissioni nell'intervallo di concentrazione $> 5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$, indicato come valore totale della concentrazione di frazione filtrata e frazione assorbita.
- L'esperienza pratica è disponibile per i seguenti impianti:
 - impianti per metalli non ferrosi
 - impianti di incenerimento dei rifiuti
 - caldaie
 - fusione del vetro

Limitazioni

- I composti organici o SO_2 possono determinare assorbimenti non specifici.

Elementi caratteristici del metodo di riferimento

Le informazioni sugli elementi caratteristici del metodo, quali il limite di quantificazione e l'incertezza di misura, sono contenute in [14].

Integrazioni e deviazioni riguardanti il metodo di riferimento

- Grado di captazione
 - Per ogni misurazione è necessario verificare il grado di captazione del sistema di assorbimento. A tale scopo si analizza separatamente il tenore di mercurio nell'ultimo gorgogliatore. La frazione non deve superare il 10 % della concentrazione totale (massa filtrata e massa assorbita).
- Nota
 - Nel caso di una forte riduzione dei gas di scarico, la decolorazione della soluzione di permanganato può manifestarsi già durante il campionamento. È opportuno evitare che questo accada aggiungendo KMnO_4 , poiché le soluzioni decolorate non trattengono più quantitativamente il mercurio.

Tab. 7 Elementi caratteristici

Gli elementi caratteristici indicati si riferiscono a strutture di accesso ideali e a una misurazione eseguita senza errori.

Limite di quantificazione	Nel gasdi scarico di un impianto d'incenerimento dei rifiuti urbani con un flusso volumetrico parziale di $1 \text{ m}^3/\text{h}$ e flussi volumetrici individuali di $0,09 \text{ m}^3/\text{h}$ Mercurio $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
Incertezza di misura	Nelle stesse condizioni è stata determinata l'incertezza di misura (incertezza di misura relativa, certezza al 95 %)	
	Mercurio legato a particolato e non filtrabile	Incertezza di misura
	< $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
	> $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$	25 %

5.3.2 Trattamento e analisi dei campioni di mercurio

- Mercurio legato a particelle solide
 - Il materiale filtrante caricato viene estratto con acido nitrico diluito (33 % in peso) a ca. 130 °C per 30 minuti durante il riflusso. L'analisi è eseguita con spettroscopia di assorbimento atomico a vapore freddo.
- Mercurio non filtrabile
 - Le soluzioni di permanganato vengono analizzate dopo la riduzione (decolorazione), ad esempio con una soluzione di solfato di idrossilammonio (10 % in peso) mediante AAS a vapore freddo.
- Integrazioni e deviazioni riguardanti il metodo di riferimento
 - Se il campione viene omogeneizzato (macinato), in un campione di polveri, è possibile determinare anche il mercurio, oltre ai metalli e ai semimetalli (cfr. cap. 5.2). Una parte della fibra filtrante macinata viene estratta con acido nitrico e successivamente determinata con un metodo adeguato, ad esempio la spettroscopia di assorbimento atomico a vapore freddo (AAS).

Bibliografia

- [13] EN 14385; Emissioni da sorgente fissa – Determinazione dell'emissione totale di As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V (gennaio 2007).
- [14] EN 13211; Emissioni da sorgente fissa – Metodo manuale per la determinazione della concentrazione di mercurio totale (febbraio 2003).
- [15] EN 13284-1; Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Parte 1: Metodo manuale gravimetrico (dicembre 2017).
- [16] Direttiva VDI 2268 foglio 1; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung der Elemente Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn in emittierten Stäuben mittels atomspektrometrischer Methoden (1987, confermata nel 2008).
- [17] Direttiva VDI 2268 foglio 2; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung der Elemente Arsen, Antimon und Selen in emittierten Stäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie nach Abtrennung der flüchtigen Hydride (1990, confermata nel 2007).
- [18] Direttiva VDI 2268 foglio 3; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung des Thalliums in emittierten Stäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie (1988, confermata nel 2009).
- [19] Direttiva VDI 2268 foglio 4; Stoffbestimmung an Partikeln, Bestimmung der Elemente Arsen, Antimon und Selen in emittierten Stäuben mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (1990, confermata nel 2007).

6 Misurazione di inquinanti inorganici gassosi

6.1 Informazioni generali e definizioni

In generale, per misurare le emissioni con metodi estrattivi, si utilizzano apparecchi di misurazione mobili.

Metodi di misurazione online

Un flusso volumetrico parziale viene fatto passare attraverso una cella di misura. Il componente da misurare viene analizzato in continuo mediante un principio di misura fisico, con visualizzazione anch'essa continua del valore misurato.

Metodi offline, ossia con campionamento e analisi separati

- Metodo basato sull'arricchimento:
 - gorgogliatori (estrazione in fase liquida) o tubi di adsorbimento (estrazione in fase solida)
 - campionamento integrale, ad esempio con pipette, sacche o taniche.

Una misurazione continua per un periodo di tempo prolungato è possibile solo con i metodi di misurazione online. Nei metodi di misurazione delle emissioni basati sull'arricchimento, il campionamento è continuo, anche se la misurazione viene interrotta quando si cambia il campione.

La misurazione di metalli, semimetalli e loro composti, in particolare del mercurio, è descritta nel capitolo 5.

6.2 Trattamento del gas campione

6.2.1 Informazioni generali

I metodi di misurazione online sono utilizzati esclusivamente per determinare componenti gassosi. Nel caso di sostanze inorganiche sotto forma di gas, si può spesso presumere che queste siano distribuite in modo sufficientemente omogeneo sulla sezione di misurazione. Se la distribuzione è omogenea, i gas possono essere prelevati in un punto fisso situato approssimativamente al centro della sezione di misurazione. Se la condizione di distribuzione omogenea degli inquinanti non è soddisfatta, il gas di campionamento viene prelevato in diversi punti del piano di misurazione (misurazione a griglia; cfr. cap. 2).

Nella maggior parte dei casi, questo gas deve essere trattato per evitare di contaminare con polvere o acqua di condensa la cella di misurazione^[20]. La depolverazione avviene tramite filtri, che devono essere riscaldati qualora si preveda la formazione di condensa.

Per evitare una formazione indesiderata di condensa nei tubi di collegamento e negli apparecchi di misurazione, si può ricorrere a tre soluzioni:

-
- rimozione dell'acqua mediante un adeguato trattamento del gas
 - riscaldamento dell'intero percorso del gas
 - diluizione dei gas di scarico

6.2.2 Filtrazione del gas di campionamento

La filtrazione è generalmente utilizzata nella misurazione di componenti gassosi per proteggere gli apparecchi di misurazione. Tuttavia, la filtrazione deve essere eseguita in modo che la concentrazione del componente da misurare non venga influenzata. Questo vale anche per il metodo basato sull'arricchimento. Se frazioni significative del componente da misurare sono legate alle particelle solide, anche queste devono essere prese in considerazione. La procedura richiede una misurazione a griglia e un campionamento isocinetico, come descritto nei capitoli 2 e 4.

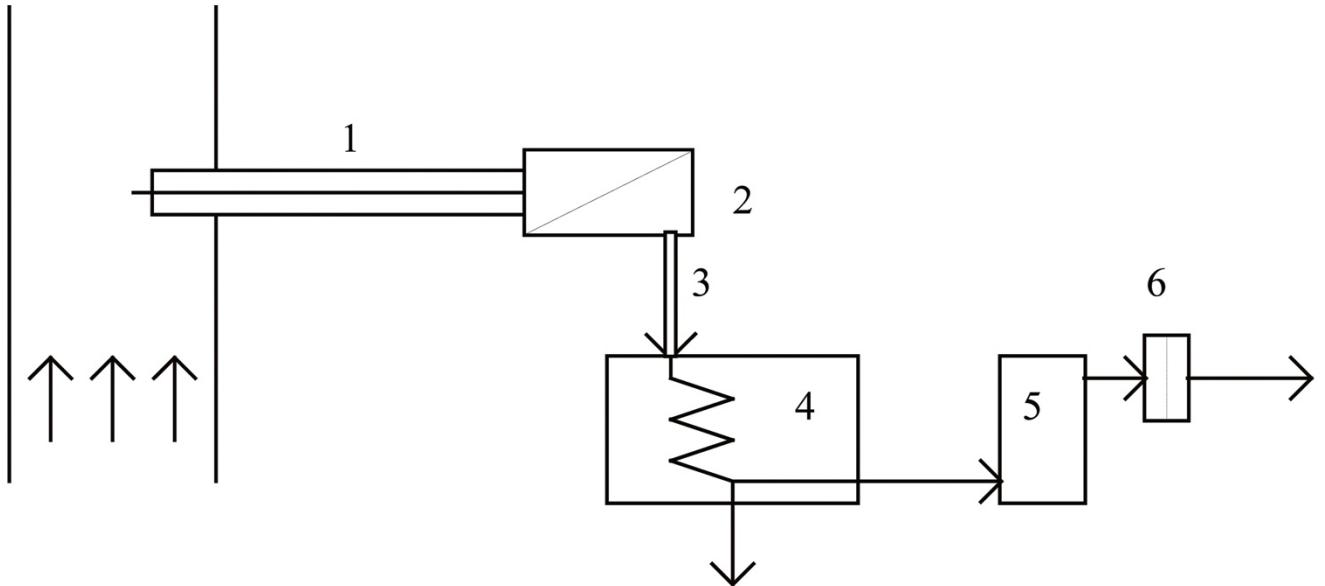
Oltre ai filtri interni, che funzionano alla temperatura del gas di scarico, si possono utilizzare anche filtri esterni, nel qual caso la temperatura del filtro è generalmente di $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Per alcuni componenti (ad es. carbonio organico, NH_3), la filtrazione deve essere eseguita a temperature più elevate per garantire che i componenti da misurare siano completamente in fase gassosa. In questi casi particolari, occorre prestare attenzione al fatto che tutti i collegamenti e le parti di apparecchio che vengono a contatto con il gas di campionamento siano riscaldati almeno fino alla temperatura del filtro.

6.2.3 Evitare la condensazione indesiderata di acqua

Rimozione dell'acqua per condensazione

Nel raffreddatore del gas di misura, l'acqua viene rimossa dal flusso di gas per condensazione. Questo trattamento è adatto solo per gas non reattivi come O_2 , CO e NO . Nella maggior parte degli impianti, il CO_2 può anche essere trattato come gas «non reattivo». In generale, il tubo di collegamento dal condotto del gas di scarico all'apparecchio di misurazione deve essere il più corto possibile.

Solo se la temperatura del raffreddatore è sufficientemente bassa, l'umidità residua che ne deriva può essere trascurata nell'interpretazione, altrimenti la percentuale di acqua nel gas di campionamento deve essere presa in considerazione.

Fig. 11 Esempio di trattamento per gas non reattivi

1 Tubo di campionamento riscaldato (120 °C); 2 Filtro riscaldato (120 °C); 3 Tubo per il gas di campionamento in PTFE; 4 Raffreddatore; 5 Ev. unità di essiccazione; 6 Ev. filtro per polveri fini.

Rimozione dell'acqua per permeazione (essiccazione per permeazione)

Un fascio di capillari a parete sottile, realizzati in materiale semipermeabile, viene lavato esternamente in controcorrente con un gas a bassa pressione parziale di vapore acqueo (ad es. aria secca in depressione). Il gradiente nella pressione parziale del vapore acqueo è la forza motrice che diffonde l'acqua dal flusso del gas di campionamento nell'aria di lavaggio. Per evitare la formazione di condensa nella prima parte, il flusso deve essere riscaldato. Determinante per la qualità del trattamento dei gas è il fatto che nessuno dei componenti misurati possa passare attraverso la membrana, depositarvisi o esserne modificato. Inoltre, i materiali utilizzati nei gas di scarico presenti devono essere sufficientemente resistenti. Quando si esegue la calibrazione degli apparecchi di misurazione, occorre includervi anche l'essiccatore a permeazione.

Nell'essiccatore, soltanto il tenore di acqua viene ridotto in misura tale che da non scendere mai sotto il punto di rugiada dell'acqua. Tuttavia, altri componenti contenuti nei gas di scarico possono condensarsi durante il raffreddamento e contaminare sia l'essiccatore a permeazione che le apparecchiature a valle. Si raccomanda pertanto di applicare un filtro protettivo all'ingresso dell'analizzatore.

Utilizzo di apparecchi di misurazione riscaldati

Con apparecchi di misurazione progettati per mantenere costantemente la temperatura del gas di campionamento al di sopra del punto di rugiada dell'acqua, è possibile effettuare anche una misurazione diretta nei gas di scarico umidi. Se necessario, dopo il prelievo del flusso volumetrico parziale, la depolverazione avviene con un filtro riscaldato. Il gas di campionamento viene condotto all'apparecchio di misurazione attraverso un apposito tubo riscaldato. Eventuali problemi possono verificarsi a causa della condensa locale in corrispondenza dei punti freddi. A questo proposito, occorre prestare particolare attenzione ai raccordi tra le varie unità del sistema, come tubi, filtri e apparecchi di misurazione.

Esempi di gas inorganici che possono essere misurati con apparecchi riscaldati:

- NO_x mediante chemiluminescenza
- H_2O con la tecnologia del punto di rugiada a specchio raffreddato

Con questo metodo si deve tenere conto del fatto che si misura la concentrazione di un gas di scarico umido. Inoltre, bisogna conoscere la percentuale di acqua, così da poterla considerare in fase di interpretazione. In caso di elevato tenore di acqua, occorre verificare attentamente che la misurazione non venga compromessa da interferenze, poiché in generale si impiegano gas di calibrazione secchi.

6.3 Metodi di misurazione online

6.3.1 Panoramica

In linea di principio, con questi metodi si possono misurare molte sostanze gassose grazie alle loro proprietà fisico-chimiche. La panoramica che segue contiene degli esempi e si limita alle sostanze per le quali si usano frequentemente metodi di misurazione online.

Tab. 8 Metodi di misurazione online

Grandezza di misura	Principio di misurazione / metodo di misurazione
O_2	Paramagnetismo
CO_2	Spettrometria NDIR
CO	Spettrometria NDIR
NO	Chemiluminescenza, spettrometria NDIR
NO_2, NO_x	Convertitore, cioè riduzione in NO con successiva misurazione di NO
H_2O	Tecnologia del punto di rugiada a specchio raffreddato, psicrometro a getto d'impatto

Di seguito vengono trattati solo gli aspetti generalmente validi per i diversi principi di misurazione, omettendo i problemi specifici delle varie apparecchiature. Le apparecchiature devono essere utilizzate conformemente alle istruzioni e alle disposizioni del fabbricante.

6.3.2 Calibrazione presso la postazione di misurazione

Almeno prima dell'inizio delle misurazioni e dopo il loro completamento, gli apparecchi di misurazione devono essere calibrati, ad esempio con appositi gas di prova. Per misurazioni di durata prolungata, la calibrazione avviene generalmente tre volte al giorno o più spesso, se necessario. La calibrazione deve essere adattata all'obiettivo di misurazione, in particolare al parametro di valutazione rilevante (valore limite). Precedentemente alla prima calibrazione, occorre verificare la tenuta stagna lungo il percorso dei gas. Il gas di calibrazione deve essere introdotto senza pressione (ad es. flussimetro o valvola di sovraccarico isolata dai liquidi) e deve circolare lungo l'intero percorso del gas di campionamento (filtro riscaldato, tubo riscaldato, trattamento del gas di misura).

In generale, prima si regola il punto zero dell'apparecchio con gas di azzeramento (ad es. azoto), oppure lo si registra per la successiva correzione di calcolo. Successivamente si inserisce il gas di prova e si imposta la

pendenza della funzione di calibrazione, oppure la si registra per la successiva correzione di calcolo. Con alcune apparecchiature può essere necessario controllare il punto zero ancora una volta.

Se si tratta di una calibrazione successiva a una misurazione, l'analizzatore **non** viene regolato durante tale operazione bensì si registrano i valori visualizzati. In questo modo si possono stabilire le eventuali derive. Occorre prestare particolare attenzione alla deriva dello zero, dal momento che non tutte le apparecchiature visualizzano valori negativi o generano segnali di uscita negativi.

La calibrazione avviene sulla stessa scala utilizzata per la misurazione, a seconda dell'obiettivo di misurazione. Le registrazioni delle calibrazioni fanno parte dei dati di misurazione e come questi devono essere archiviate.

Criteri per le calibrazioni in situ

Nella struttura di accesso, per poter decidere in modo rapido e sicuro in che misura la deviazione di un analizzatore altera la qualità dell'intera misurazione, è utile definire i criteri relativi alle derive massime ammissibili. Tali criteri determinano se una deviazione possa essere successivamente corretta mediante calcolo o se i risultati, a ritroso fino all'ultima calibrazione esatta, debbano essere scartati.

6.3.3 Concentrazione di ossigeno

Tab. 9 Paramagnetismo

Principio di misurazione	La misurazione continua dell'ossigeno (O_2) si basa sul principio della sua elevata suscettibilità magnetica. Ad esempio, si può utilizzare un corpo riempito di azoto che si trova in un campo magnetico disomogeneo. Questo corpo viene più o meno dislocato dal campo magnetico a seconda della concentrazione di ossigeno del gas di campionamento e dallo spostamento deriva il segnale di misura ^[21] .
Trattamento del gas di misura	In termini di trattamento del gas di misura, l'ossigeno rientra tra i gas «non reattivi» e può essere trattato come descritto nel capitolo 6.2.
Calibrazione	<ul style="list-style-type: none"> • Gas di azzeramento: ad es. azoto • Gas di prova: ossigeno atmosferico o gas di prova contenente ossigeno
Elementi caratteristici comuni	<ul style="list-style-type: none"> • Intervallo di misurazione: da 0 a 100 % vol • Incertezza di misura: almeno 0,2% vol o tra ± 2 e ± 15 % (relativa), a seconda della concentrazione del gas di campionamento

6.3.4 Concentrazione di acqua

Il metodo di riferimento (condensazione e assorbimento) è descritto nel capitolo 6.4.2. Nei casi in cui la registrazione in continuo è utile, si possono utilizzare i metodi riportati qui di seguito.

Tab. 10 Punto di rugiada a specchio raffreddato

Principio di misurazione	Sul punto di rugiada a specchio raffreddato impostato con termostato avviene una condensazione controllata. La pressione parziale dell'acqua viene deviata dal punto di rugiada. Partendo da questo e dalla pressione assoluta nel condotto del gas di scarico, si calcola il tenore di acqua nel gas.		
Calibrazione	Nella struttura di accesso è possibile solo un controllo di funzionamento (formazione di ghiaccio / fusione a 0 °C)		
Trattamento del gas di misura	Quando si determina la concentrazione di acqua, solo le particelle solide vengono rimosse dal gas di campionamento. L'intero percorso del gas di campionamento fino alla cella di misura deve essere accuratamente riscaldato, in modo che l'acqua non condensi.		
Elementi caratteristici comuni per la misurazione del punto di rugiada con la tecnologia a specchio raffreddato	Intervallo di misurazione	punto di rugiada da ca. – 20 a 100 °C (in condizioni normali, corrisponde a ca. 0,1 – 100 % vol)	
	Incetezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • punto di rugiada < 40 °C ± 5% (relativa) • punto di rugiada > 40 °C ± 2,0 °C 	
Importante per la misurazione del tenore di acqua		<ul style="list-style-type: none"> • Evitare punti freddi lungo l'intero percorso del gas di campionamento fino al collegamento dell'apparecchio incluso. • Superficie dello specchio pulita. 	

Non si dovrebbe ricorrere esclusivamente a questo metodo di misurazione per determinare il tenore di acqua, poiché le sostanze condensabili (diverse dall'acqua) presenti nel gas di scarico possono causare interferenze. Si raccomanda quindi di determinare in parallelo il tenore di acqua con un metodo volumetrico o gravimetrico (cfr. cap. 6.4.2).

Tab. 11 Psicrometro

Principio di misurazione	Il flusso del gas di campionamento viene diretto verso un piccolo recipiente riempito con acqua, misurando con precisione la temperatura di tale recipiente. A seconda della concentrazione di acqua nel gas di campionamento, l'acqua evapora dal recipiente, sottraendogli calore. Partendo dalla temperatura del gas di campionamento e dalla temperatura del bagno, si ricava il grado di umidità del gas di campionamento.		
Calibrazione	Non è possibile effettuare una calibrazione nella struttura di accesso. Si raccomanda quindi di determinare in parallelo il tenore di acqua con un metodo volumetrico o gravimetrico (cfr. cap. 6.4.2).		
Trattamento del gas di misura	Quando si determina la concentrazione di acqua, solo le particelle solide vengono rimosse dal gas di campionamento. L'intero percorso del gas di campionamento fino alla cella di misura deve essere accuratamente riscaldato, in modo che l'acqua non condensi. Tuttavia, con alcune apparecchiature, la temperatura del gas di campionamento non deve essere troppo elevata all'ingresso della cella di misura.		
Elementi caratteristici comuni per la misurazione del punto di rugiada con psicrometro	Intervallo di misurazione	punto di rugiada da ca. 10 a 100 °C (in condizioni normali, corrisponde a ca. 1 – 100 % vol)	
	Incetezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • punto di rugiada < 40 °C ± 2 °C (assoluta) • punto di rugiada > 40 °C ± 5% (relativa) 	

6.3.5 Concentrazione di diossido di carbonio

Tab. 12 Spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR)

Princípio di misurazione	Questo metodo di misurazione utilizza l'assorbimento della radiazione infrarossa tramite CO_2 , per cui non avviene alcuna decomposizione spettrale (non dispersiva). Si confronta l'assorbimento che avviene in una cuvetta di riferimento con quello di una cuvetta riempita di gas di campionamento ^[22] .
Calibrazione	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Gas di azzeramento</i>: ad es. azoto • <i>Gas di prova</i>: secondo l'obiettivo di misurazione
Trattamento del gas di misura	<p>Ai fini del trattamento del gas di misura, per la maggior parte degli impianti, anche il diossido di carbonio (CO_2) rientra tra i gas «non reattivi». Sebbene sia solubile in acqua, in presenza di concentrazioni relativamente elevate, solo quantità trascurabili di diossido di carbonio si perdono nella condensa «acida». Pertanto, il gas di campionamento può essere generalmente trattato secondo quanto indicato nel cap. 6.2. Se si verificano perdite significative, è necessario optare per un altro sistema di trattamento del gas di misura.</p> <p>Nota: il gel di silice adsorbe una certa quantità di diossido di carbonio e può portare a risultati inferiori.</p>
Elementi caratteristici comuni per la misurazione di CO_2	<p>Intervallo di misurazione</p> <p>da 0 a 20 % vol</p> <p>Incetezza di misura</p> <p>almeno 0,2% vol o in base alla concentrazione presente $\pm 10\%$ (relativa)</p>

6.3.6 Concentrazione di monossido di carbonio

Tab. 13 Spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR)

Princípio di misurazione	Il princípio di misurazione è descritto nel capitolo 6.3.5 con l'esempio del CO_2 . Il metodo NDIR è il metodo di riferimento europeo per il CO ^[23] .
Interferenze	<p>A causa della concentrazione generalmente molto più elevata di CO_2 nel gas di scarico dei processi di combustione, possono verificarsi interferenze che, a seconda dell'apparecchio, si compensano automaticamente o devono essere corrette mediante calcolo.</p> <p>Il protossido di azoto assorbe la radiazione IR nelle stesse gamme spettrali del monossido di carbonio, il che può causare interferenze negli strumenti NDIR. In alcuni impianti, come gli impianti di incenerimento dei fanghi di depurazione o gli impianti di denitrificazione SNCR che utilizzano l'urea come agente riducente, il protossido di azoto può manifestarsi in concentrazioni significative. Se si verificano o si prevedono interferenze, è necessario misurare la concentrazione di protossido di azoto e correggere la sua influenza sul segnale di misura.</p>
Calibrazione	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Gas di azzeramento</i>: ad es. azoto • <i>Gas di prova</i>: secondo l'obiettivo di misurazione
Trattamento del gas di misura	In termini di trattamento del gas di misura, il monossido di carbonio (CO) rientra tra i gas «non reattivi» e può essere trattato come descritto nel capitolo 6.2.
Elementi caratteristici comuni per la misurazione di CO	<p>Intervalli di misurazione</p> <p>da 0 – 100 ppm a 0 – 10 000 ppm</p> <p>Limite di quantificazione</p> <p>5 mg/m³</p> <p>Incetezza di misura</p> <ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni $< 50 \text{ mg/m}^3 \pm 5 \text{ mg/m}^3$ • concentrazioni $> 50 \text{ mg/m}^3 \pm 10\%$ (relativa)

6.3.7 Concentrazione di monossido di azoto

Tab. 14 Chemiluminescenza

Principio di misurazione	NO reagisce con O ₃ formando NO ₂ , in cui una parte delle nuove molecole di NO ₂ raggiunge uno stato di eccitazione. Le molecole eccitate ritornano allo stato fondamentale, emettendo una radiazione luminosa. Misurando l'intensità di questa radiazione, si può determinare la concentrazione di NO. Il metodo a chemiluminescenza è il metodo di riferimento europeo per gli ossidi di azoto ^[25] .						
Calibrazione	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Gas di azzeramento</i>: ad es. azoto • <i>Gas di prova</i>: secondo l'obiettivo di misurazione 						
Trattamento del gas di misura	In termini di trattamento del gas di misura, il monossido di azoto (NO) rientra tra i gas «non reattivi» e può essere trattato come descritto nel capitolo 6.2. L'efficienza radiante della luminescenza dipende dalla composizione del gas di campionamento. In particolare, elevate concentrazioni di acqua, diossido di carbonio ed eventualmente di altri componenti determinano il cosiddetto <i>quenching</i> (smorzamento) in alcune apparecchiature, con conseguenti risultati inferiori. Queste interferenze devono essere prese in considerazione nelle misurazioni.						
Elementi caratteristici comuni per la misurazione di NO	<table border="1"> <tr> <td>Intervalli di misurazione</td> <td>da 0 – 10 ppm a 0 – 10 000 ppm</td> </tr> <tr> <td>Limite di quantificazione</td> <td>2 mg/m³ (indicato come NO₂)</td> </tr> <tr> <td>Incetezza di misura</td> <td> <ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni < 20 mg/m³ ± 2 mg/m³ (indicate come NO₂) • concentrazioni > 20 mg/m³ ± 10 % (relativa) </td> </tr> </table>	Intervalli di misurazione	da 0 – 10 ppm a 0 – 10 000 ppm	Limite di quantificazione	2 mg/m ³ (indicato come NO ₂)	Incetezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni < 20 mg/m³ ± 2 mg/m³ (indicate come NO₂) • concentrazioni > 20 mg/m³ ± 10 % (relativa)
Intervalli di misurazione	da 0 – 10 ppm a 0 – 10 000 ppm						
Limite di quantificazione	2 mg/m ³ (indicato come NO ₂)						
Incetezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni < 20 mg/m³ ± 2 mg/m³ (indicate come NO₂) • concentrazioni > 20 mg/m³ ± 10 % (relativa) 						

Tab. 15 Spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR)

Gli analizzatori sono sensibili anzitutto alle interferenze dell'acqua, poiché l'acqua assorbe anche le radiazioni in questo campo di lunghezza d'onda. Occorre utilizzare soltanto analizzatori la cui equivalenza con il metodo di riferimento sia stata dimostrata.

Principio di misurazione	Il principio di misurazione è descritto nel capitolo 6.3.5 con l'esempio del CO ₂ .						
Calibrazione	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Gas di azzeramento</i>: ad es. azoto • <i>Gas di prova</i>: secondo l'obiettivo di misurazione 						
Trattamento del gas di misura	cfr. sopra, trattamento del gas di misura nel paragrafo dedicato alla chemiluminescenza						
Elementi caratteristici comuni per la misurazione di NO	<table border="1"> <tr> <td>Intervalli di misurazione</td> <td>da 0 – 100 ppm a 0 – 10 000 ppm</td> </tr> <tr> <td>Limite di quantificazione</td> <td>5 mg/m³ (indicato come NO₂)</td> </tr> <tr> <td>Incetezza di misura</td> <td> <ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni < 50 mg/m³ ± 5 mg/m³ (indicate come NO₂) • concentrazioni > 50 mg/m³ ± 10 % (relativa) </td> </tr> </table>	Intervalli di misurazione	da 0 – 100 ppm a 0 – 10 000 ppm	Limite di quantificazione	5 mg/m ³ (indicato come NO ₂)	Incetezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni < 50 mg/m³ ± 5 mg/m³ (indicate come NO₂) • concentrazioni > 50 mg/m³ ± 10 % (relativa)
Intervalli di misurazione	da 0 – 100 ppm a 0 – 10 000 ppm						
Limite di quantificazione	5 mg/m ³ (indicato come NO ₂)						
Incetezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • concentrazioni < 50 mg/m³ ± 5 mg/m³ (indicate come NO₂) • concentrazioni > 50 mg/m³ ± 10 % (relativa) 						

6.3.8 Concentrazione di diossido di azoto

Tab. 16 Concentrazione di diossido di azoto

Princípio di misurazione	Un convertitore riduce il diossido di azoto (NO_2) in monossido di azoto (NO), che come tale viene misurato ^[25] . Con gli apparecchi di misurazione delle emissioni, si possono impiegare diversi convertitori, ad esempio a base di carbonio, molibdeno o in acciaio.	
	Convertitore a base di carbonio Convertitore a base di molibdeno Convertitore in acciaio	$\text{NO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$, la temperatura di esercizio è pari a ca. 350 °C $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$ $3 \text{NO}_2 + 2 \text{Mo} \rightarrow 3 \text{NO} + 2 \text{MoO}_3$, la temperatura di esercizio è pari a ca. 450 °C $2 \text{NO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$, la temperatura di esercizio è pari a ca. 650 – 750 °C
Problemi con i convertitori	<ul style="list-style-type: none"> Le interferenze sull'ammoniaca sono di varia entità, a seconda del tipo di convertitore, mentre le interferenze su HNO_3 e vari altri ossidi di azoto in genere non costituiscono un problema nell'ambito delle emissioni. Corrosione e contaminazione e quindi un ridotto grado di conversione. Reazioni secondarie degli ossidi di azoto nel convertitore. 	
Calibrazione	<ul style="list-style-type: none"> <i>Gas di azzeramento</i>: ad es. azoto <i>Gas di prova</i>: NO per entrambi i condotti. Poiché l'impiego di NO_2 come gas di prova è molto problematico, in generale non lo si usa nella struttura di accesso. <i>Convertitore</i>: è necessario verificare il rendimento del convertitore a intervalli regolari (ad es. almeno una volta all'anno) o in caso di sospette anomalie. 	
Bibliografia	[24], [25]	
Trattamento del gas di misura	<p>In termini di trattamento del gas di misura, il diossido di azoto (NO_2) rientra tra i gas «reattivi», in quanto può dissolversi in acqua, con conseguenti, eventuali perdite. Occorre evitare di scendere al di sotto del punto di rugiada dell'acqua a monte dell'apparecchio di misurazione.</p> <p>Se si utilizza un convertitore prima del trattamento del gas di misura, gli ossidi di azoto contenuti nel gas di campionamento risultano in seguito presenti come NO. In questo caso, il tenore di acqua può essere rimosso dal gas di campionamento ad esempio per condensazione (cfr. cap. 6.2).</p> <p>Secondo la norma EN 14792^[24], a determinate condizioni è possibile usare il metodo della condensazione per il trattamento del gas di misura. Tuttavia, il raffreddatore del gas di campionamento deve essere progettato in modo da consentire il minor assorbimento possibile di NO_2 nella condensa. Poiché la sovrapressione nel sistema di raffreddamento aumenta le perdite di NO_2 nella condensa, la pompa deve essere installata tra il sistema di raffreddamento e l'analizzatore. Il metodo della condensazione non deve essere utilizzato se il rapporto misurato NO_2/NO_x è superiore al 10 %.</p>	
Elementi caratteristici comuni per la misurazione di NO_x	Gli elementi caratteristici si basano sul principio di misurazione della determinazione di NO (cfr. in alto). Inoltre, si deve tener conto degli errori causati dal convertitore (rendimento, interferenze).	

6.4 Metodi di misurazione offline

Vantaggi rispetto ai metodi di misurazione online:

- i dispositivi di misurazione hanno costi ridotti; le complesse analisi possono essere effettuate in laboratorio;
- in generale, si può ottenere una maggiore selettività, poiché l'analisi selettiva è preceduta da un arricchimento selettivo.

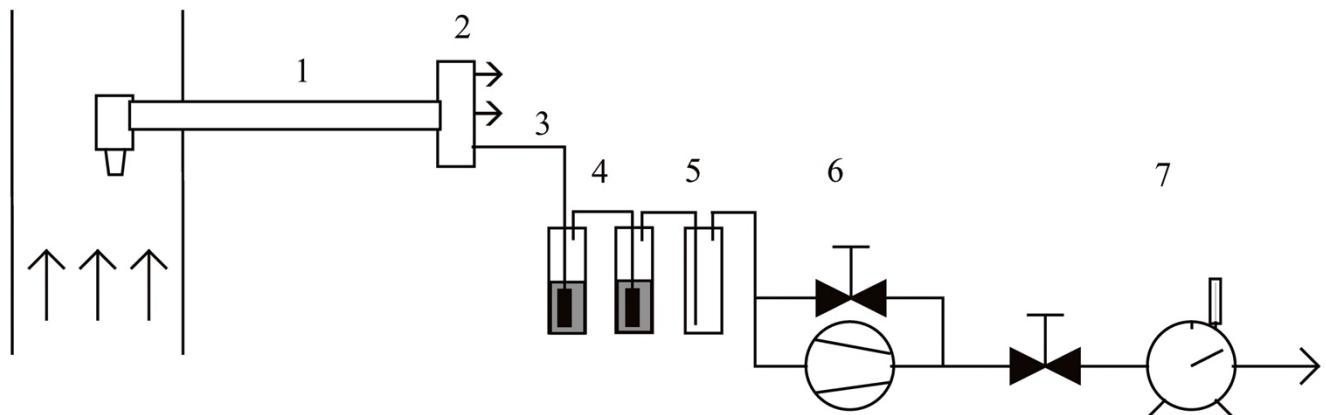
A questi vantaggi si contrappongono due importanti svantaggi:

- il metodo basato sull'arricchimento non fornisce informazioni sull'andamento temporale delle emissioni durante il campionamento;
- i risultati delle analisi sono disponibili solo con un certo ritardo.

6.4.1 Informazioni generali sul metodo basato sull'arricchimento

Con questi metodi di misurazione, un flusso volumetrico parziale viene convogliato attraverso una fase di estrazione (gorgogliatore, tubo di adsorbimento, dispersore termico) per mezzo di una pompa di alimentazione. Il composto da misurare viene trattenuto, si arricchisce, per essere poi analizzato dopo il trasporto in laboratorio. In linea di principio, è possibile un'estrazione sia in fase liquida che solida. Per la misurazione dei gas inorganici, si utilizza quasi esclusivamente l'estrazione in fase liquida. La determinazione esatta dei volumi del gas di campionamento è un aspetto importante di questi metodi ed è spiegata più dettagliatamente nel capitolo 3.

Fig. 12 Esempio di un dispositivo di campionamento



1 Sonda di campionamento con tubo di aspirazione riscaldato e, se necessario, filtro riscaldato (può essere collocato all'interno o all'esterno); 2 Collettori riscaldati per la suddivisione del flusso volumetrico parziale per il campionamento in parallelo di diversi componenti; 3 Ev. tubo di collegamento corto non riscaldato, ad es. in PTFE; 4 Sistema di assorbimento, ev. raffreddato; 5 Separatore di gocce, ev. raffreddato; 6 Pompa regolabile; 7 Contatore del gas con termometro, ad esempio contatore idraulico o torre di essiccazione e contatore del gas a pareti deformabili.

Per evitare la condensazione dell'acqua e quindi le perdite del componente da misurare, le parti del dispositivo di campionamento che trasportano il gas vengono riscaldate. Se tra il collettore e la fase di estrazione si utilizza un tubo corto non riscaldato (ad es. in PTFE), il suo contenuto fa parte del campione, cioè il tubo viene risciacquato dopo il campionamento, unendo la soluzione di risciacquo con il contenuto della prima soluzione di assorbimento.

Campionamento per assorbimento

Il flusso volumetrico parziale viene fatto passare attraverso gorgogliatori in vetro sinterizzato riempiti con un'idonea soluzione di assorbimento. Vengono collegati in serie almeno due gorgogliatori, di cui l'ultimo non può contenere più del 10 % della quantità totale di inquinante. Il sistema di assorbimento è seguito da un separatore di gocce, una pompa e un contatore del gas.

Nota: fino a una determinata percentuale, il diossido di carbonio si scioglie in acqua. Nel caso di contatori del gas idraulici, prima di iniziare la misurazione, è necessario ottenere una saturazione di CO₂ nell'acqua (ad es. 10 min. di lavaggio con gas di campionamento).

- Importante:
 - se si utilizzano soluzioni di assorbimento volatili o se i gas di scarico sono molto caldi, le soluzioni di assorbimento devono essere raffreddate. In caso di necessità, a monte del sistema di assorbimento occorre collegare un raffreddatore, la cui condensa deve essere ugualmente inclusa nell'analisi.

Di seguito sono riportati i metodi per la determinazione di alcuni inquinanti inorganici gassosi.

Tab. 17 Metodo per la determinazione di alcuni inquinanti inorganici gassosi

Inquinante	Soluzione di assorbimento	Riferimento
Composti inorganici a base di cloro	Acqua	EN 1911 ^[20]
Composti inorganici a base di fluoro	Soluzione di idrossido di sodio diluito	VDI 2470 foglio 1 ^[26]
Diossido di zolfo	Soluzione di perossido di idrogeno	EN 14791 ^[27]
Composti azotati basici e ammoniaca	Acido solforico diluito	VDI 3496 foglio 1 ^[28]

6.4.2 Concentrazione di acqua

Il metodo di riferimento per determinare la concentrazione di acqua mediante condensazione o assorbimento è descritto nella norma EN 14790^[29]. Nei casi in cui la concentrazione di acqua venga utilizzata solo a scopo di normalizzazione alle condizioni secche, si possono utilizzare i metodi leggermente semplificati riportati qui di seguito.

Campionamento per condensazione

Nella misurazione di particelle solide, il flusso volumetrico parziale prelevato dal condotto del gas di scarico è relativamente consistente. Dopo la filtrazione, gran parte dell'acqua contenuta nel gas di scarico viene condensata. Si deve tenere conto dell'umidità residua a valle del raffreddatore, che può essere calcolata per piccole concentrazioni residue utilizzando la temperatura all'uscita del refrigeratore come punto di rugiada. Se il gas di campionamento preraffreddato viene fatto passare anche attraverso una torre di essiccazione (ad es. gel di silice), l'acqua adsorbita può essere rilevata per gravimetria e addizionata alla condensa.

L'analisi avviene per volumetria e/o gravimetria

Tab. 18 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di acqua per condensazione

Intervallo di misurazione	Limite inferiore: il punto di rugiada del campione deve essere ben al di sopra della temperatura del refrigeratore e deve essere presente una quantità misurabile di condensa. Se necessario, utilizzare due cartucce di gel di silice in serie dopo la condensazione.
Incertezza di misura	± 10 % (relativa)

Campionamento per adsorbimento

Il tenore di acqua dei gas di scarico può essere interamente determinato anche per adsorbimento (ad es. gel di silice). Il percorso del gas di campionamento deve essere accuratamente riscaldato e mantenuto il più corto possibile. Il gas di campionamento viene fatto passare attraverso una cartuccia essiccatrice precedentemente pesata e il volume viene misurato ad esempio con un contatore del gas, come avviene di solito con i metodi basati sull'arricchimento. Il volume dei gas di scarico dipende dalla concentrazione di acqua presente e dalla dimensione dell'adsorbitore.

L'analisi avviene per gravimetria

Tab. 19 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di acqua per adsorbimento

Intervallo di misurazione	Limite inferiore: 0,1, incertezza di misura % vol (precisione di pesatura)
Incertezza di misura	$\pm 10\%$ (relativa)

In generale, si utilizzano due cartucce essiccati in serie, poiché occorre garantire che il tenore di acqua dopo gli adsorbitori sia trascurabile.

6.4.3 Concentrazione di composti inorganici a base di cloro

Campionamento

Il metodo di riferimento è descritto nella norma EN 1911 1-3, attualmente in fase di sintesi per essere recepita nella nuova norma EN 1911^[20]. La determinazione delle concentrazioni di composti inorganici a base di cloro sotto forma di gas (indicati come HCl nel risultato) avviene in acqua mediante metodo basato sull'arricchimento.

Analisi

Per l'analisi delle soluzioni di assorbimento, la norma EN1911 descrive i metodi riportati qui di seguito:

- titolazione potenziometrica (nitrato d'argento)
- determinazione fotometrica (tiocianato di mercurio)
- cromatografia ionica

Tab. 20 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di composti inorganici a base di cloro sotto forma di gas

Volume del gas di campionamento	ca. 100 l
Limite di quantificazione	secondo il metodo di analisi: $0,2 - 2 \text{ mg/m}^3$
Incertezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> concentrazioni $< 2 \text{ mg/m}^3 \pm 0,3 \text{ mg/m}^3$ concentrazioni $> 2 \text{ mg/m}^3 \pm 15\%$ (relativa)

6.4.4 Concentrazione di composti inorganici a base di fluoro

Campionamento

Un metodo idoneo è descritto nella direttiva VDI 2470 foglio 1^[26]. La determinazione delle concentrazioni di composti inorganici a base di fluoro sotto forma di gas (indicati come HF nel risultato) avviene in soluzione di idrossido di sodio (0,1 mol/l) con metodo basato sull'arricchimento. In questa soluzione viene assorbita anche una parte del diossido di carbonio contenuto nel gas di campionamento, un aspetto da tenere in considerazione nella misurazione del volume.

Per alcuni impianti (ad es. impianti d'incenerimento di rifiuti urbani), il campionamento può avvenire anche in acqua invece che in una soluzione di idrossido di sodio come soluzione di assorbimento (insieme al campionamento di HCl, cfr. sopra). Per altri tipi di impianti, come i forni per ceramica, il campionamento in acqua può tuttavia portare a risultati inferiori, poiché qui il fluoro è presente come esafluoruro di silicio.

Analisi

Per l'analisi delle soluzioni di assorbimento, la direttiva VDI descrive i metodi riportati qui di seguito:

- distillazione in corrente di vapore; determinazione fotometrica con il metodo al complessone di alizarina;
- determinazione potenziometrica diretta con un elettrodo sensibile ai fluoruri.

In alternativa, i campioni possono essere analizzati anche con la cromatografia ionica.

Tab. 21 Elementi caratteristici comuni per la determinazione della concentrazione di composti inorganici a base di fluoro

Volume del gas di campionamento	ca. 100 l
Limite di quantificazione	0,2 mg/m ³
Incertezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> concentrazioni < 1 mg/m³ \pm 0,2 mg/m³ concentrazioni > 1 mg/m³ \pm 20 % (relativa)
Importante:	le parti dell'apparecchio a contatto con il gas di campionamento devono essere in vetro di quarzo o vetro a basso tenore di fluoro.

6.4.5 Concentrazione di diossido di zolfo

Campionamento

Il metodo di riferimento è descritto nella norma EN 14791^[27]. La determinazione della concentrazione di diossido di zolfo (SO₂) avviene in una soluzione di perossido di idrogeno allo 0,3 % con metodo basato sull'arricchimento. Se l'efficienza di assorbimento si deteriora a concentrazioni superiori a 1000 mg/m³, si raccomanda di ridurre il flusso volumetrico o di aumentare la concentrazione della soluzione di assorbimento. In questa soluzione il diossido di zolfo viene trasformato in solfato e come tale trattenuto.

La temperatura della sonda di campionamento riscaldata e del filtro (fibre di quarzo) deve essere impostata a un livello sufficientemente elevato da evitare la formazione di condensa (punto di rugiada acido).

In generale, questo metodo viene utilizzato anche per determinare gli ossidi di zolfo totali. Il risultato della concentrazione di ossidi di zolfo è indicato come diossido di zolfo (SO₂).

Analisi

Per l'analisi delle soluzioni di assorbimento si utilizza una titolazione con soluzione di perclorato di bario, indicatore Thorin, o la cromatografia ionica.

Tab. 22 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo

Volume del gas di campionamento	ca. 100 l
Limite di quantificazione	<ul style="list-style-type: none"> 2 mg/m³ (metodo Thorin) 0,1 mg/m³ (cromatografia ionica)
Incertezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> \pm 2 mg/m³ o. \pm 15 % (relativa) (metodo Thorin) 0,1 mg/m³ o. \pm 15 % (relativa) (cromatografia ionica)

6.4.6 Ammoniaca e suoi composti sotto forma di gas

Introduzione

Con questo metodo, descritto nella direttiva VDI 3496 foglio 1, si determina la concentrazione totale di ammoniaca e dei suoi composti sotto forma di gas o particolato^[28]. Poiché frazioni significative di queste sostanze possono essere presenti legate alle particelle solide, è necessaria una misurazione a griglia con campionamento isocinetico. Il mezzo assorbente utilizzato è 0,05 M H₂SO₄.

Campionamento

Per il campionamento possono essere utilizzati due dispositivi:

- filtro di misurazione (interno o esterno) per le particelle solide e gorgogliatori per la frazione gassosa;
- impinger standard per particelle solide e frazione gassosa.

In entrambi i casi si tratta di un metodo basato sull'arricchimento (cfr. cap. 6.4). Inoltre, le parti e le condizioni rilevanti per il campionamento delle particelle solide devono essere conformi al capitolo 4, in particolare per quel che riguarda ugello, gomito, filtro, tubo di aspirazione e flusso volumetrico. Dopo ogni singolo campione, l'intero percorso del gas deve essere lavato con soluzione assorbente.

Analisi

La determinazione della concentrazione di ammoniaca e dei suoi composti avviene per fotometria o per cromatografia ionica (VDI 3869 foglio 3^[30]).

I composti dell'ammoniaca trattenuti sul filtro vengono estratti per agitazione in una soluzione 0,05 M H₂SO₄.

Poiché nel secondo caso l'intero flusso volumetrico è stato convogliato nella soluzione di assorbimento, le soluzioni contenenti ammoniaca derivanti dalle particelle solide e la soluzione di lavaggio possono essere analizzate insieme alla soluzione di assorbimento del primo campionatore.

Tab. 23 Elementi caratteristici stimati per la misurazione della concentrazione di composti dell'ammoniaca

Volume del gas di campionamento	• ca. 100 l (gorgogliatore, caso 1) • ca. 1000 l (campionatore, caso 2)
Limite di quantificazione	0,5 mg/m ³
Incertezza di misura	• < 3 mg/m ³ ± 0,5 mg/m ³ (assoluta) • > 3 mg/m ³ ± 15 % (relativa)
Limite di rivelazione analitica	0,1 mg/l

Nota

È possibile non considerare i composti dell'ammoniaca particellari in alcuni casi, mentre si possono certamente trascurare qualora la concentrazione di polveri sia molto inferiore alla concentrazione di ammoniaca e dei suoi composti sotto forma di gas.

Importante

- Il metodo, cioè il campionamento e l'estrazione, non è convalidato.
- L'impiego della cromatografia ionica o dell'elettrodo sensibile agli ioni non è convalidato. Il limite di rivelazione analitica dipende dal metodo utilizzato.
- I filtri qui utilizzati non possono essere impiegati per la determinazione gravimetrica della concentrazione di particelle solide, in quanto il necessario condizionamento (cfr. cap. 4.2.3) può comportare perdite.

Bibliografia

- [20] EN 1911: Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di cloruri gassosi espressi come HCl - Metodo di riferimento normalizzato (ottobre 2010).
- [21] EN 14789: Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione volumetrica di ossigeno – Metodo di riferimento normalizzato: Paramagnetismo (marzo 2017).
- [22] ISO 12039; Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen in flue gas – Performance characteristics of automated measuring systems (ottobre 2019).
- [23] EN 15058: Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione massica di monossido di carbonio - Metodo di riferimento normalizzato: spettrometria ad infrarossi non dispersiva (marzo 2017).
- [24] EN 14792: Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione massica di ossidi di azoto - Metodo di riferimento normalizzato: chemiluminescenza (marzo 2017).
- [25] ISO 10849; Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Performance characteristics of automated measuring systems (aprile 1996).
- [26] Direttiva VDI 2470 foglio 1; Messung gasförmiger Emissionen; Messen gasförmiger Fluor-Verbindungen; Absorptions-Verfahren (1975, confermata 2006).
- [27] EN 14791: Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione massica di ossidi di zolfo – Metodo di riferimento normalizzato (marzo 2017).
- [28] Direttiva VDI 3496 foglio 1; Messen gasförmiger Emissionen; Bestimmen der durch Absorption in Schwefelsäure erfassbaren basischen Stickstoffverbindungen (1982, confermata 2008).
- [29] EN 14790: Emissioni da sorgente fissa – Determinazione del vapore acqueo nei condotti – Metodo di riferimento normalizzato (marzo 2017).
- [30] Direttiva VDI 3869 foglio 3; Messen von Ammoniak in der Außenluft – Probenahme mit beschichteten Diffusionsabscheidern (Denudern) – Fotometrische oder ionenchromatografische Analyse (ottobre 2010).

7 Misurazione di sostanze organiche

7.1 Introduzione

Nonostante la rilevanza dei composti organici per l'igiene dell'aria, la loro misurazione di routine si è consolidata solo di recente. Il metodo più efficace per ridurre le concentrazioni di sostanze nell'atmosfera consiste nel rilevamento e nel risanamento tecnico delle fonti di emissione. L'OIA^[31] prevede la riduzione delle emissioni di sostanze organiche fissando valori limite di emissione. L'allegato 1 OIA^t contiene tali valori limite per 120 composti singoli o classi di composti. Gli allegati 2 e 3 contengono ulteriori limiti di emissione per circa 35 tipi di impianti. Le raccomandazioni per la misurazione delle emissioni comprendono le norme svizzere SN/EN e le direttive VDI, che contengono metodi per la determinazione di solo una ventina di composti organici, il che significa che in questo ambito permangono notevoli carenze metodologiche. Nello sviluppo o nell'adattamento dei metodi, si può fare riferimento a diverse raccolte riguardanti l'aria esterna o l'igiene del lavoro.

Attualmente, l'unico metodo di misurazione online convalidato per le emissioni organiche è solitamente il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

Attenzione! Le miscele di composti organici possono essere tossiche e/o essere presenti in composizioni esplosive. Ciò vale sia per il gas di campionamento che per l'ambiente in cui si utilizzano le apparecchiature di campionamento e misurazione. Occorre tenere conto delle relative precauzioni di sicurezza già in fase di pianificazione, attenendosi rigorosamente durante l'esecuzione.

7.2 Misurazioni del carbonio totale con il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID)

7.2.1 Basi

Il FID determina in continuo la concentrazione del carbonio organico totale in mg C/m³. Il gas di campionamento viene bruciato nella fiamma di un gas combustibile contenente idrogeno e nell'aria. La condutività della fiamma viene misurata come corrente attraverso due elettrodi sotto tensione, con un segnale proporzionale al numero di atomi di carbonio bruciati nella fiamma. Tuttavia, il fattore di risposta dipende dal tipo di legame del rispettivo atomo di carbonio, ossia proporzioni elevate di composti con bassa risposta FID portano a risultati di misurazione sottostimati, se non corretti come descritto di seguito.

La misurazione FID è utilizzata per:

- la misurazione delle emissioni di sostanze organiche sotto forma di gas o vapore secondo l'OIAt;
- le informazioni sul comportamento temporale dell'emissione, ossia se si sono verificate emissioni rilevanti al momento del campionamento;
- i gas di scarico contenenti soltanto un singolo componente organico;
- i gas di scarico contenenti miscele di sostanze in cui si devono distinguere unicamente concentrazioni molto alte da concentrazioni molto basse.

Convenzione

Per controllare gli impianti di cui all'allegato 2 OIAt, per i quali è stata fissata una limitazione delle emissioni di sostanze organiche sotto forma di gas o vapore, si utilizza il FID. Il risultato è indicato come carbonio totale (carbonio organico totale in forma gassosa, TVOC). In fase di interpretazione, i fattori di risposta dei composti misurati sono considerati pari a 1.

Nota

La norma EN 12619 (Determinazione della concentrazione di massa del carbonio organico totale in forma gassosa – Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma)^[32] specifica i requisiti minimi per le apparecchiature da utilizzare. Vengono definite deviazioni massime tollerabili per la linearità e l'interferenza dell'ossigeno nonché per i fattori di risposta di composti selezionati. Un metodo per le concentrazioni elevate è descritto nella norma EN 13526^[33].

Per la misurazione FID, sono considerate sostanze sotto forma di gas o vapore tutte le sostanze che passano attraverso un apposito filtro riscaldato a una temperatura di 150 ± 10 °C.

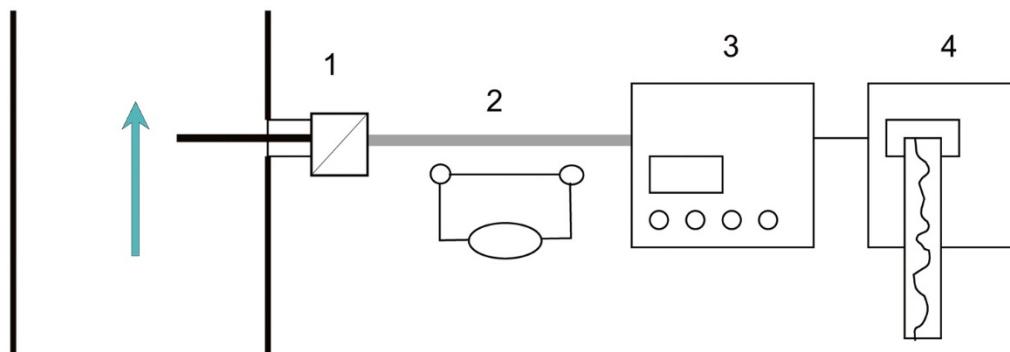
7.2.2 Campionamento e trattamento del gas di misura

Nel caso di sostanze organiche sotto forma di gas o vapore, spesso si può presumere che siano distribuite in modo sufficientemente omogeneo sulla sezione di misurazione. Se la distribuzione è omogenea, i gas possono essere prelevati in un punto fisso situato approssimativamente al centro della sezione di misurazione. Se la condizione di distribuzione omogenea degli inquinanti non è soddisfatta, il gas di campionamento viene prelevato in diversi punti del piano di misurazione (misurazione a griglia; cfr. cap. 2).

Durante la misurazione di sostanze organiche gassose, la filtrazione viene generalmente utilizzata per proteggere gli apparecchi di misurazione. Poiché la temperatura del filtro può influenzare la misurazione, soprattutto in presenza di composti poco volatili, la temperatura delle parti dell'apparecchio esterne al condotto del gas di scarico e quella del filtro è impostata su 150 ± 10 °C. Per evitare la condensazione e l'adsorbimento, i condotti e le parti dell'apparecchio riportati qui di seguito vengono generalmente riscaldati a 180 °C. Il tubo riscaldato tra il filtro e il dispositivo FID deve essere in acciaio inossidabile o PTFE, oltre che il più corto possibile. La figura 13 descrive la rappresentazione schematica di un dispositivo di misurazione.

Ulteriori informazioni sul trattamento del gas di misura si trovano nel capitolo 6.2.

Fig. 13 Campionamento e misura con il FID



1 Filtro riscaldato (da $150\text{ C} \pm 10\text{ °C}$); 2 Condotto riscaldato; 3 Rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID); 4 Rilevamento dati.

In casi eccezionali, quando si determinano composti organici altamente volatili in gas secchi e privi di particolato, è possibile fare a meno sia delle temperature elevate sia della filtrazione. Queste deviazioni devono essere descritte e giustificate in dettaglio nel rapporto di misurazione.

È importante fare in modo che tutte le parti che trasportano il gas di campionamento vengano accuratamente pulite prima della misurazione, poiché, in caso di riscaldamento, ad esempio per misurazioni successive, è possibile che si verifichi nuovamente un rilascio dei depositi nel filtro o sulle superfici, che disturbano la misurazione.

7.2.3 Calibrazione

Per la determinazione del carbonio organico totale in forma gassosa, la calibrazione del FID viene eseguita con propano come gas di prova, il quale contiene una concentrazione pari a circa l'80 % dell'intervallo di misurazione utilizzato o approssimativamente la concentrazione rilevante per la decisione. Durante la calibrazione deve essere considerato l'intero sistema di gas di campionamento, includendo il dispositivo di campionamento, il filtro, i condotti ecc. Se l'apparecchio viene calibrato direttamente, cioè attraverso un collegamento separato del gas di prova, occorre controllare poi l'intero percorso del gas di campionamento, sia con il gas di azzeramento sia con il gas di prova. Ulteriori informazioni sulla calibrazione e sulle prove di tenuta sono riportate nel capitolo 6.3.2.

Con determinati apparecchi o gas combustibili, il segnale di misura è influenzato dall'ossigeno. Quando la dipendenza dall'ossigeno dell'apparecchio di misurazione è nota con sufficiente precisione, correggendo tale interferenza mediante calcolo, si ha una notevole incertezza dei risultati di misurazione, che deve essere documentata in dettaglio nel rapporto di misurazione.

Secondo la norma EN 12619, nell'intervallo di misurazione compreso tra 0 e 20 mg C/m³, l'interferenza dell'ossigeno deve essere inferiore a 0,8 mg C/m³ e le influenze di tutti i fattori di disturbo inferiore a 1 mg C/m³^[32].

Raccomandazioni

Per alcune apparecchiature, l'interferenza dell'ossigeno può essere ridotta o impedita utilizzando miscele di idrogeno-elio come gas combustibile. Se il tenore di ossigeno nel gas di scarico è noto e costante, l'interferenza può essere ridotta anche con gas di calibrazione contenenti la concentrazione di ossigeno corrispondente.

Considerazione del tenore di umidità

Poiché per la calibrazione del FID si utilizzano generalmente gas di prova secchi mentre la misurazione viene effettuata su gas di scarico contenente acqua, nell'interpretazione il risultato deve essere corretto in funzione delle condizioni secche. Ciò richiede che il tenore di acqua del gas di scarico sia noto con sufficiente precisione o venga determinato parallelamente alla misurazione FID.

7.2.4 Interpretazione

Informazioni dettagliate sull'interpretazione in generale sono fornite nel capitolo 8, dove vengono trattati soltanto argomenti specifici di metodologia.

Per misurare le emissioni di sostanze organiche sotto forma di gas o vapore secondo l'OIAt, il segnale di misura viene convertito in concentrazione di carbonio totale secondo la formula (7.1).

(7.1)

$$C_{OC} = \frac{S \times CN_{PG} \times M_{r(C)}}{V_M}$$

C_{OC} = concentrazione di carbonio organico totale [mg C/m³] al netto del fattore di risposta

S = valore misurato (segnale) del FID calibrato [ppmv]

CN_{PG} = numero di carbonio nella molecola del gas di prova (propano $CN_{PG} = 3$)

$M_{r(C)}$ = massa molare di carbonio: 12,01 g/mol

V_M = volume molare gas ideali: 22,4 l/mol

La convenzione sopra definita fa sì che l'incertezza di misura per la determinazione del carbonio organico totale in forma gassosa sia relativamente grande rispetto ad altri metodi di misurazione. Poiché la determinazione viene generalmente eseguita con l'acqua contenuta nel gas di campionamento e poi corretta mediante calcolo, anche l'incertezza del tenore di umidità contribuisce all'incertezza complessiva del metodo.

Incertezza di misura per la determinazione del carbonio organico totale in forma gassosa (TVOC): ± 20 % almeno ± 2 mg/m³

In fase di interpretazione, è necessario tenere conto di eventuali misurazioni su gas di scarico con concentrazioni molto variabili (≥ 30 % relativa) e flusso volumetrico con forti oscillazioni (≥ 30 % relativa). Per ottenere una corretta ponderazione del valore medio, le concentrazioni devono essere calcolate con una risoluzione temporale maggiore (ad es. 1 minuto) a velocità misurata in continuo (o flusso volumetrico). Attraverso un calcolo retroattivo dal flusso di massa e dal flusso volumetrico emessi, si ottiene la concentrazione media.

7.3 Determinazione delle sostanze con il FID

Nel caso più semplice, il FID può essere utilizzato per la determinazione di un singolo composto organico. Il presupposto è che il gas di misura contenga:

- un singolo composto noto
- una singola miscela di sostanze con una composizione relativa nota e costante nel tempo.

Singolo composto noto

Se il gas di misura contiene composti organici sostituiti quali alcoli, eteri, chetoni, acidi carbossilici, CFC ecc., i fattori di risposta del FID in parte si discostano notevolmente da 1, un elemento di cui tenere conto.

Ove possibile, per la determinazione quantitativa di singole sostanze, occorre utilizzare gas di prova con il composto e nella concentrazione appropriati. Con questo metodo, la risposta FID degli atomi di carbonio sostituiti viene corretta.

Se sono disponibili gas di prova di questo tipo, il fattore di risposta f_R viene determinato in via sperimentale secondo la direttiva VDI 3481 fogli 3^[34] e 6^[35].

$$f_R = \frac{ECN}{CN}$$

f_R = fattore di risposta

ECN = numero effettivo di atomi di carbonio FID nella molecola da determinare (Effective Carbon Number)

CN = numero di carbonio nella molecola da determinare (Carbon Number)

Le tabelle con ECN o f_R specifici FID sono generalmente contenute nella documentazione dell'apparecchio di misurazione.

In casi eccezionali, il tenore di carbonio organico totale può anche essere stimato con un metodo incrementale come approssimazione^[36]:

$$C_{oc\ eff} = \frac{S \times CN_{PG} \times CN \times M_{r(C)}}{V_M \times ECN}$$

$C_{oc\ eff}$ = concentrazione di carbonio organico totale [mg C/m³] tenendo conto del fattore di risposta

S = valore misurato (segnaletico) del FID calibrato [ppmv]

CN = numero di carbonio nella molecola da determinare (Carbon Number)

CN_{PG} = numero di carbonio nel gas di prova (propano = 3)

ECN = numero effettivo di atomi di carbonio FID nella molecola da determinare (Effective Carbon Number)

$M_{r(C)}$ = massa molecolare di gas di carbonio fittizio (org C = 12 g/mol)

Miscele con pochi composti singoli e composizione costante

Se il gas di scarico contiene una miscela di poche sostanze organiche la cui composizione relativa è costante (e conosciuta con sufficiente precisione), si possono effettuare ulteriori valutazioni sulla base dei risultati delle misurazioni FID. Per poter formulare ipotesi sulle emissioni, il numero di atomi di carbonio (CN) e i fattori di risposta devono essere sostituiti dalle loro medie ponderate:

$$\overline{CN} = \sum_i r_i \times CN_i \quad \overline{ECN} = \sum_i r_i \times CN_i \times f_{Ri}$$

r_i = *frazione volumetrica del componente i*

f_{Ri} = *fattore di risposta per il componente i*

La concentrazione della sostanza C_i di un componente i è calcolata in base alla concentrazione volumetrica come segue:

$$C_i = r_i \times \frac{S \times CN_{PG}}{\overline{ECN}} \times \frac{Mr_i}{V_M}$$

Mr_i = *massa molare del componente i [mg/mmol]*

C_i = *concentrazione del componente i [mg/m³]*

La direttiva VDI 3481 fogli 3^[34] e 6^[35] contiene ulteriori informazioni sulla misurazione con il FID.

Tab. 24 Esempio

Un FID calibrato con propano mostra 80 ppm per il gas di misura. I componenti organici nel gas di misura sono noti nonché costanti per la durata della misurazione: 40% xilene, 30% toluene, 20% acetone e 10% etanolo. Da questi valori si può calcolare la media ponderata dell'ECN e del CN:

Componente (classe OIAt)	Percentuale nel gas di scarico	Massa molec. % vol	Massa C g/mol	Fatt. risposta f_R –	CN –	ECN (equazione 5)
Xilene (2)	40	106	96	1,00	8	8
Toluene (2)	30	92	84	1,00	7	7
Acetone (3)	20	58	36	0,67	3	2
Etanolo (3)	10	46	24	0,75	2	1,5

$$\overline{CN} = 0,4 \times 8 + 0,3 \times 7 + 0,2 \times 3 + 0,1 \times 2 = 6,1$$

$$\overline{ECN} = 0,4 \times 8 \times 1,00 + 0,3 \times 7 \times 1,00 + 0,2 \times 3 \times 0,67 + 0,1 \times 2 \times 0,75 = 5,85$$

Secondo la formula (7.1) il tenore di carbonio organico totale è calcolato come

$$C_{oc} = \frac{80 \text{ ppm} \times (3 \times 12,01 \text{ mgC/mmol})}{22,4 \text{ ml/mmol}} = 128,6 \text{ mgC/m}^3$$

Per determinare l'emissione (C_{LM}), si calcola prima $\overline{M_{ceff}}$ a partire dalla massa di carbonio e dal numero effettivo di atomi di carbonio FID:

$$\overline{M_{ceff}} = \overline{ECN} \times M_{r(C)} = 5,85 \times 12 \text{ gC/mol} = 70,2 \text{ gC/mol}$$

e:

$$\overline{M_r} = 0,4 \times 106 + 0,3 \times 92 + 0,2 \times 58 + 0,1 \times 46 = 86,3 \text{ g/mol}$$

da cui:

$$C_{LM} = C_{OC} \times \frac{\overline{M_r}}{\overline{M_{ceff}}} = 128,6 \text{ mg/m}^3 \times \frac{86,3 \text{ g/mol}}{70,2 \text{ g/mol}} = 157 \text{ mg miscela/m}^3$$

$\overline{M_{ceff}}$ = massa media di carbonio effettivo FID della miscela [g/mol]
 $\overline{M_r}$ = massa molare media della miscela [g/mol]
 C_{LM} = concentrazione della miscela nel gas di scarico [mg/m³]

Operando una suddivisione in base alle classi OIAt, il risultato è:

Classe 2 (xilene e toluene)

$$C_{LM(2)} = C_{OC} \times \frac{\sum_i r_i(2) \times M_{r_i}(2)}{M_{ceff}}$$

$$C_{LM(2)} = 128,6 \text{ mgC/m}^3 \times \frac{(0,4 \times 106 \text{ g/mol} + 0,3 \times 92 \text{ g/mol})}{70,2 \text{ g/mol}} = 128 \text{ mgLM(2)/m}^3$$

Classe 3 (acetone ed etanolo)

$$C_{LM(3)} = 128,6 \text{ mgC/m}^3 \times \frac{(0,2 \times 58 \text{ g/mol} + 0,1 \times 46 \text{ g/mol})}{70,2 \text{ g/mol}} = 30 \text{ mgLM(3)/m}^3$$

Con un flusso volumetrico (condizioni normali, secche) di 2500 m³/h, si hanno i seguenti flussi di massa:

Quantità totale di solventi emessi	393 g/h
Solventi classe 2	320 g/h
Solventi classe 3	75 g/h
Incertezza di misura	<ul style="list-style-type: none"> • concentrazione 20 % (relativa) • flusso di massa 25 % (relativa)

Tab. 25 Sintesi*Risultati (parzialmente arrotondati)*

	Flusso di massa	Concentrazione
Quantità totale di solventi	393 g/h \pm 98 g/h	157 mg/m ³ \pm 31 mg/m ³
Solvente classe 2	320 g/h \pm 80 g/h	128 mg/m ³ \pm 26 mg/m ³
Solvente classe 3	75 g/h \pm 19 g/h	30 mg/m ³ \pm 6 mg/m ³

Tab. 26 Valutazione

	Flusso di massa	Concentrazione
OIAt all. 1 cf. 7 classe 2	a partire da 2 kg/h	< 100 mg/m ³
OIAt all. 1 cf. 7 classe 3	a partire da 3 kg/h	< 150 mg/m ³

Poiché i flussi di massa sono inferiori ai requisiti OIAt, i valori limite di concentrazione non si applicano. I requisiti sono soddisfatti.

7.4 Informazioni di base sulla determinazione delle singole sostanze con metodi offline

Nella norma EN 13649^[37] sono specificate le prescrizioni di base relative al campionamento, al trattamento dei campioni e all'analisi per la determinazione offline delle singole sostanze. Tuttavia, la norma non fornisce informazioni dettagliate sui metodi adatti per le singole sostanze e classi di sostanze. Nelle descrizioni della determinazione delle singole sostanze riportate qui di seguito vengono pertanto forniti numerosi riferimenti aggiuntivi a metodi dettagliati specifici.

7.4.1 Sviluppo e convalida dei metodi di determinazione

Prima di procedere allo sviluppo di un metodo, occorre porsi le seguenti domande:

- Quali sostanze ci si deve aspettare dalla fonte di emissioni in oggetto? Quali di queste devono essere rilevate e in quale intervallo di concentrazione?
- Quali sono le proprietà fisiche e chimiche di questi composti? Alla temperatura del gas di scarico o alla temperatura ambiente, si manifestano in forma gassosa, prevalentemente gassosa o prevalentemente in fase condensata? Si tratta di composti reattivi o inerti? La loro stabilità, cioè, presenta delle criticità dopo il campionamento?
- Quali metodi di misurazione sono disponibili o possono essere derivati ad esempio dai metodi applicati nel settore dell'igiene del lavoro o della misurazione delle immissioni?
- Quali sostanze secondarie potrebbero compromettere il campionamento e l'analisi?

Gli obiettivi di qualità dei dati dipendono dalle rispettive domande alle quali la misurazione deve rispondere (ad es. valori di garanzia e valori limite, andamenti temporali delle emissioni). Prima di applicarlo a una fonte di emissioni sconosciuta, un metodo deve essere convalidato per la fonte specifica, cioè occorre determinare i parametri dell'intera procedura e armonizzarli con gli obiettivi di qualità dei dati o, se necessario, modificarli affinché siano coerenti con i suddetti obiettivi (ad es. volume del campione).

Le condizioni di campionamento possono essere adeguatamente garantite grazie a un trattamento del gas di misura ben selezionato, ad esempio, con filtro-raffreddatore-recipiente raccogli condensa o con diluizione. Naturalmente, quando si utilizzano sistemi come quello con il filtro, anche queste parti devono essere incluse nel trattamento e nell'analisi. Quando si diluisce il gas di campionamento, occorre prestare particolare attenzione alla purezza del diluente (aria trattata, azoto ecc.).

Nel momento in cui si introducono, adottano nuovi metodi o si adeguano quelli esistenti, in genere occorre determinare i seguenti parametri:

- limite di quantificazione
- intervallo di misurazione
- tasso di recupero
- precisione
- incertezza di misura
- interferenze o risoluzione relativa (metodo cromatografico^[38])

L'esecuzione della misurazione dovrebbe essere accompagnata da un piano di assicurazione qualità che stabilisca misure di AQ, come la prevenzione della contaminazione o la protezione di persone e materiali, purché tali misure siano specifiche per la fonte e non facciano già parte del metodo (ad es. lavorare attenendosi alle misure di protezione contro le esplosioni).

In linea di principio, per misurare le emissioni di singole sostanze organiche, si possono utilizzare i metodi di campionamento riportati qui di seguito:

- metodo basato sull'arricchimento:
 - assorbimento in soluzioni (estrazione in fase liquida)
 - adsorbimento su corpi solidi (estrazione in fase solida)
 - separazione per congelamento (*cryogenic trapping*) o condensazione
- metodi di campionamento senza arricchimento:
 - metodi che estraggono un volume integrale di gas (siringhe, pipette, tastiche, sacche in plastica, bombole a pressione)

Le tecniche di arricchimento sono vantaggiose quando sono richiesti bassi limiti di rivelazione. Dopo il campionamento, in genere i componenti organici estratti vengono separati e quantificati con un metodo cromatografico.

7.4.2 Fonti di informazione per i metodi

Metodi NIOSH e OSHA

Le ampie raccolte di metodi delle autorità americane per la protezione dei lavoratori, NIOSH e OSHA, hanno rilevanza internazionale per la misurazione degli inquinanti sul posto di lavoro. Una panoramica aggiornata dei metodi NIOSH e OSHA è disponibile sui siti web di queste istituzioni. La NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards^[39], disponibile anche su Internet, fornisce una buona panoramica delle proprietà, della tossicità e dei metodi di misurazione.

-
- NIOSH: www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/, www.cdc.gov/niosh/npg/
 - OSHA: www.osha.gov/dts/sltc/methods/

Con i metodi basati sull'arricchimento si utilizzano principalmente supporti filtranti e materiali adsorbenti solidi (anche impregnati con reagenti di derivatizzazione selettivi). Le necessarie fiale di campionamento sono disponibili in commercio (ad es. SKC, Supelco, Sigma-Aldrich, Buchs SG). Dopo il desorbimento dell'analita, vengono utilizzati metodi cromatografici.

Occorre verificare accuratamente se questi metodi, principalmente impiegati per la misurazione di composti altamente volatili nell'aria di scarico di ambienti industriali e commerciali (ulteriori esempi nel cap. 7.5), possono essere utilizzati anche per la misurazione delle emissioni sul posto di lavoro (tenore di umidità, intervalli di concentrazione ecc.).

Tab. 27 Esempi di metodi NIOSH e OSHA

Grandezza di misura	Impianto	Metodo	Osservazioni
Tetracloroetilene (PER)	Pulizia chimica di tessuti	NIOSH 1003	Arricchimento
Toluene		OSHA 111	Arricchimento
Ossido di etilene	Sterilizzatori a freddo industria chimica, ospedali	OSHA 50	Arricchimento

Esempi di altre raccolte di metodi: NTIS^[40] fino a ^[44], VDI^[45], EPA^[46]

7.4.3 Metodo basato sull'arricchimento

Procedura generale

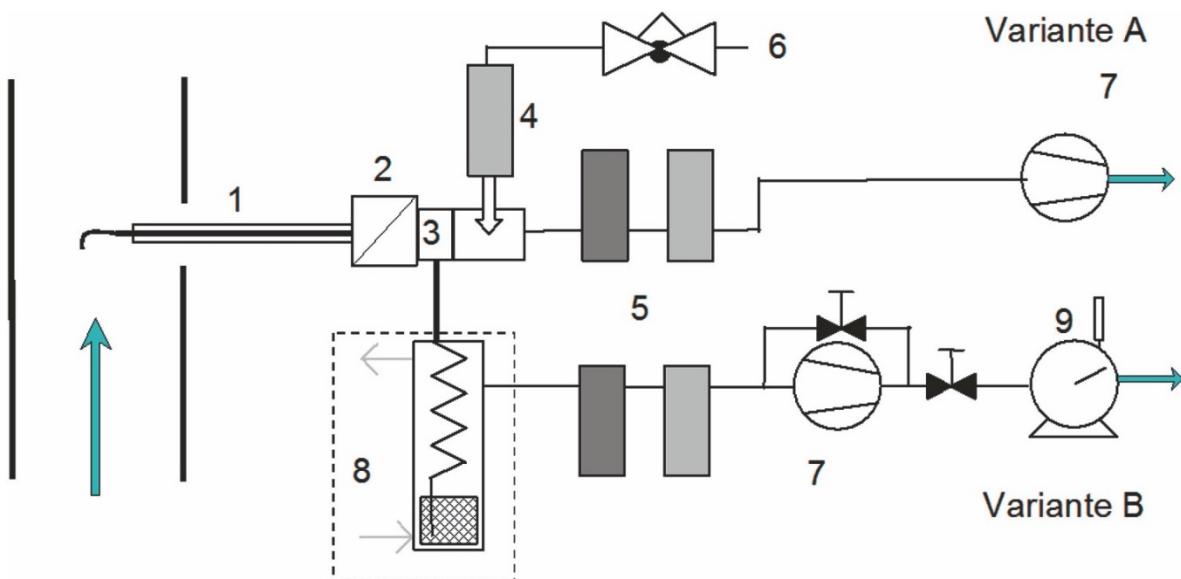
Nei metodi basati sull'arricchimento, un flusso volumetrico parziale viene aspirato attraverso una fase di estrazione per mezzo di una pompa di alimentazione (cfr. fig. 14). Questi metodi sono adatti sia per composti altamente volatili sotto forma di gas o vapore sia per sostanze a bassa volatilità parzialmente o completamente particellari. Per il corretto trattamento dei flussi volumetrici parziali si rimanda ai capitoli precedenti. Per la regolazione e la determinazione, in particolare di piccoli flussi volumetrici, sono adatti anche i regolatori di portata massica (*mass flow controller*, mfc), come illustrato nella variante A (fig. 14). La variante B è adatta per flussi volumetrici maggiori.

L'onere richiesto per il campionamento e l'analisi può essere ridotto al minimo procedendo come riportato qui di seguito.

- La misurazione continua con un FID fornisce informazioni sull'andamento temporale delle emissioni nonché indicazioni sulla quantità totale di sostanze organiche nei singoli campioni.
- Durante il campionamento, il gas viene fatto passare attraverso almeno due fasi di estrazione separate (gorgogliatori, strati di assorbimento o fiale adsorbenti ecc.). La fase finale di estrazione viene utilizzata come controllo di completezza dell'adsorbimento e non deve contenere più del 10 % della quantità totale. Se il contenuto supera questa percentuale, il risultato deve essere messo in discussione (maggiore incertezza) o scartato. In casi evidenti (risultato molto lontano dal valore limite), si possono comunque formulare ipotesi basate su stime. Se un tale risultato compare nel rapporto, occorre indicare chiaramente che il campionamento non è stato eseguito secondo questi requisiti.

- Se per il campione con il carico più elevato, in condizioni di funzionamento e di campionamento costanti (flusso del gas di campionamento, temperatura del gas di scarico, umidità, concentrazione di TVOC ecc.), si constata che meno del 10 % di tale carico è contenuto nella fase finale di estrazione, è possibile omettere l'analisi separata di detta fase finale per i campioni rimanenti rilevati nello stesso giorno e nella stessa postazione di misurazione (cioè si analizzano le fasi tutte insieme).
- Per la determinazione di più sostanze, può essere necessario effettuare diversi campionamenti specifici, utilizzando dispositivi di campionamento in parallelo.

Fig. 14 Esempi di dispositivi di campionamento



1 Tubo di aspirazione riscaldato; 2 Filtro riscaldato; 3 Collettori (ev. riscaldati) per la ripartizione del gas di campionamento (opzionale); 4 Diluizione del gas di campionamento con aria purificata, se necessario; 5 Almeno un sistema di assorbimento a 2 stadi; 6 Regolatore di portata massica; 7 Pompa; 8 Raffreddatore con recipiente raccogli condensa (opzionale); 9 Contatore del gas.

Campionamento

Il campionamento avviene in modo isocinetico e come misurazione a griglia, poiché vengono rilevate anche frazioni particellari. Una descrizione dettagliata è fornita nel capitolo 2 (misurazione a griglia) e nel capitolo 4 (misurazione di particelle solide). Per la misurazione di sostanze sotto forma di gas e vapore distribuite in modo omogeneo sul piano di misurazione, il campionamento può essere puntuale. A seconda della sostanza o del gruppo di sostanze da rilevare, per le fasi di estrazione si possono utilizzare gorgogliatori con liquidi, tubi di adsorbimento con adsorbenti solidi o dispersori termici. Qui i composti vengono trattenuti, si arricchiscono per essere poi analizzati. Negli USA si utilizzano principalmente sorbenti solidi. Il campionamento mediante separazione per congelamento non dovrebbe svolgere un ruolo importante nella misurazione delle emissioni, a eccezione della variante «campionamento per assorbimento in solventi criogenici».

Differenze dei metodi basati sull'arricchimento rispetto al campionamento integrale:

- limiti di rivelazione inferiori dovuti all'arricchimento;
- possibilità di campionamento prolungato (non si estrae l'intero gas di campionamento, ma solo le sostanze nocive e secondarie);
- campionamento più dispendioso.

Il tubo di campionamento, o almeno la parte del tubo che sporge dal camino, così come l'adattatore utilizzato per ripartire il flusso volumetrico parziale sui diversi sistemi di assorbimento, deve essere riscaldato. Il sistema di assorbimento è seguito dalla pompa e dal contatore del gas (cfr. fig. 14).

Filtro antiparticolato

Nella separazione del particolato, occorre evitare che gli analiti si modifichino nelle condizioni di campionamento (ad es. decomposizione). La frazione arricchita sul filtro è inclusa nell'analisi. Se non vengono trattenute frazioni significative dell'analita sul filtro (sostanze altamente volatili), si può rinunciare all'analisi. Le sostanze e i gruppi di sostanze per i quali è possibile questa semplificazione sono specificati nel capitolo 7.5. In ogni caso, la temperatura di filtrazione deve essere indicata nel rapporto.

Tenore di acqua nel gas di campionamento

Quando si adattano metodi provenienti da altri settori (ad es. protezione dei lavoratori, misurazione delle immissioni), l'elevato tenore di acqua nel gas di campionamento può causare problemi. Occorre decidere caso per caso se è necessario un pretrattamento del gas e quale dei tre metodi seguenti (condensazione, diluizione o essiccazione per permeazione) sia più adatto al problema da affrontare.

- Raffreddatore e condensa
 - Se per scaricare gli stadi di assorbimento effettivi si utilizzano un raffreddatore e una bottiglia raccogli condensa, anche le frazioni ivi contenute devono essere incluse nell'analisi. Se la temperatura di condensazione è critica per il tasso di separazione, deve essere registrata e documentata nel rapporto.
- Diluizione
 - Quando si diluisce il gas di campionamento per abbassare il punto di rugiada dell'acqua, occorre prestare particolare attenzione alla purezza del diluente (rischio di contaminazione). Questo accade, ad esempio, con l'esame di campioni di bianco (= esecuzione di un campionamento completo, ma senza aspirazione del gas di scarico attraverso l'apparecchio). Per questo motivo, è necessario documentare con precisione il metodo di preparazione del diluente e anche la determinazione del fattore di diluizione. Per l'indicazione dei risultati, bisogna tenere conto dell'umidità del gas di scarico (conversione in condizioni secche).
- Permeazione
 - Questo metodo non è adatto per i composti polari che, come l'acqua, si diffondono attraverso la membrana semipermeabile e vanno quindi persi. Per contro, l'essiccazione per permeazione può essere utilizzata per il trattamento del gas di misura nella determinazione di una serie di composti apolari.

Arricchimento nell'estrazione in fase liquida

Un flusso volumetrico parziale viene fatto passare attraverso almeno due gorgogliatori del gas collegati in serie (bombole per il lavaggio dei setti porosi, impinger ecc.), riempite con un'idonea soluzione di assorbimento. Per proteggere la pompa e il contatore del gas, dietro al sistema di assorbimento è collegato un separatore di gocce.

Occorre prestare particolare attenzione al fatto che, in presenza di temperature elevate del gas di scarico, le soluzioni di assorbimento devono essere raffreddate. Eventualmente, si può collegare un raffreddatore a monte o a valle del sistema di assorbimento (a valle per ricondensare la soluzione di assorbimento evaporata).

Decisivi per la selezione del mezzo assorbente sono:

- un adeguato potere solvente per i componenti da misurare;
- un basso tasso di evaporazione in condizioni di campionamento;
- una separazione sufficiente nell'analisi cromatografica.

Vantaggi dell'estrazione in fase liquida rispetto a quella in fase solida:

- la condensazione del vapore acqueo nel sistema di assorbimento in genere non costituisce un problema (separazione di fase o completa miscibilità);
- i campioni possono essere analizzati direttamente; non è necessario alcun desorbimento.

I composti polari altamente volatili e gli idrocarburi alogenati possono essere separati in solventi criogenici, conformemente alla direttiva VDI 2457 foglio 2^[47]. Questo metodo si caratterizza per la sua bassa sensibilità alle interferenze del vapore acqueo e rileva sostanze i cui punti di ebollizione sono compresi tra 30 e 165 °C circa. Ulteriori metodi specifici per singole sostanze sono descritti nella tabella 22 (cfr. anche cap. 7.4).

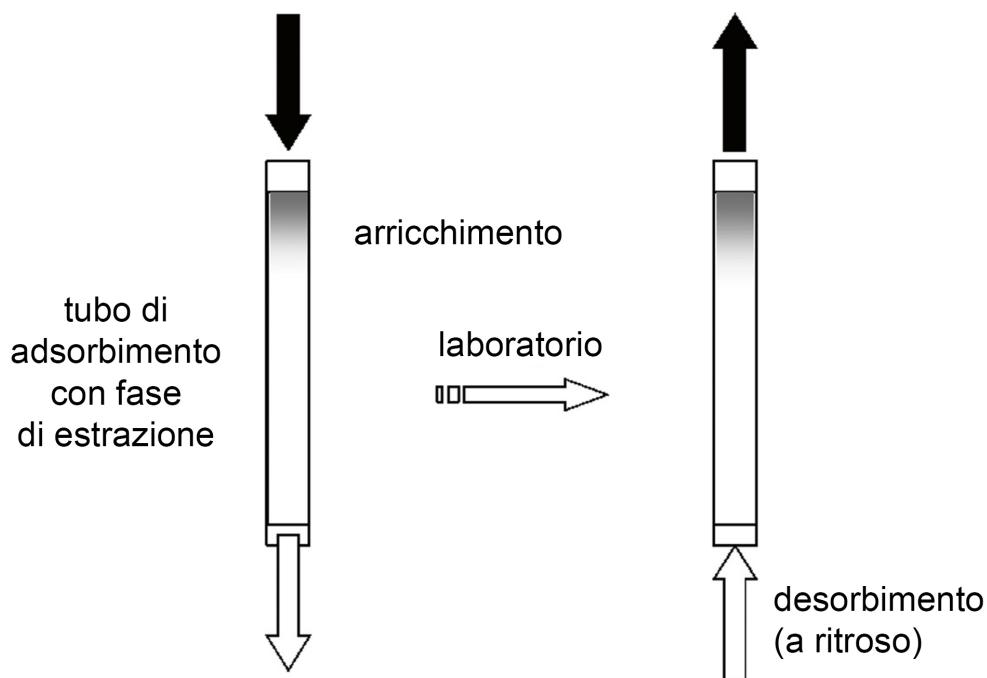
Tab. 28 Campionamento di sostanze organiche mediante arricchimento in soluzione di assorbimento

Grandezza di misura	Soluzione di assorbimento	Direttiva
Acidi carbossilici	Na ₂ B ₄ O ₇ 5mM	VDI 2457 foglio 4 ^[48]
Dimetilformammide	Tetracloroetilene	VDI 2460 foglio 2 ^[49]
Fenolo, cresoli, xilenolo	Tetracloroetilene	VDI 2460 foglio 3 ^[50]
Composti azotati basici	H ₂ SO ₄ 0,05 M	VDI 3496 foglio 1 ^[51]
Formaldeide e R-CHOH (R ₁ =C ₁ -C ₃)	MBTH (3-metil-2-benzotiazolinone idrazone) 0,05%	VDI 3862 foglio 1 ^[52]

Selezione di estrazioni in fase solida

L'arricchimento adsorbente su adsorbenti solidi (fig. 15) con successivo desorbimento liquido o termico si è dimostrato molto efficace, soprattutto perché oggi sono disponibili numerose fasi di adsorbimento appositamente sviluppate. Va osservato, tuttavia, che, a fronte della vasta gamma di proprietà fisico-chimiche (punti di ebollizione, polarità) dei composti organici volatili, non esiste un adsorbente unico ideale per tutte le sostanze. L'adsorbente più adatto è caratterizzato da un ottimo rapporto tra capacità di ritenuta e capacità di desorbimento. Da un lato, la forza di assorbimento deve essere abbastanza grande da arricchire il volume del campione richiesto, senza che le sostanze arricchite si rompano. Dall'altro lato, la forza di assorbimento deve essere tale da rendere necessaria solo una piccola quantità del materiale di desorbimento (gas o solvente) per rilasciare nuovamente le sostanze dalla fase di adsorbimento. Spesso occorre adeguare una combinazione di diverse fasi di adsorbimento alla miscela di sostanze da determinare^{[53], [54]}.

Fig. 15 Impiego di tubi di adsorbimento



In linea di principio si distinguono due categorie di adsorbenti:

- adsorbenti forti come il **carbone attivo**, che devono essere estratti con solventi liquidi;
- adsorbenti deboli come il **carbonio grafitizzato (GCB)**, il **setaccio molecolare di carbonio** o i **polimeri porosi** utilizzati per il desorbimento termico.

Di seguito sono elencate le fasi di adsorbimento comuni in ordine decrescente, secondo le loro forze di adsorbimento. Per informazioni più dettagliate e una corretta applicazione, consultare i cataloghi dei prodotti o le istruzioni per l'uso^{[55]-[58]}.

- Carbone attivo
 - Il carbone attivo presenta una grande superficie specifica (300-2000 m²/g) ed è molto stabile alla temperatura (fino a 700 °C sotto gas inerte); la superficie è eterogenea, con diversi gruppi funzionali. Gli svantaggi del carbone attivo sono costituiti dal fatto che adsorbe acqua e in parte lega o modifica sostanze organiche in modo irreversibile. Per il desorbimento termico sono necessarie temperature elevate. Pertanto, il carbone attivo dovrebbe essere utilizzato solo per l'estrazione con solvente.
- Setacci molecolari di carbonio
 - I setacci molecolari di carbonio (del tipo Carbosieve e Carboxen) sono fasi microporose per l'analisi di idrocarburi facilmente volatili. Sono adatti per il desorbimento termico. Tuttavia, come il carbone attivo, i setacci molecolari di carbonio sono sensibili all'acqua.

-
- Carbonio grafitizzato
 - Il carbonio grafitizzato (del tipo Carbotrap e Carbopack) è un adsorbente non specifico, non poroso, con una superficie estremamente omogenea e idrofoba. Sostanze polari come l'acqua vengono solo debolmente assorbite. La superficie specifica dipende dal grado di grafitizzazione e oscilla tra 6 e 100 m²/g.
 - Polimeri porosi
 - I polimeri porosi sono adsorbenti molto idrofobici a bassa forza di adsorbimento per la determinazione di composti volatili e semivolatili. Tra i tipi Tenax sono disponibili anche miscele con carbonio grafitizzato, che hanno una migliore capacità di ritenuta per i composti volatili. Alcuni polimeri porosi possono decomporsi in presenza di gas fortemente ossidanti, quali l'ozono o l'NO₂, arrivando a rilasciare anche composti organici, che si presentano come interferenze.
 - Fasi di maggiore adsorbimento sono utilizzate per la separazione di miscele a basso contenuto molecolare di composti alogenati o azotati, acqua, alcoli, glicoli, acidi grassi liberi, esteri, chetoni o aldeidi.
 - Le resine Amberlite XAD e i tipi Supelpak appositamente purificati sono resine non ioniche o debolmente ioniche. Sono solo poco termostabili e vengono preferibilmente estratte o eluite con solventi (ad es. dibenzodiossine e furani policlorurati).
 - Le schiume poliuretaniche sono adatte per l'estrazione di composti non volatili in caso di portate elevate (ad es. pesticidi, bifenili policlorurati, dibenzodiossine e furani policlorurati).
 - Fasi inorganiche di estrazione
 - Le fasi inorganiche di estrazione, come l'ossido di alluminio, il floril e il gel di silice, sono utilizzate nei metodi VDI,^[59] NIOSH e OSHA per i composti organici idrofili.

Arricchimento nell'estrazione in fase solida

In letteratura sono descritte diverse applicazioni di estrazioni in fase solida e delle loro combinazioni^{[60]-[62], [54]}: se si utilizzano combinazioni, occorre fare attenzione che gli adsorbenti siano disposti con una forza di adsorbimento crescente nella direzione del flusso, in modo che i componenti facilmente sorbibili non finiscano in fasi di forte adsorbimento e non possano più essere desorbiti in seguito. Di conseguenza, il desorbimento deve avvenire nella direzione opposta.

Attenzione! Per evitare risultati inferiori, occorre prestare particolare attenzione a quanto segue:

- le fiale assorbenti devono essere attraversate dal flusso in posizione verticale, in modo da evitare la formazione di canali nella fase di adsorbimento;
- sia le portate del gas di campionamento che i carichi massimi devono essere conformi alle indicazioni del fabbricante;
- l'elevata umidità nel gas di scarico può compromettere la forza di adsorbimento;
- l'umidità nel sorbente può peggiorare le proprietà di desorbimento;
- i composti fortemente assorbenti possono muovere più facilmente le sostanze assorbite dal sorbente.

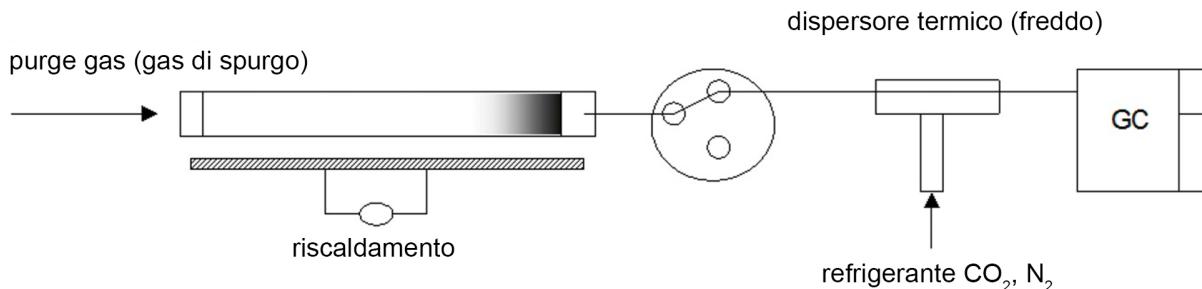
Preparazione del campione (desorbimento)

Come già specificato, vi sono due diverse modalità di desorbimento degli analiti:

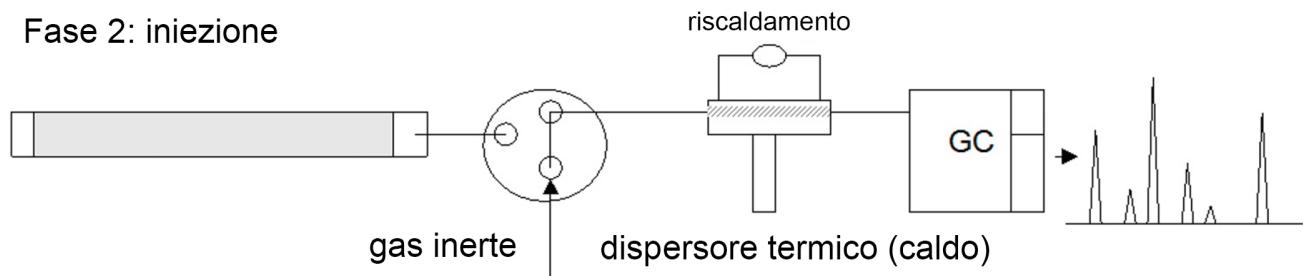
- Desorbimento termico direttamente nel gascromatografo (*purge and trap*)
 - Il desorbimento termico utilizza l'intero carico per una singola analisi (fig. 16) ed è quindi il metodo più sensibile. Funziona senza solventi ed è facile da automatizzare. Tuttavia, ogni campione è disponibile una sola volta per l'analisi e i campioni analizzati in modo errato vanno persi. Oltre al gascromatografo, per il desorbimento termico è necessaria un'unità di desorbimento.

Fig. 16 Rappresentazione schematica del processo di desorbimento termico

Fase 1: criofocalizzazione



Fase 2: iniezione



Desorbimento liquido

- Nel desorbimento liquido, la fase di adsorbimento viene estratta o eluita con un solvente. Il campione è disponibile in forma liquida e può quindi essere analizzato con un normale gascromatografo o un cromatografo liquido. I campioni sono riutilizzabili più volte nonché più flessibili da manipolare in laboratorio (standardizzazione, diluizione). A causa del picco del solvente, in genere l'analisi gascromatografica consente di rilevare solo sostanze con punto di ebollizione > esano. I composti altamente volatili, inoltre, possono evaporare durante il trattamento e portare a risultati inferiori. D'altra parte, i campioni possono essere facilmente contaminati da solventi impuri. Per ottenere limiti di rilevazione sufficientemente bassi nel desorbimento liquido, è necessario aspirare grandi volumi di campione, in modo da compensare l'effetto di diluizione.

Estrazione e analisi a spazio di testa (*headspace*)

- Il desorbimento può avvenire anche attraverso l'assorbimento dell'adsorbente in solvente. Entrambi vengono riscaldati in un recipiente di vetro sigillato per l'analisi a spazio di testa (*GC headspace*). Per la calibrazione, le soluzioni devono essere trattate allo stesso modo. Questa variante di desorbimento riduce al minimo la diluizione e le perdite di sostanze adsorbite. Si possono utilizzare solventi con punto di ebollizione più alto, come alcol benzilico, dimetileformammide, difeniletere ecc. Per ulteriori informazioni, si rimanda alle note bibliografiche qui indicate^{[63]-[67]}.
- La successiva analisi GC è un'analisi a spazio di testa. Il picco del solvente appare alla fine del cromatogramma, consentendo quindi di rilevare composti da poco a mediamente volatili con punti di ebollizione compresi tra -30 e 150 °C.
- Vantaggi dell'analisi GC a spazio di testa
 - Composti a basso punto di ebollizione rilevabili fino a -30 °C (ad es. dimetiletere, cloruro di metile).
 - Nessuna copertura di componenti nel cromatogramma da parte del picco del solvente.
 - Evita l'uso di CS₂ (tossico, altamente infiammabile).
 - Adsorbente e desorbente combinati nel recipiente di analisi (vial), senza perdite, o perdite minime, di composti a basso punto di ebollizione.
 - Possibilità di impiegare il carbone attivo come adsorbente generale.
 - Diluizione minima in fase di eluizione / desorbimento.
 - Volume di campionamento 3-15 l sufficiente.
 - Effetto dell'adsorbimento di acqua dell'adsorbente e influenza sulla precisione dell'analisi limitata a ca. 5-10 %.
 - Possibilità di posizionare l'adsorbente sotto forma di fiale impaccate molto vicino al luogo di campionamento.
 - Elevata sensibilità per sostanze a basso punto di ebollizione (< 0,5 mg/m³).
 - Bassa contaminazione e quindi lunga durata delle colonne GC.
 - Linearità dei metodi *headspace* per 4-5 decenni.
- Svantaggi dell'analisi GC a spazio di testa
 - Elevate esigenze di purezza del desorbente, con eventuale necessità di rettifica.
 - Necessità di buoni sistemi di campionamento per volumi minimi per unità di tempo (50-500 ml/min).
 - Obbligo di collaborazione e coordinamento tra il laboratorio e le persone che effettuano il campionamento.

7.4.4 Metodi di campionamento integrali

Questi metodi sono adatti solo per composti sotto forma di gas o vapore. La descrizione dettagliata di un metodo integrale è riportata nella direttiva VDI 2457 foglio 1^[68].

Recipienti

I campionatori di gas adatti per campioni integrali sono ad esempio pipette, sacche Tedlar, tamiche in acciaio o bombole a pressione.

Campionamento

Se le sostanze sono distribuite in modo omogeneo sul piano di misurazione, il campionamento può essere eseguito come misurazione puntuale, altrimenti occorre effettuare una misurazione a griglia (cfr. cap. 2).

Se possibile, si collega una pompa dietro il campionatore di gas e, prima del campionamento, si aspira un volume pari a dieci volte quello del campionatore. Se però si prevede che la sostanza da determinare venga adsorbita

sulla superficie del campionatore (effetto parete), si deve rinunciare al lavaggio con il gas di campionamento. Si utilizzano invece portacampioni pre-evacuati (pipette per gas, < 2 hPa) che vengono riempiti con gas di campionamento *in situ*^[68]. I contenitori evacuati possono essere riempiti anche tramite un ugello critico. Ciò consente di estendere il tempo di campionamento e di formare un valore di misura integrale nel tempo. Tuttavia, poiché il flusso volumetrico attraverso l'ugello critico è costante solo all'interno di una determinata pressione differenziale, solo una parte del volume può essere utilizzata.

Trasporto e stoccaggio

I campioni devono essere analizzati il più presto possibile dopo il campionamento. Durante il trasporto, i campioni devono essere protetti da luce, alte temperature (variazioni dei costituenti) e basse temperature (perdite dovute a condensa). Per i composti reattivi e a basso punto di ebollizione è necessario uno stoccaggio a basse temperature.

Analisi

La determinazione di sostanze facilmente volatili (punto di ebollizione < 80 °C) può essere eseguita per iniezione diretta nel gascromatografo mediante siringhe a tenuta di gas. I composti a bassa volatilità devono essere recuperati mediante estrazione, ad esempio con 2 ml di etere dietilico. L'analisi gascromatografica viene poi eseguita per iniezione di liquido^[68].

Sintesi dei metodi di campionamento integrali

- Vantaggi
 - Onere ridotto in termini di apparecchiature.
 - Possibilità di determinare valori istantanei.
- Svantaggi
 - Spesso i campioni non sono stabili (adsorbimento a parete e parziali reazioni conseguenti).
 - Bassa sensibilità, cioè limite di quantificazione elevato a causa del limitato volume del campione.

Il campionamento integrale è adatto, ad esempio, per controlli interni delle emissioni, ma richiede esperienza nel pre e post-trattamento dei campionatori (ad es. estrazione di pipette per gas).

Tab. 29 Metodo VDI con campionatori di gas

Grandezza di misura	Direttiva VDI
Composti organici in generale	2457 foglio 5 ^[68]
Cloruro di vinile	3493 foglio 1 ^[69]

7.4.5 Analisi con gascromatografia

Il metodo della gascromatografia è adatto per l'analisi qualitativa e quantitativa di una vasta gamma di sostanze. Il campione viene iniettato nel flusso di gas inerte e poi fatto passare attraverso una colonna cromatografica rivestita con materiale adsorbente o la cui superficie è coperta da una pellicola (fase stazionaria). Nella fase stazionaria i singoli componenti del campione vengono trattenuti con intensità e tempi diversi (tempi di ritenzione). All'uscita della colonna è situato il rivelatore, che converte i singoli «pacchetti di sostanze» trasportati in un segnale misurabile, idealmente proporzionale alla quantità di sostanza. Eventuali anomalie dovute a interferenze

(ad es. separazione insufficiente) possono essere in gran parte prevenute selezionando adeguatamente la colonna di separazione, le condizioni di temperatura e/o i rivelatori selettivi.

Colonne di separazione

La scelta della colonna dipende dall'obiettivo di separazione. Per i cataloghi dei prodotti, si rimanda alle note bibliografiche qui indicate^{[55]–[58], [70]}. Nei paragrafi che seguono sono elencati alcuni vantaggi e svantaggi.

- Colonne impaccate
 - sono meno sensibili alle impurità
 - possono essere maggiormente caricate
- Colonne capillari
 - migliori prestazioni di separazione rispetto alle colonne impaccate
 - più adatte per l'analisi di tracce rispetto alle colonne impaccate (meno perdite di adsorbimento)
 - sensibili alle impurità del gas inerte
 - campioni fortemente contaminati possono ridurre la durata di vita della colonna

Rivelatori

Anche la scelta del rivelatore dipende dallo specifico obiettivo dell'analisi. Le possibilità (rilevamento selettivo), la sensibilità (limite di rivelazione), l'onere di calibrazione e i costi dei singoli rilevatori sono molto diversi e devono essere adattati alla situazione.

- Rivelatori non specifici
 - FID (rivelatore a ionizzazione di fiamma) per carbonio organico totale
 - TCD (rivelatore a conducibilità termica) per composti inorganici e organici
- Rivelatori specifici per gruppi
 - ECD (rivelatore a cattura di elettroni) per composti organici alogenati
 - PID (rivelatore a fotoionizzazione) per composti organici insaturi
 - PND (rivelatore ad azoto e fosforo) per composti contenenti P e N
 - FPD (rivelatore a fiamma fotometrica) per composti contenenti S e P
- Rivelatore molecolare
 - MS (spettrometro di massa) per composti organici e inorganici

7.4.6 Analisi con cromatografia liquida

Oltre che con la gascromatografia, le sostanze organiche nell'estrazione in fase liquida o negli estratti possono essere determinate anche con cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) o cromatografia ionica (IC)^[48].

L'HPLC si è dimostrata valida nell'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (cfr. cap. 7.5) e degli acidi carbossilici volatili. In questo metodo, il campione viene fatto passare attraverso una colonna di separazione con un flusso di liquido, dove viene separato. Come rivelatori possono essere utilizzate varie tecniche:

- rivelazione ottica: UV/VIS, fluorimetria, emissione di fiamma
- rivelazione elettrochimica: coulometria, polarografia, conducibilità

Sono possibili abbinamenti con altri sistemi di analisi complessi, come lo spettrometro di massa o lo spettrometro a emissione atomica.

7.5 Altri metodi per la determinazione di singole sostanze e gruppi di sostanze

Nota preliminare

I metodi NIOSH e OSHA sono stati elaborati per valutare l'esposizione dei lavoratori. In determinate condizioni possono rivelarsi idonei anche per la misurazione delle emissioni. In ogni caso, occorre prevenire la condensazione dell'acqua sugli adsorbenti. Per evitare rotture, è necessario attenersi ai volumi di estrazione e alle portate prescritti. Per la preparazione e l'esecuzione, si deve fare riferimento alla specifica originale, testando accuratamente l'intera procedura, dal campionamento all'analisi, in modo da garantire la qualità delle misurazioni. Quella riportata qui di seguito è quindi solo una breve panoramica.

7.5.1 Ammine alifatiche

Tab. 30 Breve descrizione del metodo NIOSH n. 2010

Il metodo NIOSH 2010 può essere utilizzato per la determinazione della dietilammina e della dimetilammina.

Campionamento	Il campionamento viene eseguito con tubi di adsorbimento in gel di silice (150 mg / 75 mg) con un flusso volumetrico da 0,01 a 1,0 l/min, fino a un volume massimo di 3-30 l.								
Trattamento, analisi	Il desorbimento viene eseguito con una soluzione diluita di acido solforico-metanolo in un bagno a ultrasuoni. La quantificazione viene eseguita dopo la separazione nel gaschromatografo con FID.								
Parametri	<table border="1"> <tr> <td>Volume del gas di campionamento</td> <td>da 3 a 30 l (max.)</td> </tr> <tr> <td>Flusso volumetrico</td> <td>da 0,01 a 1,0 l/min</td> </tr> <tr> <td>Intervallo di misurazione</td> <td>Dietilammina: da 36 a 165 mg/m³ Dimetilammina: da 7 a 30 mg/m³</td> </tr> <tr> <td>Incertezza di misura</td> <td>ca. ± 25 % (relativa)</td> </tr> </table>	Volume del gas di campionamento	da 3 a 30 l (max.)	Flusso volumetrico	da 0,01 a 1,0 l/min	Intervallo di misurazione	Dietilammina: da 36 a 165 mg/m ³ Dimetilammina: da 7 a 30 mg/m ³	Incertezza di misura	ca. ± 25 % (relativa)
Volume del gas di campionamento	da 3 a 30 l (max.)								
Flusso volumetrico	da 0,01 a 1,0 l/min								
Intervallo di misurazione	Dietilammina: da 36 a 165 mg/m ³ Dimetilammina: da 7 a 30 mg/m ³								
Incertezza di misura	ca. ± 25 % (relativa)								

Per le ammine aromatiche, quali anilina, o-toluidina, 2,4-xilidina, N,N-dimetil-p-toluidina e N,N-dimetilanilina, è disponibile il metodo NIOSH 2002.

7.5.2 Benzeno/toluene/xilene

Tab. 31 Breve descrizione del metodo NIOSH 1501

Il metodo NIOSH 1501 può essere utilizzato per la determinazione del benzene nell'aria di scarico. Il metodo è adatto anche per i seguenti composti (designazioni originali in inglese): cumene, a-methylstyrene, styrene, vinyltoluene, p-tert-butyltoluene, ethylbenzene, naphthalene, toluene and xylene.

Campionamento	Adsorbimento su carbone attivo 100 mg / 50 mg con un flusso da 0,01 a 1 l/min fino a un volume massimo di 30 l. È ragionevole prevedere una rottura per volumi superiori a 45 l e concentrazioni superiori a 150 mg/m ³ .
Trattamento	Desorbimento con CS ₂ . Non vengono fornite informazioni sulla durata di conservazione dei campioni.
Analisi	Gascromatografia con rivelazione a ionizzazione di fiamma.
Parametri	Nell'intervallo da 0,09 a 0,35 mg (assoluto, per campione), la precisione (s _r) è indicata con 0,036. L'elevato tenore di umidità e la presenza di altre sostanze organiche possono provocare una rottura o modificare le proprietà di desorbimento. A seconda della colonna e delle condizioni di separazione, possono interferire altre sostanze.

7.5.3 Ossido di etilene

Tab. 32 Breve descrizione del metodo OSHA 50

Il metodo OSHA 50 può essere utilizzato per la determinazione dell'ossido di etilene (ossirano), utilizzato ad esempio negli sterilizzatori a freddo.

Campionamento	Arricchimento adsorbente su fiale a carbone attivo saturate con HBr (sono disponibili in commercio fiale già preparate). L'ossido di etilene reagisce sul carbone attivo con HBr per formare 2-bromoetanolo più stabile. Si raccomanda di effettuare un doppio campionamento.
Trattamento, analisi	Il desorbimento liquido viene eseguito con di metileformammide (1 ml per strato adsorbente), seguito da esterificazione del 2-bromoetanolo. Il derivato è quantificato con GC/ECD.
Parametri	Volume del gas di campionamento 1-24 l (max.) Flusso volumetrico 0,1 l/min Limite di quantificazione ca. 5 µg/m ³ (con 24 l di volume di aspirazione) Incertezza di misura ca. ± 25 % (relativa)

7.5.4 Formaldeide

Tab. 33 Breve descrizione dei metodi

I metodi seguenti possono essere utilizzati per la determinazione della formaldeide.

Metodo NIOSH 2016	Metodo NIOSH 3500
Adsorbimento su cartucce di gel di silice impregnate di (2-idrossimetil)piperidina, eluizione con acetonitrile, quantificazione con rivelazione HPLC/UV.	Filtrazione (PTFE 2 µm), assorbimento in impinger con soluzione di bisolfite di sodio all'1 %, quantificazione con spettrometria di assorbimento VIS.

Tab. 34 Parametri

Metodo	2016	3500
Volume del gas di campionamento	15 l (max.)	100 l (max.)
Flusso volumetrico	0,1-1,5 l/min	0,2-1 l/min
Intervallo di misurazione	25-2450 µg/m ³	1,25 – 7,5 mg/m ³
Incetezza di misura	ca. ± 25 % (relativa)	

7.5.5 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Per la determinazione della concentrazione massica degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nei gas di scarico, sono disponibili le seguenti direttive:

- Campionamento per IPA con apparecchiature analogiche a quelle impiegate per PCDD/F (norma ISO 11338 fogli 1 e 2^[71])
- Determinazione degli IPA nel gas di scarico dei motori a benzina e diesel delle autovetture (direttiva VDI 3872 fogli 1^[72] e 2^[73])
- Determinazione degli IPA nel gas di scarico degli impianti industriali stazionari con il metodo della diluizione (direttiva VDI 3873 foglio 1^[74])
- Determinazione di IPA gassosi e particellari nell'aria ambiente (norma ISO 12884^[75])

Le concentrazioni usuali di questi composti si situano nel campo delle ultratracce ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ciò richiede una convalida dettagliata dei metodi da parte di ogni utente.

Nell'ambito della Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza del 1979 (*Convention on long-range transboundary air pollution*, CLRTAP) della Commissione economica per l'Europa delle Nazioni Unite (UNECE), nel 1998 è stato adottato un protocollo sugli inquinanti organici persistenti. Questo protocollo stabilisce, tra l'altro, che, ai fini degli inventari delle emissioni, per gli IPA devono essere rilevate le quattro sostanze indicatrici riportate qui di seguito. Anche la Svizzera intende ratificare questo protocollo:

- benzo[b]fluorantene
- benzo[k]fluorantene
- benzo[a]pirene
- indeno[1,2,3-cd]pirene

Inoltre, a causa delle loro caratteristiche cancerogene e mutagene, hanno particolare rilevanza gli IPA riportati qui di seguito:

- benzo[a]antracene
- dibenzo[a,h]antracene

Tab. 35 Breve descrizione dei metodi ISO 11338

Campionamento	Sono descritti tre diversi metodi di campionamento, designati come equivalenti.
Metodo per diluizione	Configurazione: sonda / tubo di aspirazione / aria di diluizione trattata / camera di miscelazione / filtro / adsorbitore a 2 stadi / pompa / misuratore di volume
Metodo filtro / raffreddatore	Configurazione: sonda / tubo di aspirazione / filtro / raffreddatore / pistone condensa / adsorbitore a 2 stadi / pompa / misuratore di volume (con o senza flusso parziale)
Metodo a sonda raffreddata	Configurazione: sonda / tubo di aspirazione (raffreddato) / pistone condensa / adsorbitore a 2 stadi / filtro / pompa / misuratore di volume
Altre condizioni importanti per il campionamento	<ul style="list-style-type: none"> • campionamento isocinetico • misurazione a griglia • filtro riscaldato < 120 °C • temperatura dopo il condensatore < 20 °C • come supporti adsorbenti, si possono utilizzare XAD-2, Poropak PS o schiuma poliuretanica • proteggere e conservare i campioni al riparo dalla luce
Trattamento	Viene trattata una parte aliquota dell'estratto (acetone o metanolo; toluene) prodotto dall'apparecchiatura di estrazione conformemente alla direttiva VDI 3872 ^[42] (purificazione cromatografica degli estratti su gel di silice, frazionamento per cromatografia).
Analisi	L'analisi viene eseguita con la cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC) combinata con rivelazione UV e a fluorescenza o con separazione gascromatografica e rivelazione in spettrometria di massa. La quantificazione viene eseguita con il supporto di una serie di diluizioni e di standard interni.

7.5.6 Tetracloroetilene (PER)

Tab. 36 Breve descrizione del metodo NIOSH 1003 (idrocarburi alogenati)

Il metodo NIOSH 1003 può essere utilizzato per la determinazione del tetracloroetilene nell'aria di scarico. Il metodo è adatto anche per i seguenti composti (designazioni originali in inglese): benzyl chloride, bromoform, carbontetrachloride, chlorobenzene, chlorobromomethane, chloroform, o- and p-dichlorobenzene, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethylene, ethylene dichloride, hexachloroethane, 1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethylene, 1,1,2-trichloroethane and 1,2,3-trichloropropane.

Campionamento	Arricchimento adsorbente su fiale a carbone attivo (prodotti idonei già pronti sono disponibili in commercio). Si consiglia di eseguire doppi campionamenti, collegando ogni volta due fiale, una dopo l'altra, nella misura in cui la seconda funge da controllo (accertamento rotture).
Trattamento, analisi	Desorbimento liquido con CS ₂ (1 ml per strato adsorbente), con aggiunta di uno standard interno, analisi con GC/FID
Parametri	Volume del gas di campionamento 0,2 – 40 l (max.), tipico 3
Flusso volumetrico	0,01 – 0,2 l/min
Limite di quantificazione	a seconda del metodo cromatografico 3 – 20 mg/m ³ (con 3 l di volume di aspirazione)
Incertezza di misura	ca. ± 25 % (relativa)

7.5.7 Diossine e furani policlorurati

Il metodo di riferimento per la determinazione della concentrazione massica di dibenzo-p-diossine e dibenzofurani nei gas di scarico è quello prescritto dalla norma EN 1948 1 – 3^[76]. La norma è composta da tre parti:

- Foglio 1 Campionamento
- Foglio 2 Estrazione e purificazione
- Foglio 3 Identificazione e quantificazione

Tab. 37 Fattori internazionali di tossicità equivalente

Congenere diossina	I-TEF	Congenere furano	I-TEF
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2, 3,7,8-PeCDD	0,5	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
		1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

Vengono identificati e quantificati sette singoli congeneri di diossine su 70 isomeri (con sostituzioni di cloro per le posizioni 2,3,7,8) e dieci singoli congeneri di furani su 140 isomeri (con sostituzioni di cloro per le posizioni 2,3,7,8). Utilizzando i fattori internazionali di tossicità equivalente (I-TEF) nella tabella 4, si calcola la tossicità equivalente (I-TEQ) a partire da questi 17 composti.

Le concentrazioni abituali di questi composti si situano nel campo delle ultratracce (ng/m³). Ciò richiede una convalida dettagliata dei metodi da parte di ogni utente.

7.5.8 Breve descrizione dei metodi

Tab. 38 Breve descrizione dei metodi

Campionamento (foglio 1)	
Sono descritti tre diversi metodi di campionamento, designati come equivalenti	
Metodo del filtro / raffreddatore (metodo LAGA)	Configurazione: sonda / tubo di aspirazione / filtro / raffreddatore / pistone condensa / adsorbitore a 2 stadi / pompa / misuratore di volume (con o senza flusso parziale)
Metodo di diluizione	Configurazione: sonda / tubo di aspirazione / aria di diluizione trattata / camera di miscelazione / filtro / adsorbitore a 2 stadi / pompa / misuratore di volume
Metodo a sonda raffreddata	Configurazione: sonda / tubo di aspirazione (raffreddato) / pistone condensa / adsorbitore a 2 stadi / filtro / pompa / misuratore di volume
Altre condizioni importanti per il campionamento	<ul style="list-style-type: none"> Campionamento isocinetico Misurazione a griglia Il picco nel primo stadio di arricchimento (componenti marcati $^{13}\text{C}_{12}$) viene utilizzato per controllare il campionamento. Questo valore non viene preso in considerazione nella quantificazione. Durata del campionamento: da 4 a 8 ore circa

Trattamento (foglio 2)

La determinazione di PCDD/PCDF si basa sulla quantificazione mediante la tecnica di diluizione isotopica con GC/MS. I congeneri di PCDD/PCDF clorosostituiti marcati $^{13}\text{C}_{12}$ 2,3,7,8 vengono aggiunti in diverse fasi dell'intero processo. In una prima fase, i composti da analizzare vengono estratti dai dispositivi di campionamento e dalle fasi di estrazione utilizzando vari solventi. Gli estratti grezzi così ottenuti vengono concentrati e poi purificati con complessi metodi di cromatografia liquida. La norma fornisce esempi di tali metodi, ma specifica solo i criteri di qualità da raggiungere.

Analisi (foglio 3)

L'analisi degli estratti purificati viene eseguita mediante gaschromatografia ad alta risoluzione con rivelazione in spettrometria di massa. La quantificazione viene eseguita con il supporto di una serie di diluizioni e di standard interni. Con questo metodo si tiene conto delle perdite che si verificano durante l'estrazione e il trattamento.

Parametri	I parametri dipendono in larga misura dalla matrice del campione. Durante le misurazioni di convalida, nell'ambito dell'elaborazione della norma, sono stati determinati i limiti di rivelazione nell'intervallo di pg/m^3
-----------	--

Bibliografia

- [31] Ordinanza del 16 dicembre 1985 contro l'inquinamento atmosferico (OIA); 814.318.142.1 (stato: 15 luglio 2010).
- [32] 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 (maggio 2013).
- [33] 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 (maggio 2013).
- [34] Direttiva VDI 3481 foglio 3; Messen gasförmiger Emissionen, Messen von flüchtigen organischen Verbindungen, insbesondere von Lösungsmitteln mit dem Flammenionisationsdetektor (FID) (1995, confermata 2006).
- [35] Direttiva VDI 3481 foglio 6; Messen gasförmiger Emissionen, Auswahl und Anwendung von C-Summenverfahren (1994, confermata 2010).

-
- [36] Scanlon J.T., Willis D.E. 1985: *Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept*, Journal of Chromatographic Science, 1985, 23: p. 333.
 - [37] 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 (marzo 2015).
 - [38] Direttiva VDI 2457 foglio 1; Messen gasförmiger Emissionen; Chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen – Grundlagen (1997, confermata 2008).
 - [39] *NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards*, US Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, USA, 2005.
 - [40] James R.H. et al. 1986: Development of Analytical Methods for Ambient Monitoring and Source Testing for Toxic Organic Compounds, Volume 1 Literatur Review, National Technical Information Service NTIS, U.S. Department of Commerce, Microfine Ltd., Hampshire UK.
 - [41] Thomason M.M. et al. 1986: *Development of Analytical Methods for Ambient Monitoring and Source Testing for Toxic Organic Compounds*, Volume 2 Experimental Studies, National Technical Information Service NTIS, U.S. Department of Commerce, Microfine Ltd., Hampshire UK.
 - [42] Harris J.C. et al. 1984: *Sampling and Analysis Methods for Hazardous Waste Combustion*, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/8-84-002, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA 22161.
 - [43] Hansen E.M. 1984: *Protocol for the Collection and Analysis of Volatile POHCs Using VOST*, Environmental Protection Agency, EPA-600/8-84-007, National Technical Information Service, Springfield VA 22161.
 - [44] Schlickenrieder L.M. et al. 1985: *Modified Method 5 Train and Source Assessment Sampling System*; Operators Manual, Environmental Protection Agency, EPA-600/8-84-003, National Technical Information Service, Springfield VA 22161 (1985).
 - [45] *Richtlinienwerk des VDI Verein Deutscher Ingenieure*, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN, VDI-Handbuch Band 5, Analysen- und Messverfahren.
 - [46] *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air* (ad es. www.epa.gov/ttnamti1/files/am-bient/airtox/tocomp99.pdf).
 - [47] Direttiva VDI 2457 foglio 2; Messen gasförmiger Emissionen, Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme durch Absorption in tiefkaltem Lösemittel (2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, Methyldiglykol) (1996, confermata 2007).
 - [48] Direttiva VDI 2457 foglio 4; Messen gasförmiger Emissionen, Chromatografische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme von sauren Komponenten in alkalischen wässrigen Lösungen – Analyse mit Ionenchromatographie (2000, confermata 2006).
 - [49] Direttiva VDI 2460 foglio 2; Messen gasförmiger Emissionen, Infrarotspektrometrische Bestimmung von Dimethylformamid (1974, confermata 2005).
 - [50] Direttiva VDI 2460 foglio 3; Messen gasförmiger Emissionen, Infrarotspektrometrische Bestimmung von Kresolen (1981, confermata 2008).
 - [51] Direttiva VDI 3496 foglio 1; Messen gasförmiger Emissionen, Bestimmung der durch Absorption in Schwefelsäure erfassbaren basischen Stickstoffverbindungen (1982, confermata 2008).
 - [52] Direttiva VDI 3862 foglio 1; Messen gasförmiger Emissionen, Messen aliphatischer Aldehyde (C1 bis C3) nach dem MBTH-Verfahren (1990, confermata 2006).

-
- [53] Sturges W.T., Elkins J.W. 1993: *Use of Adsorbent to Collect Selected Halocarbons and Hydrohalocarbons of Environmental Interest from Large Air Volumes*, J. Chromatogr., 642: p.123.
 - [54] Matisova E., Skrabakova S. 1995: *Carbon Sorbents and their Utilization for the Preconcentration of Organic Pollutants in Environmental Samples*, J. Chromatogr. 707: p.145.
 - [55] Supelco Svizzera, www.sigmaaldrich.com/switzerland-schweiz.html
 - [56] BGB Analytik Schweiz, www.bgb-analytik.ch/
 - [57] Hewlett Packard Chromatographie, www.gmi-inc.com/
 - [58] Bruno T.J. 1995: *Handbook for the Analysis and Identification of Alternative Refrigerants*, CRC Press, Inc.
 - [59] Direttiva VDI 2457 foglio 3; Messen gasförmiger Emissionen, Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen, Messen substituierter Aniline, Probenahme durch Adsorption an festen Sammelphasen (1996, confermata 2007).
 - [60] Figge K., Rabel W., Wieck A. 1987: *Adsorption zur Anreicherung von organischen Luftinhaltstoffen; Experimentelle Bestimmung von spezifischen Retentions- und Durchbruchsvolumina*, Fresenius Z Anal Chem, 327: p. 261.
 - [61] Brunner F., Crescentini G., Mangani F. 1990: *Graphitized Carbon Black: A Unique Adsorbent for Gas Chromatography and Related Techniques*, Chromatographia 30: p. 565.
 - [62] Camel V., Caude M. 1995: *Tace Enrichement Methods for the Determination of Organic Pollutants in Ambient Air*, J. Chromatogr. A; 710: p. 3.
 - [63] Kolb B. 1984: *Applied Headspace Gas Chromatography*, John Wiley and Sons.
 - [64] Hachenberg H., Schmidt A.P. 1985: *Gas Chromatographic Headspace Analysis*, John Wiley and Sons.
 - [65] Herber U., Meisch H.U. 1995: *Studies about the desorption of volatile halocarbons from active carbon by application of static headspace gas chromatography*, Fres. J. Anal. Chem. 353: 219 – 221.
 - [66] Kolb B. 1987: *Die Analyse von Schadstoffen mittels der gaschromatographischen Dampfraumanalyse*, Chemie für Labor und Betrieb 38: 2 – 7.
 - [67] Krebs G., Schneider E. 1991: *Head Space GC-Analytik flüchtiger aromatischer und halogenierter Kohlenwasserstoffe aus Bodenluft*, GIT Fachz. Lab. 1: 19 – 22.
 - [68] Direttiva VDI 2457 foglio 5; Messen gasförmiger Emissionen, Chromatografische Bestimmung organischer Verbindungen, Probenahme mit Gassammelgefäß, gaschromatografische Analyse (2000, confermata 2006).
 - [69] Direttiva VDI 3493 foglio 1; Messen gasförmiger Emissionen, Messen von Vinylchlorid, Gas-Chromatographisches Verfahren, Probenahme mit Gassammelgefäß. (1982, confermata 2008).
 - [70] J&W Scientific, www.chem.agilent.com/
 - [71] ISO 11338, Stationary source emissions; Determination of mass concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (2003). Part 1 Sampling; Part 2 Preparation, clean-up and determination
 - [72] Direttiva VDI 3872 foglio 1; Messen Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und Dieselmotoren; Gaschromatographische Bestimmung (1989, confermata 2010).
 - [73] Direttiva VDI 3872 foglio 2; Messen Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Messen von PAH in verdünnten Abgasen von PKW-Otto- und Dieselmotoren mit Hilfe der Gaschromatographie – Teilstrommethode (1995, confermata 2006).

-
- [74] Direttiva VDI 3873 foglio 1; Messen von Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); an stationären industriellen Anlagen – Verdünnungsmethode (RWTÜV-Verfahren) – Gaschromatographische Bestimmung (1992, confermata 2008).
 - [75] ISO 12884; Außenluft – Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe – Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse (2000).
 - [76] EN 1948 1 – 3; Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili (marzo 2006) [Parte 1: Campionamento di PCDD/ PCDF; Parte 2: Estrazione e purificazione di PCDD/PCDF; Parte 3: Identificazione e quantificazione di PCDD/PCDF].

8 Interpretazione

Dopo aver completato la misurazione delle emissioni e aver analizzato anche i campioni in laboratorio, si procede alla raccolta dei dati e alla loro interpretazione complessiva.

Tuttavia, alcune interpretazioni devono essere effettuate già prima della misurazione vera e propria. Ad esempio, nella misurazione di particelle solide, la velocità di aspirazione dipende dalla velocità del gas di scarico e dal diametro della sonda di campionamento. Anche i componenti misurati in continuo e i valori ausiliari vengono parzialmente interpretati e controllati per verificarne la plausibilità già durante le misurazioni.

I punti seguenti sono descritti in altri capitoli:

- conversioni di pressione e volume – capitolo 1
- misurazione dei parametri fisici
velocità del gas di scarico, flusso volumetrico principale e parziale – capitolo 3

Dopo l'interpretazione, i dati vengono controllati per verificarne la plausibilità e la coerenza (cfr. cap. 10).

Plausibilità

- I risultati rientrano nell'intervallo previsto (impianto, depurazione dei gas di scarico ecc.)?
- L'andamento dei singoli valori misurati è significativo?

Coerenza

- Ad esempio, il rapporto tra ossigeno e diossido di carbonio è significativo?
- Se le misurazioni sono state eseguite in diversi punti di prelievo:
 - le differenze di concentrazione tra i vari punti di prelievo possono essere spiegate con il funzionamento dell'impianto?
 - gli andamenti temporali delle concentrazioni di inquinanti dei diversi punti corrispondono?

Le concentrazioni di inquinanti misurate sono generalmente convertite in gas di scarico secco e in condizioni normali. Per alcuni tipi di impianti, le concentrazioni di inquinanti vengono anche riferite a una determinata concentrazione di ossigeno.

8.1 Calcoli generali

Le conversioni in grandezze di riferimento non devono essere eseguite con valori istantanei bensì con valori mediati nello stesso intervallo di tempo (in linea di massima un valore medio orario). Se i risultati sono composti da più valori, per le conversioni si utilizzano i valori medi calcolati in questi intervalli.

8.1.1 Calcolo dell'umidità del gas

Di norma, vengono definiti e calcolati i seguenti parametri di umidità del gas:

f_n = concentrazione di vapore acqueo riferita al gas di scarico secco in condizioni normali [g/m³]

$$f_n = \frac{m_{H_2O,g}}{V_{n,sec.}} m_{H_2O,g} = \text{massa di acqua gassosa}$$

r_{H_2O} = frazione volumetrica di vapore acqueo nel gas di scarico **umido** [m³/m³]

$$r_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{V_{sec.} + V_{H_2O}} = \frac{V_{H_2O,n}}{V_{n,sec.} + V_{H_2O,n}} \text{ con } V_{H_2O,n} = \frac{m_{H_2O,g}}{\rho_{H_2O,n}}$$

$$r_{H_2O} = \frac{\frac{m_{H_2O,g}}{\rho_{H_2O,n}}}{V_{n,sec.} + \frac{m_{H_2O,g}}{\rho_{H_2O,n}}} = \frac{\frac{m_{H_2O,g}}{V_{n,sec.}}}{\rho_{H_2O,n} + \frac{m_{H_2O,g}}{V_{n,sec.}}} = \frac{f_n}{\rho_{H_2O,n} + f_n}$$

$$\rho_{H_2O,n} = \frac{m_{H_2O,g}}{V_{H_2O,g,n}} = \frac{M_{H_2O}}{V_{M,H_2O,g}} = \frac{18 \text{ g/mol}}{22,4 \text{ l/mol}} \times 10^3 \text{ l/m}^3 = 804 \text{ g/m}^3$$

$$r_{H_2O} = \frac{f_n [\text{g/m}^3]}{804 [\text{g/m}^3] + f_n [\text{g/m}^3]}$$

8.1.2 Conversione a un tenore di ossigeno di riferimento

Peralcuni impianti, le grandezze di riferimento sono specificate nell'ordinanza contro l'inquinamento atmosferico. L'elenco che segue ne riporta alcuni esempi:

- impianti a combustione alimentati con olio da riscaldamento o gas naturale: 3 % vol ossigeno
- impianti a combustione alimentati con legna, potenza calorifica superiore a 5 MW: 11 % vol ossigeno
- impianti in cui si bruciano rifiuti liquidi: 3 % vol ossigeno
- impianti in cui si bruciano gas di rifiuti da soli o insieme a rifiuti liquidi: 3 % vol ossigeno
- impianti in cui si bruciano rifiuti solidi da soli o insieme a rifiuti liquidi: 11 % vol ossigeno

Calcolo di c_n su determinati percentuali in volume O_{2N} nel gas di scarico.

$$c_n(O_{2N}) = c_n \times \frac{21\% - r_{O_{2N}} [\%]}{21\% - r_{O_2} [\%]}$$

Esempio

Concentrazione di inquinanti nel gas di scarico di un impianto di incenerimento dei rifiuti urbani:

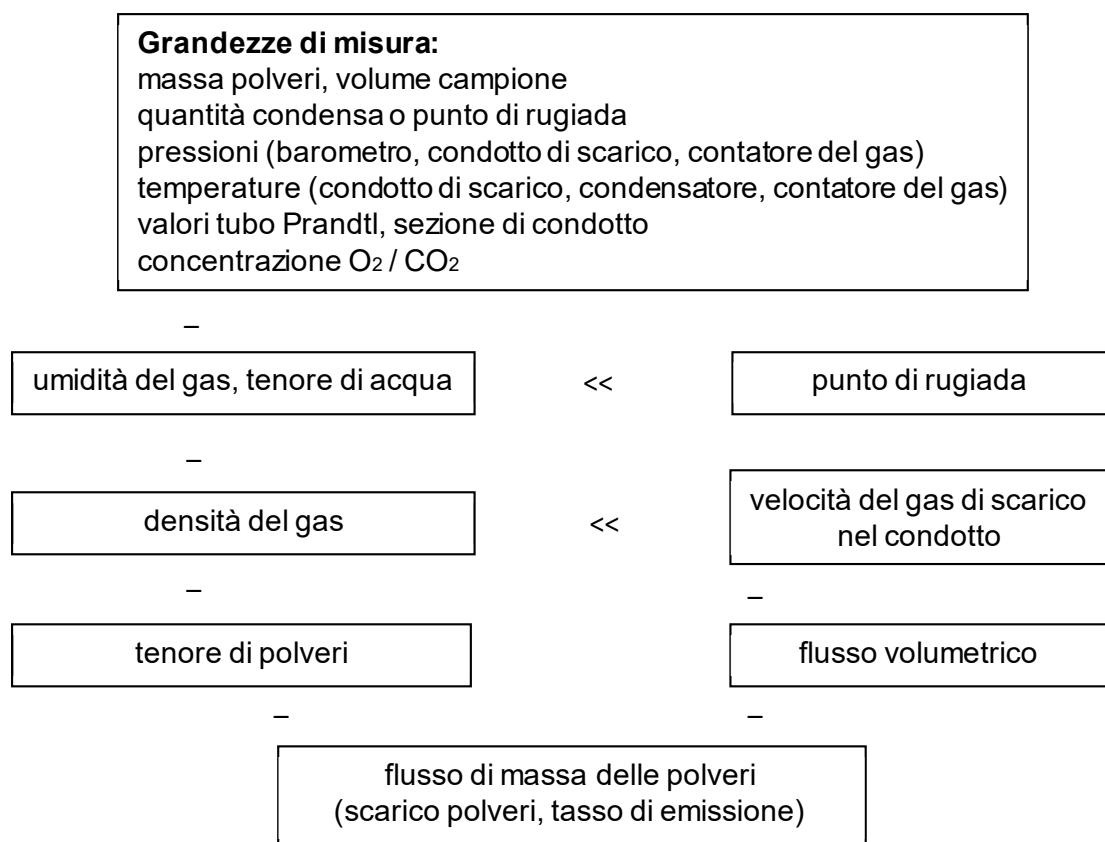
- *grandezza di riferimento*: 11% vol ossigeno
- *concentrazione di ossigeno misurata (media oraria)*: 7,6 % vol
- *concentrazione di particelle solide (media oraria)*: 30 mg/m³

$$c_n(11\% O_2) = 30,0 \times \frac{21\% - 11,0}{21\% - 7,6} = 22,4 \text{ mg/m}^3$$

8.2 Misurazione delle polveri

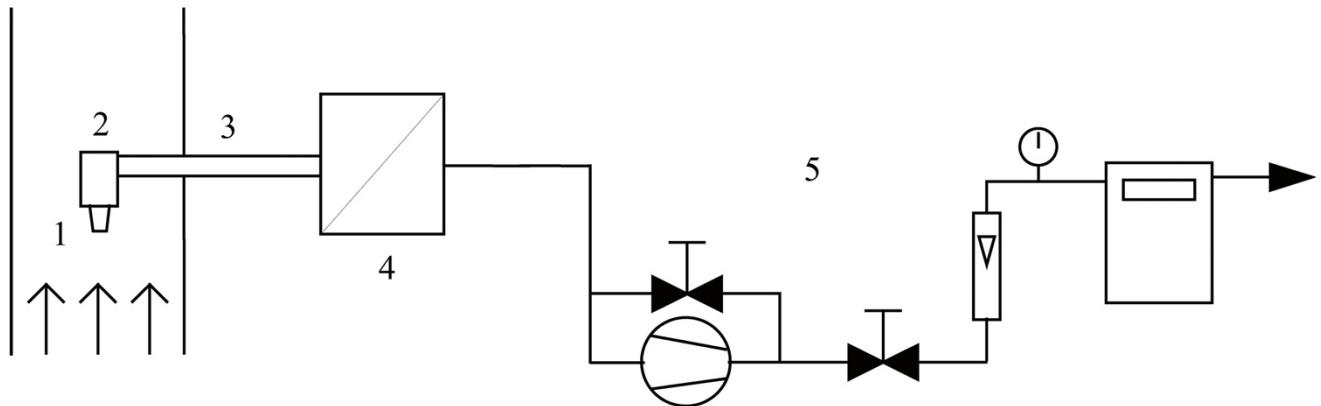
8.2.1 Schema del processo di calcolo

Fig. 17 Schema del processo di calcolo



8.2.2 Esempio di calcolo

Fig. 18 Schema di misurazione



1 Sonda di campionamento; 2 Filtro piano e gomito; 3 Tubo di aspirazione; 4 Raffreddatore con recipiente per condensa; 5 Pompa, rotametro, contatore del gas

Sono stati misurati i parametri seguenti:

Tab. 39 Grandezze di misura

Massa di polveri sul filtro	m_{ST}	113,2	mg
Volume del campione aspirato (condizioni del contatore del gas)	V_B	4,66	m^3
Condensa	m_{H2O}	375	g
Pressione barometrica	b	965	mbar
Differenza tra pressione statica nel condotto di scarico e nell'ambiente	Δp_{sR}	3,8	mbar
Differenza tra pressione nel contatore del gas e nell'ambiente	Δp_{sG}	0,0	mbar
Differenza di pressione tubo Prandtl (quadrato dei valori radice mediati di tutti i punti della rete)	Δp	0,563	mbar
Temperatura nel condotto di scarico	T_R	203	°C
Temperatura all'uscita del condensatore	T_K	32	°C
Temperatura nel contatore del gas	T_G	33	°C
Frazione volumetrica di diossido di azoto (secco)	r_{CO_2}	11,7	%
Frazione volumetrica di ossigeno (secco)	r_{O_2}	7,6	%
Sezione del condotto di scarico	A	4,52	m^2

8.2.3 Volume del flusso parziale

Calcolo del volume del campione aspirato in condizioni normali

Umido

Equazione ideale del gas: conversione delle condizioni del contatore del gas in condizioni normali (incl. umidità residua)

$$V_{n,f} = V_G \times \frac{T_n \times (b + \Delta p_{SG})}{T_G \times p_n} = 4,66 \frac{273 \times (965 + 0)}{(33 + 273) \times 1013} = 3,96 \text{ m}^3$$

Secco

Equazione ideale del gas: conversione delle condizioni del contatore del gas in condizioni normali

$$V_{n,sec.} = V_G \times \frac{T_n \times (b + \Delta p_{SG} - p_{H_2O})}{T_G \times p_n} = 4,66 \frac{273 \times (965 + 0 - 47,6)}{(33 + 273) \times 1013} = 3,77 \text{ m}^3$$

p_{H_2O} = la pressione parziale del vapore acqueo nel recipiente di condensa ($T_K = 32 + 273 = 305 \text{ K}$) viene ricavata da una tabella o da una curva di pressione del vapore: $p_{H_2O} = 47,6 \text{ mbar}$

Concentrazioni di vapore acqueo, con riferimento al gas di scarico SECCO

$$f_n = \frac{m_{H_2O,K}}{V_{n,sec.}} + \frac{p_{H_2O} \times \rho_{H_2O,n}}{b - \Delta p_{SG} - p_{H_2O}}$$

Condensa Umidità residua

$m_{H_2O,K}$ = massa di acqua condensata

$$f_n = \frac{375}{3,77} + \frac{47,6 \times 804}{965 - 0 - 47,6} = 141 \text{ g/m}^3$$

Frazione volumetrica del vapore acqueo nel gas di scarico UMIDO

$$r_{H_2O} = \frac{f_n}{\rho_{H_2O,n} + f_n} = \frac{141}{804 + 141} = 0,149 = 14,9 \%$$

Calcolo diretto di r_{H_2O}

$$r_{H_2O} = \frac{\text{volume vapore acqueo}}{\text{volume totale (umido)}} = \frac{\frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O,n}} + V_{n,f} \times \frac{p_{H_2O}}{(b + \Delta p_{SG})}}{V_{n,f} + \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O,n}}}$$

$$r_{H_2O} = \frac{\frac{375}{804} + 3,96 \times \frac{47,6}{(965 + 0)}}{3,96 + \frac{375}{804}} = \frac{14,9\%}{100\%} = 14,9\%$$

Determinazione del punto di rugiada nel condotto di scarico

Calcolo della pressione parziale del vapore acqueo nel condotto di scarico:

$$p_{H_2O} = r_{H_2O} \times (b + \Delta p_{SR}) = \times \frac{14,9\%}{100\%} (965 - 3,8) = 143 \text{ mbar}$$

La temperatura del punto di rugiada τ corrispondente viene sempre ricavata da una tabella o da una curva di pressione del vapore. Se il punto di rugiada nel gas di scarico viene misurato direttamente, è possibile calcolare le concentrazioni di vapore acqueo seguendo l'ordine inverso.

$$\begin{aligned} p_{H_2O} &= 143 \text{ mbar} \\ \tau &= 53,0 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

8.2.4 Calcolo del flusso volumetrico principale

Calcolo della densità del gas

Il calcolo viene eseguito proporzionalmente in base ai valori noti di densità dei gas puri ρ_n , dove i componenti gassosi, presenti solo in tracce (< 1 %), di solito non devono essere considerati.

$$\rho_n = \sum_i r_i \times \rho_{n,i}$$

Densità del gas secco in condizioni normali:

$$\begin{aligned} \rho_n &= r_{CO_2} \times \rho_{CO_2} + r_{O_2} \times \rho_{O_2} + (1 - r_{CO_2} - r_{O_2}) \times \rho_{N_2} \\ \rho_n &= \frac{11,7\%}{100\%} \times 1,977 + \frac{7,6\%}{100\%} \times 1,429 + \left(1 - \frac{11,7\%}{100\%} - \frac{7,6\%}{100\%}\right) \times 1,257 = 1,354 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

Densità del gas umido in condizioni normali:

$$\rho_{n,f} = r_{H_2O} \times \rho_{H_2O} + (1 - r_{H_2O}) \times \rho_n$$

$$\rho_{n,f} = \frac{14,9\%}{100\%} \times 0,804 + \left(1 - \frac{14,9\%}{100\%}\right) \times 1,354 = 1,272 \text{ kg/m}^3$$

Densità del gas umido alle condizioni del condotto:

$$\rho_R = \rho_{n,f} \frac{T_n \times (b + \Delta p_{sR})}{T_R \times p_n} = 1,272 \frac{273 \times (965 - 3,8)}{(203 + 273) \times 1013} = 0,692 \text{ kg/m}^3$$

Calcolo della velocità del gas

La velocità media può essere determinata a partire dalle misurazioni del tubo Prandtl nel camino e dalla densità del gas di scarico:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2 \times \Delta p}{\rho_R}} = \sqrt{\frac{200 \times 0,563 \text{ mbar}}{0,692 \text{ kg/m}^3}} = 12,8 \text{ m/s}$$

Flusso volumetrico principale in condizioni diverse

Condizioni di esercizio:

$$\dot{V}_R = \bar{v} \times A = 12,8 \text{ m/s} \times 4,52 \text{ m}^2 \times 3600 \text{ s/h} = 208 282 \text{ m}^3/\text{h}$$

In condizioni normali, umido:

$$\dot{V}_{n,f} = V_R \times \frac{T_n \times (b + \Delta p_{sR})}{T_R \times p_n} = 208 282 \times \frac{273 \times (965 - 3,8)}{(203 + 273) \times 1013} = 113 347 \text{ m}^3/\text{h}$$

In condizioni normali, secco:

$$\dot{V}_n = V_{n,f} \times (1 - r_{H_2O}) = 113 347 \times \left(1 - \frac{14,9\%}{100\%}\right) = 96 458 \text{ m}^3/\text{h}$$

8.2.5 Calcolo delle emissioni di polveri

Tenore di polveri:

$$c_n = \frac{m_{St}}{V_{n,sec.}} = \frac{113,2}{3,77} = 30,0 \text{ mg/m}^3$$

Calcolo di c_n in relazione alla grandezza di riferimento (11 % vol ossigeno)

$$c_{2n}(O_{2N}) = c_n \times \frac{21\% - r_{O_{2N}}[\%]}{21\% - r_{O_2}[\%]}$$

$$c_n(11\% O_2) = 30,0 \times \frac{21\% - 11\%}{21\% - 7,6\%} = 22,4 \text{ mg/m}^3$$

Flusso di massa delle polveri emesse:

$$\dot{m} = c_n \times \dot{V}_n = 30,0 \text{ mg/m}^3 \times 96\,458 \text{ m}^3 \text{ h} \times 10^{-6} \text{ mg/kg} = 2,89 \text{ kg/h}$$

8.2.6 Riepilogo dei risultati (singoli valori)

Tab. 40 Riepilogo dei risultati (singoli valori)

Parametri fisici					
Pressione dell'aria	mbar	965	±	10	
Depressione statica nel condotto del gas di scarico	mbar	3,8	±	0,1	
Temperatura del gas di scarico	°C	203	±	10	
Velocità media del gas di scarico	m/s	12,8	±	0,6	
Flusso volumetrico:					
Stato di esercizio, umido	m³/h	208 000	±	10 400	
Condizioni normali, secco	m³/h	96 500	±	7 700	
Grandezze di riferimento					
Ossigeno	% vol	7,6	±	0,5	
Diossido di carbonio	% vol	11,7	±	1,2	
Tenore di acqua nel gas di scarico umido	% vol	14,9	±	1,5	
Punto di rugiada	°C	53,0	±	2,0	
Inquinanti					
riferimento a 11 % vol O ₂					
Concentrazione di polveri	mg/m ³	30,0	±	4,5	22,4 ± 3,5
Flusso di massa: polveri	kg/h	2,89	±	0,52	

9 Incertezza di misura

In linea di principio, ogni misurazione è soggetta a errori, i quali fanno sì che il valore misurato si discosti dal valore vero. L'entità di questa deviazione dipende dal metodo di misurazione, dalla qualità degli standard di calibrazione e dalla manipolazione del dispositivo di misurazione. L'affidabilità dei valori misurati, dei risultati e dei metodi di misurazione deve quindi essere quantificata per ogni misurazione, indicando l'incertezza di misura.

9.1 Definizioni

Le definizioni dei termini utilizzati corrispondono a quelle delle norme DIN 1319, parte 3^[78] e DIN 55350, parte 13^[79].

- **Valore vero**
 - valore effettivo della grandezza di misura nelle condizioni prevalenti durante la misurazione.
- **Valore atteso**
 - media di tutti i valori misurati, che può essere ottenuta ripetendo continuamente la misurazione in condizioni identiche. Il valore atteso di un metodo di misurazione si differenzia dal valore vero per l'errore sistematico di tale metodo.
- **Accuratezza**
 - indicazione qualitativa del grado di approssimazione dei risultati della misurazione al valore vero. L'accuratezza comprende entrambe le componenti di esattezza e precisione.
- **Esattezza**
 - indicazione qualitativa del grado di approssimazione del valore atteso di un metodo di misurazione al valore vero.
- **Precisione**
 - indicazione qualitativa del grado di approssimazione di risultati di misurazione indipendenti tra loro nell'applicazione ripetuta di un metodo di misurazione stabilito;
 - espressione qualitativa per la dispersione dei risultati.
- **Errore di misurazione, deviazione di misurazione**
 - differenza tra un valore misurato e il valore vero. L'errore di misurazione comprende una componente sistematica e una casuale;
 - in luogo del termine errore, la norma DIN utilizza oggi il termine «deviazione». Nella presente raccomandazione entrambi i termini sono utilizzati con identici significati;
 - errore assoluto Δ_x = deviazione del valore misurato x_a dal valore vero x : $\Delta_x = x_a - x$;
 - errore relativo ε_x = errore assoluto riferito alla grandezza vera x :

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{x} \approx \frac{\Delta x}{x_a}$$

-
- **Errore di misurazione sistematico (deviazione sistematica)**
 - componente della deviazione di misurazione che rimane costante o cambia in modo prevedibile nel corso di diverse misurazioni. In condizioni identiche, gli errori di misurazione sistematici sono sempre di pari entità;
 - differenza tra valore atteso e valore vero.
 - **Errore di misurazione casuale (deviazione casuale)**
 - componente della deviazione di misurazione che oscilla in modo imprevedibile nel corso di diverse misurazioni.
 - **Deviazione standard s**
 - misura per la dispersione dei valori misurati.
 - **Intervallo di confidenza**
 - intervallo riferito al risultato della misurazione che, secondo una probabilità prestabilita, include il valore atteso.
 - **Incertezza di misura u**
 - intervallo riferito al risultato della misurazione che, secondo una probabilità prestabilita, include il valore vero.
 - **Incertezza di misura relativa ,u**
 - incertezza di misura riferita al valore misurato x_a :
- $$r_u = \frac{u}{x_a}$$
- **Componente sistematica dell'incertezza di misura u_s (,u_s)**
 - la componente dell'incertezza di misura dovuta a errori sistematici non quantificabili.
 - **Componente casuale dell'incertezza di misura u_z (,u_z)**
 - la componente dell'incertezza di misura dovuta a errori casuali. Questa componente è pari all'intervallo di confidenza.
 - **Limiti di errore**
 - valori massimi concordati (positivi e negativi) per le deviazioni di visualizzazione (uscita) dei dispositivi e degli apparecchi di misurazione, i quali non devono essere superati neanche a seguito di deviazioni casuali (DIN). In generale, i fabbricanti di apparecchiature garantiscono la conformità ai limiti di errore specificati.

9.2 Determinazione dell'incertezza di misura

L'incertezza di misura è dovuta agli errori di misura sistematici non quantificabili e quelli casuali. In linea con questi due tipi di errore, anche nell'incertezza di misura si distingue tra una componente sistematica e una casuale:

$$u_x = u_s + u_z$$

u_x = incertezza di misura del singolo valore

u_s = componente sistematica (errori sistematici non riconosciuti)

u_z = componente casuale (errori casuali)

Se le due componenti non sono correlate e la parte sistematica si compone di diversi valori (3 o più), è possibile procedere a una somma quadratica delle componenti:

$$u_x = \sqrt{u_s^2 + u_z^2}$$

9.2.1 Componente sistematica U_s

La determinazione della componente sistematica dell'incertezza di misura viene effettuata mediante un'**analisi** del metodo di misurazione nel suo insieme. Si scomponete il metodo in singoli elementi (ad es. fasi di lavoro), si determina o stima l'incertezza sistematica di ogni singolo elemento e poi si calcola la componente sistematica dell'**incertezza di misura di tutto il metodo di misurazione mediante la somma quadratica dei singoli valori**:

$$u_s = \sqrt{u_{s1}^2 + u_{s2}^2 + \dots + u_{sn}^2}$$

9.2.2 Componente casuale U_z

Se i valori misurati o le deviazioni dei valori misurati rispetto al valore vero sono normalmente distribuiti, la **componente casuale dell'incertezza di misura** (l'intervallo di confidenza) può essere facilmente calcolata partendo dalla deviazione standard, che a sua volta può essere determinata attraverso una serie di misurazioni multiple.

Calcolo della deviazione standard a partire da misurazioni multiple su un campione

Vengono eseguite n misurazioni seriali dello stesso gas di prova o n misurazioni simultanee nell'aria di scarico.

(9.1)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

s = deviazione standard

x_i = valore misurato della i -esima misurazione

n = numero di misurazioni

Calcolo della deviazione standard a partire da m determinazioni in doppio

Per m tempi di campionamento, ogni volta vengono eseguite due misurazioni.

(9.2)

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (x_{1j} - x_{2j})^2}{2m}}$$

m = numero di determinazioni in doppio

x_{1j}, x_{2j} = due singoli valori riferiti al tempo di campionamento j

Deviazione standard di valori medi

Si tratta di una deviazione inferiore a quella di un singolo valore e viene calcolata come segue:

(9.3)

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

n = numero di misurazioni; per determinazioni in doppio $n = 2m$

s = deviazione standard dei singoli valori

$s_{\bar{x}}$ = deviazione standard del valore medio

Calcolo della componente casuale dell'incertezza di misura

Il calcolo si basa sulla deviazione standard (in presenza di una distribuzione normale, cfr. sopra).

$$u_{z,x} = \pm s_x \times t_{f,P}$$

$u_{z,x}$ = componente casuale dell'incertezza di misura di un singolo valore

s_x = deviazione standard (equazioni 9.1 o 9.2) dei valori misurati o delle loro deviazioni rispetto al valore vero

$t_{f,P}$ = fattore t per gradi di libertà f e affidabilità P

Analogamente a (9.3), la componente casuale dell'incertezza di misura deriva dal **valore medio**:

$$u_{z,\bar{x}} = \pm s_{\bar{x}} \times t_{f,P} = \frac{u_{z,x}}{\sqrt{n}}$$

n = numero di misurazioni singole

$s_{\bar{x}}$ = deviazione standard del valore medio (equazione 9.3)

Il fattore t è tanto più piccolo quanto maggiore è il numero di misurazioni eseguite e minore l'affidabilità richiesta. Per le misurazioni delle emissioni, tale affidabilità è generalmente del 95 per cento ($P = 95\%$). Il numero di gradi di libertà f è pari al numero di osservazioni indipendenti eseguite per calcolare la deviazione standard.

- Deviazione standard mediante misurazioni multiple su un campione (9.3): $f = n - 1$
- Deviazione standard derivante da determinazioni in doppio (9.2): $f = m$

Per l'incertezza di misura totale del valore medio risulta (con l'aggiunta lineare delle due componenti):

$$u_{\bar{x}} = u_{s,\bar{x}} + u_{z,\bar{x}} = u_{s,\bar{x}} + \frac{u_{z,x}}{\sqrt{n}}$$

La componente sistematica dell'incertezza di misura fa sì che questa non si riduca durante misurazioni multiple secondo la legge \sqrt{n} .

9.3 Propagazione degli errori

Il risultato della misurazione y è calcolato a partire dalle grandezze di misura x_1, x_2, \dots, x_n :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

L'errore della grandezza calcolata y è determinato attraverso gli errori di misura delle grandezze di uscita e il modo in cui queste sono collegate matematicamente, cioè gli errori di misura si propagano.

9.3.1 Propagazione di errori di misura sistematici

Non è necessario calcolare la propagazione di errori sistematici di cui si conosce l'entità e il segno della deviazione. Tali errori dovrebbero essere considerati **correggendo** la grandezza di misura corrispondente.

Spesso, tuttavia, singole grandezze di misura sono interessate da **minimi errori sistematici** dei quali si conoscono l'entità massima ma non il segno (ad es. limiti di errore di gas di calibrazione e apparecchi di misurazione). Tali errori non possono essere corretti, ma contribuiscono all'incertezza di misura dei risultati. **L'errore sistematico massimo** di un risultato viene calcolato come segue:

Tab. 41 Propagazione di errori di misura sistematici

Operazione di calcolo	Errore sistematico massimo
Addizione e sottrazione $y = x_1 \pm x_2$	Addizione degli errori assoluti $ \delta y = \delta x_1 + \delta x_2 $
Moltiplicazione e divisione $y = x_1 x_2$ $y = \frac{x_1}{x_2}$	Addizione degli errori relativi $ \frac{\delta y}{y} = \left \frac{\delta x_1}{x_1} \right + \left \frac{\delta x_2}{x_2} \right $
Potenze e radici $y = x^a$ $y = \sqrt[a]{x}$	Moltiplicazione degli errori relativi per gli esponenti $ \frac{\delta y}{y} = \left a \times \frac{\delta x}{x} \right \left \frac{\delta y}{y} \right = \left \frac{1}{a} \times \frac{\delta x}{x} \right $

Se la componente sistematica dell'incertezza di misura di un risultato deriva dall'interazione di un gran numero (≥ 3) di singole deviazioni sistematiche, l'**errore probabile** dovrebbe essere determinato con un'addizione quadratica:

$$y = x_1 \pm x_2 \pm \dots \pm x_n |\delta y| = \sqrt{\delta_{x_1}^2 + \delta_{x_2}^2 + \dots + \delta_{x_n}^2}$$

9.3.2 Propagazione di errori di misura casuali

Per gli errori di misura casuali, la deviazione standard della grandezza derivata viene calcolata a partire dalle deviazioni standard delle grandezze di uscita utilizzando la legge di propagazione degli errori (legge di Gauss), a condizione che le grandezze di uscita siano stocasticamente indipendenti:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)^2 \times s_i^2}$$

La componente casuale dell'incertezza di misura (intervallo di confidenza) è calcolata a partire dalla deviazione standard.

Tab. 42 Propagazione di errori di misura casuali

Operazione di calcolo	Intervallo di confidenza del risultato
Addizione e sottrazione $y = x_1 \pm x_2$	Addizione geometrica delle incertezze di misura assolute $u_{z,y} = \sqrt{u_{z,x_1}^2 + u_{z,x_2}^2}$
Moltiplicazione e divisione $y = x_1 \times x_2$ $y = \frac{x_1}{x_2}$	Addizione geometrica delle incertezze di misura relative $r u_{z,y} = \sqrt{r u_{z,x_1}^2 + r u_{z,x_2}^2}$
Potenze e radici $y = x^a$ $y = \sqrt[a]{x}$	Moltiplicazione delle incertezze di misura relative per gli esponenti $r u_{z,y} = a \times r u_{z,x} \times r u_{z,y} = \frac{1}{a} \times r u_{z,x}$

9.3.3 Propagazione degli errori nelle misurazioni delle emissioni

Nelle misurazioni delle emissioni, la propagazione degli errori acquista rilevanza nei seguenti casi:

1. Esempio

Incertezza di misura del flusso di massa di un inquinante

$$\text{Flusso volumetrico: } r u_{vs} = \sqrt{r u_g^2 + r u_d^2 + r u_t^2 + r u_p^2}$$

Incertezze di misura relative:

$r u_{vs}$ = flusso volumetrico

$r u_g$ = velocità

$r u_d$ = diametro

$r u_t$ = temperatura

$r u_p$ = pressione nel cammino

$$Flusso di massa: {}_r u_{ms} = \sqrt{{}_r u_{vs}^2 + {}_r u_c^2}$$

Incognite di misura relative:

${}_r u_{ms}$ = flusso di massa

${}_r u_{vs}$ = flusso volumetrico

${}_r u_c$ = concentrazione

2. Esempio

Incognite di misura di un metodo di misurazione offline con campionamento e analisi

$${}_r u = \sqrt{{}_r u_{Pn}^2 + {}_r u_{An}^2}$$

Incognite di misura relative:

${}_r u$ = metodo di misurazione completo

${}_r u_{Pn}$ = campionamento

${}_r u_{An}$ = analisi

3. Esempio

Incognite di misura della misurazione di metalli con frazioni solide e non filtrabili

$$C_{tot} = C_{st} + C_{fg}$$

$$u_{tot} = \sqrt{u_{st}^2 + u_{fg}^2} \quad resp.: {}_r u_{tot} = \frac{1}{C_{tot}} \times \sqrt{{}_r u_{st}^2 \times C_{st}^2 + {}_r u_{fg}^2 \times C_{fg}^2}$$

Concentrazioni:

C_{tot} = totale

C_{st} = frazione legata a polveri

C_{fg} = frazione non filtrabile

Incognite di misura assolute delle concentrazioni:

u_{tot} = totale

u_{st} = frazione legata a polveri

u_{fg} = frazione non filtrabile

4. Esempio

Incertezza di misura di una concentrazione di inquinanti a una data concentrazione di ossigeno normalizzata

Con un tale risultato di misurazione, sia l'errore di misurazione dell'ossigeno sia l'errore di misurazione dell'inquinante vero e proprio sono importanti. L'errore di misurazione dell'ossigeno può risultare decisamente prevalente, soprattutto in presenza di alte concentrazioni di ossigeno.

$$r u_{x,N} = \sqrt{r u_x^2 + \left(\frac{[O_2]}{21 - [O_2]} \right)^2 \times r u_{O_2}^2} = \sqrt{r u_x^2 + (k)^2 \times r u_{O_2}^2}$$

Incerezze di misura relative:

- $r u_{x,N}$ = risultato di misurazione normalizzato al tenore di ossigeno di riferimento
- $r u_x$ = valore misurato non normalizzato
- $r u_{O_2}$ = valore misurato per la concentrazione di ossigeno
- O_2 = concentrazione di ossigeno secco [% vol]

$$k = \frac{[O_2]}{21 - [O_2]}$$

Tab. 43 Valori k per alcuni tenori di ossigeno selezionati

O_2 [% vol]	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	20
Valore k	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,1	1,6	2,5	4,2	9,5	20

9.4 Incertezza dei singoli metodi di misurazione

L'incertezza di misura caratterizza l'affidabilità non solo dei **valori misurati**, ma anche dei **metodi di misurazione**. L'incertezza di misura di un metodo di misurazione è uguale all'incertezza di misura raggiunta per i singoli valori nelle condizioni date. L'incertezza di misura può così essere usata come parametro specifico del metodo solo se le condizioni della misurazione effettiva sono paragonabili a quelle della convalida del metodo in cui è stata determinata. Quando si indica un'incertezza di misura specifica del metodo (ad es. nei rapporti), si deve tenere conto che tale incertezza dipende dall'entità del valore misurato.

Esempio: misurazione delle emissioni di particelle solide con il dispositivo del filtro a ditale (recipiente a forma di ditale riempito di fibra di quarzo e filtro piano, disposti in serie)

Intervallo	Incertezza di misura	
Valori medi orari	$\leq 5 \text{ mg/m}^3$	$\pm 1 \text{ mg/m}^3$
	$> 5 \text{ mg/m}^3$	$\pm 15 \%$

Tab. 44 Tabella dei fattori t*Probabilità di errore α per il test bilaterale.*

GL ^a	α	0,10	0,05	0,02	0,01	0,002
1		6,314	12,706	31,821	63,657	318,309
2		2,920	4,303	6,965	9,925	22,327
3		2,353	3,182	4,541	5,841	10,214
4		2,132	2,776	3,747	4,604	7,173
5		2,015	2,571	3,365	4,032	5,893
6		1,943	2,447	3,143	3,707	5,208
7		1,895	2,365	2,998	3,499	4,785
8		1,860	2,306	2,896	3,355	4,501
9		1,833	2,262	2,821	3,250	4,297
10		1,812	2,228	2,764	3,169	4,144
11		1,796	2,201	2,718	3,106	4,025
12		1,782	2,179	2,681	3,055	3,920
13		1,771	2,160	2,650	3,012	3,852
14		1,761	2,145	2,624	2,977	3,787
15		1,753	2,131	2,602	2,947	3,733
16		1,746	2,120	2,583	2,921	3,686
17		1,740	2,110	2,567	2,898	3,646
18		1,734	2,101	2,552	2,878	3,610
19		1,729	2,093	2,539	2,861	3,579
20		1,725	2,086	2,528	2,845	3,552
40		1,684	2,021	2,423	2,704	3,307
60		1,671	2,000	2,390	2,660	3,232
80		1,664	1,990	2,374	2,639	3,195
100		1,660	1,984	2,364	2,626	3,174
1000		1,646	1,962	2,330	2,581	3,098
∞		1,645	1,960	2,326	2,576	3,090

GL = grado di libertà; α = probabilità di errore per una distribuzione bilaterale. Una certezza P di 0,95 (= 95 %), ad esempio, corrisponde a una probabilità di errore α di 0,05 (= 5 %) di Sachs (1984).

Bibliografia

- [77] DIN; *Internationales Wörterbuch der Metrologie – International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*; Beuth Verlag GmbH (1984).
- [78] DIN 55350; Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik; Teil 13: Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen (1987).
- [79] DIN 1319; Grundbegriffe der Messtechnik; Teil 1: Allgemeine Grundbegriffe (1985). Teil 2: Begriffe für die Anwendung von Messgeräten (1980). Teil 3: Begriffe für die Messunsicherheit und für die Beurteilung von Messgeräten und Messeinrichtungen (1983).
- [80] DIN/ISO 6879; Verfahrenskenngrößen und verwandte Begriffe für Messverfahren zur Messung der Luftbeschaffenheit (1984).

-
- [81] DIN/ISO 5725; Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision von festgelegten Messverfahren durch Ringversuche (1988).
 - [82] Direttiva VDI 2449 foglio 2; Grundlagen zur Kennzeichnung vollständiger Messverfahren; Begriffsbestimmungen (1987).

10 Garanzia della qualità

L'obiettivo della garanzia della qualità (GQ) è assicurare una qualità dei risultati di misurazione adeguata al compito da svolgere. L'obiettivo di un sistema GQ consiste non nel riconoscere gli errori bensì nell'evitarli.

- **Provvedimenti nell'ambito dei metodi di misurazione**
 - Utilizzo di dispositivi di misurazione (o metodi di misurazione) che, per effetto dei loro elementi caratteristici (errore sistematico, incertezza di misura, limite di quantificazione ecc.), in linea di principio sono in grado di soddisfare i requisiti stabiliti.
 - Controllo e verifica degli standard (gas di prova, grandezze di riferimento).
 - Standardizzazione dei metodi di misurazione, di calibrazione e dei materiali di riferimento.
- **Provvedimenti riguardanti l'applicazione dei metodi di misurazione**
 - Organizzazione dei processi di lavoro.
 - Garanzia della qualificazione dei collaboratori.
 - Partecipazione a esperimenti collettivi.

Tab. 45 Obiettivi di qualità

Nelle misurazioni delle emissioni hanno particolare rilevanza gli obiettivi di qualità seguenti:

Obiettivo	Metodo di prova
Esattezza (errore sistematico)	Misurazione in parallelo con metodi di misurazione indipendenti
Precisione (errore casuale)	Misurazione in parallelo di metodi di misurazione identici

La garanzia della qualità appare particolarmente complessa nel campo dei dispositivi di misurazione automatici, per i quali è necessario determinare una serie di parametri di processo aggiuntivi rispetto ai metodi manuali. La norma EN 9169^[83] contiene le definizioni corrispondenti e descrive la determinazione delle caratteristiche prestazionali mentre la norma EN 14181^[84] stabilisce le basi di garanzia della qualità per i metodi di misurazione automatici nel campo della misurazione delle emissioni.

10.1 Principi

10.1.1 Norma Euro (EN ISO 17025)

La norma EN ISO 17025^[85] descrive i criteri per il funzionamento di un laboratorio di prova, definizione nella quale rientrano anche gli enti che eseguono misurazioni delle emissioni. Lo scopo di questa norma è consolidare la fiducia nei laboratori di prova che vi si conformano. In questo capitolo vengono trattati solo alcuni aspetti importanti della norma riguardanti le misurazioni delle emissioni (in particolare la competenza tecnica). Indicazioni più dettagliate sull'implementazione della norma EN ISO 17025 nel campo delle misurazioni delle emissioni sono contenute nella norma CEN/TS 15675^[86].

Essenzialmente, si tratta di provvedimenti volti a garantire la rappresentatività, l'esattezza, la precisione e la completezza dei risultati delle misurazioni. Anche la gestione e l'organizzazione dell'azienda sono incluse nel sistema di garanzia della qualità, in cui hanno un ruolo centrale i punti riportati qui di seguito:

- imparzialità, indipendenza e integrità
- aspetti giuridici
 - identificabilità
 - collaborazione con il committente e i subappaltatori
- competenza tecnica
 - gestione e organizzazione
 - personale
 - locali e attrezzature
 - modalità di funzionamento

10.1.2 Imparzialità, indipendenza e integrità

Requisiti fondamentali fissati dalla norma EN ISO 17025 per i laboratori di prova sono l'imparzialità, l'indipendenza e l'integrità. Questo significa che il laboratorio e il suo personale devono essere liberi da qualsiasi influenza commerciale, finanziaria e di altro tipo che possano condizionare il loro giudizio tecnico.

10.1.3 Aspetti giuridici

- Identificabilità giuridica
 - Include informazioni sulla forma giuridica del laboratorio di prova e sulla certificazione della sua esistenza (ad es. iscrizione nel registro di commercio).
- Collaborazione con il committente
 - L'adempimento dell'incarico deve consentire la supervisione da parte del committente, al quale è concesso anche il diritto di essere presente durante la prova. I metodi di prova devono essere resi noti.
- Subappalto
 - Se parti delle prove vengono assegnate in subappalto, al laboratorio di prova si applicano gli stessi requisiti.

10.1.4 Gestione e organizzazione

È necessario istituire e mantenere un sistema di garanzia della qualità che definisca la strategia, le responsabilità e la relativa delimitazione, così come l'organizzazione dei flussi di informazione. È prevista anche una procedura per il trattamento dei reclami.

10.2 Competenza tecnica

10.2.1 Qualificazione dei collaboratori

Secondo la norma EN ISO 17025 occorre dimostrare che il laboratorio di prova ha la competenza necessaria per eseguire le rispettive prove. Questo presuppone naturalmente la disponibilità di personale sufficiente, in possesso di istruzione, formazione ed esperienza richieste nonché delle conoscenze tecniche necessarie. I metodi di misurazione da applicare devono essere gestiti in modo sicuro, il che richiede personale adeguatamente formato per il compito nonché bene avviato al lavoro, e una formazione continua permanente.

10.2.2 Locali e attrezzature

Secondo la norma EN ISO 17025, i locali e le attrezzature devono consentire di eseguire correttamente le prove necessarie. Nel caso di prove eseguite al di fuori del laboratorio, ad esempio su un impianto, tali requisiti si applicano anche all'organizzazione della struttura di accesso.

10.2.3 Funzionamento degli apparecchi di misurazione

Secondo la norma EN ISO 17025 tutti gli apparecchi di misurazione devono essere calibrati. Per i componenti gassosi, ad esempio, la concentrazione del gas di prova rientra nell'intervallo dei valori da valutare (valori limite o valori di garanzia). Per le misurazioni delle emissioni in cui gli apparecchi di misurazione sono utilizzati in condizioni ambientali molto diverse, le calibrazioni devono essere eseguite con maggiore frequenza:

- per gli apparecchi ben preriscaldati con una deriva corrispondentemente piccola, di solito si eseguono tre calibrazioni al giorno (mattina, mezzogiorno e sera);
- se il segnale devia notevolmente durante le misurazioni, si esegue una calibrazione prima e dopo ogni misurazione (in genere dopo ogni valore orario);
- la deriva dei valori dei gas di azzeramento e di prova visualizzati deve essere presa in considerazione per interpolazione.

Controllo degli apparecchi e dei metodi di misurazione

Con apparecchi e metodi di misurazione già noti e nei settori d'impiego collaudati, in genere si può limitare il controllo a una verifica periodica degli elementi caratteristici seguenti:

- sensibilità (pendenza) e linearità della funzione di calibrazione o di analisi
- limite di quantificazione
- stabilità del segnale di uscita
- funzione di singoli apparecchi o componenti di processo (ad es. tasso di conversione dei convertitori di NO, analisi dei materiali di riferimento)

Nel caso di apparecchi di misurazione per i quali non è ancora disponibile un'esperienza operativa nel settore d'impiego specifico, occorre verificare ulteriori parametri, quali interferenze, tassi di recupero ecc.

10.2.4 Manipolazione dei gas di prova

Per i gas e le miscele di gas corrosivi si devono utilizzare valvole in materiale inerte (ad es. valvole a membrana metallica). I condotti per i gas di prova devono essere adattati ai componenti di misurazione.

Controllo degli standard (gas di prova)

Poiché gli errori commessi durante la calibrazione portano a deviazioni sistematiche, l'esattezza dei gas di prova è un importante prerequisito per la qualità dei risultati di misurazione. I gas di prova devono quindi essere controllati a tale scopo nonché per verificarne la durata di conservazione:

- test semplici
 - confronto di ogni gas di prova acquistato con quello usato in precedenza
 - confronti con i gas di prova di altri istituti di misura
 - confronto tra i gas di prova di diversi fabbricanti
- controllo analitico dei gas di prova con metodi di misurazione indipendenti
 - analisi chimiche a umido (ad es. SO₂, CO₂, NH₃)
 - diluizione statica o dinamica dei gas puri con azoto o aria (ad es. NO, CO, CO₂, C₃H₈).

Dal momento che l'incertezza di misura dei metodi analitici è generalmente superiore ai limiti di errore del gas di prova garantiti dal fabbricante, il controllo analitico costituisce di solito una semplice verifica per accettare che non siano stati commessi errori durante la produzione del gas di prova.

Programma di calibrazione

Secondo la norma EN ISO 17025, il programma di calibrazione degli apparecchi di misurazione utilizzati deve essere pianificato ed eseguito in modo che tutte le misurazioni, ove opportuno, siano riconducibili a standard di misura nazionali o internazionali. I requisiti di qualità si applicano anche alle grandezze fisiche, quali temperatura e pressione, e soprattutto alla determinazione del volume parziale, qualora si applichi il metodo basato sull'arricchimento estrattivo.

Gestione dei gas di prova

La gestione dei gas di prova deve essere chiara, tenendo conto della durata di conservazione e del tempo di consegna dei singoli gas di prova. La validità della garanzia di conservazione deve essere controllata regolarmente.

10.2.5 Istruzioni di lavoro e organizzazione delle procedure di lavoro

Istruzioni di lavoro standard

Tutte le fasi e le procedure di lavoro devono essere registrate per iscritto secondo la norma EN ISO 17025. Tali istruzioni (ad es. le prescrizioni di laboratorio) per l'uso delle apparecchiature di prova e la preparazione degli oggetti di prova consentono un'esecuzione uniforme dell'esame. Per molte misurazioni di inquinanti, è possibile fare riferimento a metodi di misurazione convalidati (ad es. linee guida CEN). Le eventuali deviazioni verificatesi rispetto a tali metodi di misurazione convalidati devono essere controllate nonché giustificate e messe per iscritto.

Giornali di bordo delle apparecchiature

Per tutti gli apparecchi di prova e di misurazione rilevanti, la norma EN ISO 17025 prevede la tenuta di registrazioni (ad es. giornali di bordo). Nelle registrazioni vengono riportate tutte le operazioni effettuate con o su un apparecchio di misurazione (misurazioni, lavori di manutenzione, riparazioni, modifiche, calibrazioni periodiche a scopo di controllo ecc.). In tal modo è possibile ricavare una correlazione fra i singoli valori misurati e le condizioni tecniche del dispositivo di misurazione.

Verbale di lavoro

Secondo la norma EN ISO 17025, tutte le registrazioni e le osservazioni effettuate nonché i dati raccolti durante la misurazione devono essere conservati per un periodo di tempo adeguato. Questo include anche le registrazioni delle calibrazioni effettuate.

Specifici verbali facilitano la registrazione dei dati e ne garantiscono la completezza. Il verbale di lavoro costituisce il «filo rosso» dell'intera misurazione, in cui sono elencati tutti i documenti disponibili, le schede tecniche e la documentazione della misurazione. Inoltre, vi sono riportati gli eventi rilevanti verificatisi durante la misurazione, dalla pianificazione al completamento del rapporto, sotto forma di diario (chi ha fatto cosa, quando e dove si possono trovare ulteriori informazioni). Tale documentazione deve consentire di ripercorrere e ripetere una misurazione.

10.2.6 Controllo di plausibilità dei dati grezzi

Tale controllo deve essere effettuato per ogni misurazione, ponendosi le domande seguenti:

- I valori misurati sono completi?
- I valori misurati si collocano entro limiti plausibili?
- L'andamento temporale dei valori misurati è plausibile?
- L'andamento di valori misurati interdipendenti corrisponde alle aspettative?

Questo controllo permette di individuare valori di misura improbabili. Se tali valori sono anche errati può essere deciso solo da un esame dettagliato del dispositivo di misurazione.

10.3 Accreditamento in Svizzera

I laboratori di prova in Svizzera possono essere accreditati secondo la norma EN ISO 17025. La base dell'accreditamento è costituita dall'ordinanza sul sistema svizzero di accreditamento^[87]. A seconda della forma, l'accreditamento attesta la capacità di un organismo di tarare, calibrare, testare, sorvegliare o certificare secondo requisiti riconosciuti a livello internazionale. L'organismo di accreditamento svizzero è gestito dall'Ufficio federale di metrologia e d'accreditamento (METAS). Un sistema di garanzia della qualità è essenziale per la qualità elevata delle misurazioni, ma questo non deve necessariamente culminare nell'accreditamento.

Campo d'applicazione dell'accreditamento

Il campo d'applicazione comprende tutte le attività di un laboratorio di prova per le quali tale laboratorio è accreditato. A seconda di come vengono descritti, il Servizio di accreditamento svizzero distingue tre tipi di accreditamento:

- *tipo A*: esecuzione di metodi di prova definiti
- *tipo B*: esecuzione di tipi di prova definiti
- *tipo C*: esecuzione di prove in un determinato campo tecnico di attività

Procedura

Dopo o durante l'istituzione del sistema di garanzia della qualità e della sua attuazione nel lavoro e nelle procedure quotidiani, è possibile presentare richiesta di accreditamento al METAS. Un'apposita guida descrive in dettaglio la procedura, di cui si riassumono i punti salienti qui di seguito.

- Richiesta
- Colloquio informativo
- Nomina del perito tecnico
- Colloquio preliminare
- Valutazione di documenti, laboratori, apparecchiature e persone
- Rapporto di valutazione
- Valutazione della Commissione federale di accreditamento
- Proposta della Commissione federale di accreditamento al direttore del METAS
- Decisione del direttore
- Documentazione (ad es. certificato di accreditamento)
- Sorveglianza del laboratorio di prova accreditato (controlli periodici)

Bibliografia

- [83] EN 9169; Qualità dell'aria – Definizione e determinazione delle caratteristiche prestazionali di un sistema di misurazione automatico (novembre 2006).
- [84] EN 14181; Emissioni da sorgente fissa – Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici (febbraio 2015).
- [85] EN ISO 17025; Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura (gennaio 2018).
- [86] CEN/TS 15675; Qualità dell'aria – Misurazione di emissioni da sorgente fissa – Applicazione della EN ISO/IEC 17025:2005 a misurazioni periodiche (ottobre 2007).
- [87] Ordinanza del 17 giugno 1996 sul sistema svizzero di accreditamento e la designazione di laboratori di prova e di organismi di valutazione della conformità, di registrazione e d'omologazione (Ordinanza sull'accreditamento e sulla designazione, OAaCD) (stato: 1° dicembre 2007).

11 Valutazione delle misurazioni delle emissioni

11.1 Basi di valutazione

Questo capitolo spiega come valutare i risultati di una misurazione delle emissioni nell'ottica dei limiti di emissione fissati dall'OIAt.

Per valutare le emissioni di un impianto, è necessario conoscere o definire in particolare

- se la misurazione è stata effettuata al momento giusto, cioè nello stato di esercizio determinante per la valutazione;
- quali unità di tempo per il calcolo dei valori medi sono determinanti per la valutazione dei singoli valori;
- l'incertezza di misura dei metodi di misurazione e dei valori misurati deve essere nota.

11.2 Stato di esercizio determinante

In linea di principio, i limiti di emissione fissati dall'OIAt si applicano a tutti i normali stati di esercizio di un impianto, con possibili eccezioni durante le fasi di avviamento e spegnimento dell'impianto (art. 15 cpv. 5 OIAt). I limiti non si applicano in caso di incidenti.

Durante le misurazioni di collaudo e di controllo, di solito non è possibile registrare tutti i potenziali stati di esercizio di un impianto per motivi di tempo. Se si conoscono i normali stati di esercizio dell'impianto in cui le emissioni raggiungono il loro picco massimo, le misurazioni possono essere limitate a tali stati, i quali risultano determinanti per la valutazione dell'impianto.

11.3 Calcolo del valore medio

11.3.1 Basi legali

Secondo l'articolo 15 OIAt, i limiti di emissione sono generalmente considerati rispettati se i valori misurati, mediati nell'intervallo di un'ora, non superano i valori limite.

Per il calcolo del valore medio, occorrono valori misurati per uno stato di esercizio determinante ai fini della valutazione dell'impianto, ad esempio valori misurati in regime a pieno carico o durante un ciclo di funzionamento.

Secondo l'articolo 15 capoverso 2 OIAt, in casi motivati l'autorità può stabilire un'altra unità di tempo per il calcolo del valore medio.

Per alcuni impianti, segnatamente quelli menzionati negli allegati 2 e 3 OIAt, le unità di tempo per il calcolo dei valori medi sono disciplinate diversamente da quanto previsto nell'articolo 15, ossia:

-
- impianti per la produzione di cloro (all. 2 cif. 232)
 - impianti per la produzione di alluminio (all. 2 cif. 432)
 - impianti di incenerimento dei rifiuti (all. 2 cif. 713)
 - impianti di incenerimento della lisciva solfitica (all. 2 cif. 732)
 - fuliggine di grandi impianti a combustione (all. 3 cif. 23)
 - impianti a combustione alimentati con legna (all. 3 cif. 524)

11.3.2 Procedura

Eseguendo le misurazioni in continuo per 60 minuti, si ha il valore medio orario derivante dalla concentrazione media in questo intervallo di tempo.

Anche i singoli valori medi misurati durante un campionamento compreso tra 50 e 70 minuti sono solitamente considerati valori medi orari.

Metodi di misurazione in continuo

Per misurare le emissioni con strumenti di monitoraggio in continuo, in caso di processi che durano più di un'ora e per i quali bisogna valutare la media oraria, questa va calcolata come media oraria mobile. In tali casi, l'intervallo di calcolo della media deve essere specificato nel rapporto.

Metodo basato sull'arricchimento

In linea di principio, con i campioni arricchiti, il tempo di campionamento di una singola misurazione è di 60 minuti (= valore su 60 minuti).

In casi motivati e se l'andamento generale delle emissioni è noto, il valore medio orario può essere calcolato a partire da singoli valori misurati in tempi di campionamento più brevi. L'andamento delle emissioni deve essere noto in misura tale che i singoli valori misurati siano sufficientemente rappresentativi. In queste condizioni è possibile calcolare un valore medio orario anche a partire dai singoli valori misurati in successione per almeno 50 ma non più di 70 minuti.

Unità di tempo più brevi per il calcolo dei valori medi sono inevitabili, ad esempio, se per ragioni operative non è possibile mantenere lo stato di esercizio richiesto per un'ora intera (ad es. a pieno carico).

Emissioni costanti

Qualora a un determinato processo siano associate emissioni note e molto costanti, in casi motivati l'emissione può essere stimata sulla base di una durata di misura inferiore a 60 minuti.

Valori misurati al di sotto del limite di quantificazione

Se i singoli valori misurati sono al di sotto del limite di quantificazione, per calcolare la media di tali valori si adotta un limite di quantificazione dimezzato.

11.4 Valutazione dei risultati di misurazione

Per poter valutare i risultati di misurazione, occorre conoscerne l'incertezza di misura (cfr. cap. 9). Al fine di compararli con i limiti di emissione (limiti di flusso di massa e di concentrazione), si applicano i criteri di valutazione seguenti.

Quando si misurano diversi inquinanti, il valore massimo di ciascun inquinante viene considerato separatamente.

Caso 1 nessun valore medio misurato supera il valore limite, compresa l'incertezza di misura.

$$(x + u) \leq VLE \quad \text{Il valore limite è \b{rispettato}.}$$

Caso 2 uno o più valori medi superano il valore limite, al netto dell'incertezza di misura.

$$(x - u) > VLE \quad \text{Il valore limite è \b{superato}.}$$

Caso 3 uno o più valori medi rientrano nell'intervallo del valore limite, tenendo conto dell'incertezza di misura.

$$(x - u) \leq VLE \text{ e } (x + u) > VLE \quad \text{Il valore misurato rientra \b{nell'intervallo del valore limite}.}$$

dove: **x** = massimo valore medio misurato; **u** = incertezza di misura; **VLE** = valore limite di emissione

- Nota sul caso 3
 - Di norma l'impianto non va contestato (l'incertezza di misura è a favore del gestore dell'impianto).

11.5 Esempi

Attraverso una serie di esempi, di seguito viene mostrato come eseguire e interpretare una misurazione delle emissioni nel singolo caso. Gli esempi sono suddivisi in tre gruppi in base alle caratteristiche di emissione. A seconda dell'impianto, vengono registrati diversi stati di esercizio.

- Impianti con flusso volumetrico continuo e concentrazioni di inquinanti costanti
 - impianto a combustione alimentato con olio (es. 1)
 - impianto a combustione alimentato con olio da riscaldamento pesante (es. 2)
 - impianto di sabbiatura con dispositivo di lavaggio (es. 3)
 - impianto di incenerimento dei rifiuti (es. 4)
- Impianti con flusso volumetrico continuo e concentrazioni di inquinanti fortemente variabili.
 - impianto di rivestimento con filtro a carbone attivo (es. 5)
 - impianto di torrefazione del caffè con post-combustione catalitica (es. 6)
 - impianto di zincatura a caldo con filtro in tessuto (es. 7)
- Impianti con flusso volumetrico interrotto a intervalli

Note

- I valori di concentrazione negli esempi seguenti si riferiscono già al **gas di scarico secco in condizioni normali** (0 °C e 1013 mbar).
- Gli impianti e i metodi di misurazione descritti in tali esempi hanno il solo scopo di illustrare la valutazione, dunque non hanno carattere vincolante in relazione ai metodi di misurazione adottati.
- Informazioni supplementari sul tema dell'interpretazione e dell'incertezza di misura sono contenute nei capitoli 8 e 9.
- Un esempio di misurazioni su impianti a combustione alimentati con legna è riportato nel capitolo 13.

11.5.1 Impianto a combustione alimentato con olio (es. 1)

Impianto

- Descrizione
 - impianto a combustione a più stadi di potenza alimentato con olio, con ricircolo esterno dei gas di scarico
 - potenza termica 1,5 MW
 - temperatura della caldaia compresa tra 60 e 90 °C
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 3 cif. 41 OIAt)
 - concentrazione di ossigeno di riferimento è pari al 3 % vol
 - concentrazione di ossido di azoto: 120 mg/m³
 - concentrazione di monossido di carbonio: 80 mg/m³

Stato di esercizio determinante

Sono considerati determinanti gli stati di esercizio con il livello massimo di emissioni. Nel caso in esame, si tratta delle emissioni di ossido di azoto e monossido di carbonio, che raggiungono il picco poco dopo l'avviamento, sebbene ciò sia dovuto alla regolazione del ricircolo dei gas di scarico e quindi fa parte della fase di avviamento.

Metodo di misurazione

Le concentrazioni degli inquinanti gassosi e dell'ossigeno sono misurate in continuo e mediate elettronicamente negli intervalli di tempo corrispondenti.

- Concentrazione di ossigeno
 - misurazione continua mediante paramagnetismo
- Concentrazione di ossido di azoto
 - misurazione continua con il metodo della chemiluminescenza (direttiva VDI 2456)
- Concentrazione di azoto organico in olio
 - metodo della chemiluminescenza (ASTM D 4629)
- Concentrazione di monossido di carbonio
 - misurazione continua con assorbimento a infrarossi non dispersivo (direttiva VDI 2459)

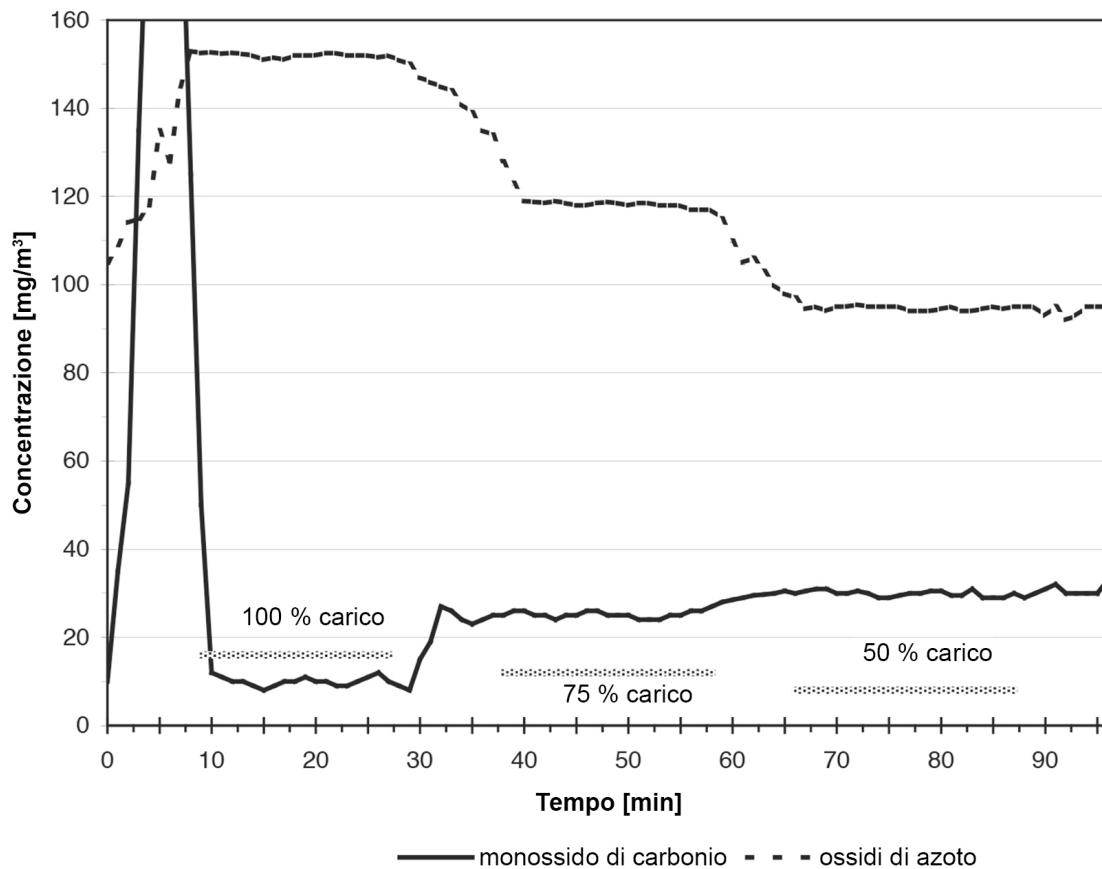
Risultati delle misurazioni

Tab. 46 Risultati delle misurazioni

La concentrazione di azoto organico è di 210 mg/kg in olio.

Carico termico	Ossidi di azoto come NO ₂	Monossido di carbonio	Ossigeno
100 %	152 mg/m ³	10 mg/m ³	3,3 % vol
75 %	118 mg/m ³	25 mg/m ³	3,8 % vol
50 %	95 mg/m ³	30 mg/m ³	4,3 % vol

Fig. 19 Andamenti delle emissioni riguardanti le concentrazioni di monossido di carbonio e ossido di azoto



Interpretazione

Se per ragioni operative non è possibile disporre di un tempo di funzionamento più lungo, i valori misurati devono essere mediati non appena l'impianto funziona a ritmo costante. Unità di tempo per il calcolo dei valori medi < 5 minuti sono possibili con impianti che funzionano a ritmo molto costante, ma devono essere motivate nel rapporto. Se l'impianto non funziona a ritmo costante, il tempo per il calcolo dei valori medi deve essere prolungato oppure la misurazione deve essere ripetuta fino a quando i risultati non sono sufficientemente coerenti.

Poiché con l'impianto in esame il valore massimo di NO_x , pari a 152 mg/m^3 , misurato per 20 minuti sembra coincidere con il valore medio orario (senza correzione dell'ossigeno), non sono necessarie ulteriori misurazioni. Per il confronto con il valore limite, il valore mediato nei 20 minuti a pieno carico viene equiparato al valore medio orario.

Per calcolare il picco di emissioni di monossido di carbonio, si procede nello stesso modo.

Calcolo dei valori medi rilevanti per la valutazione in relazione a un tenore di ossigeno del 3 % vol (tenore di ossigeno di riferimento per impianti a combustione alimentati con olio, OIAt):

Carico 100 %

$$NO_2 = 152 \text{ mg/m}^3 \times \frac{21,0 - 3,0}{21,0 - 3,3} = 155 \text{ mg/m}^3$$

Carico 50 %

$$CO = 30 \text{ mg/m}^3 \times \frac{21,0 - 3,0}{21,0 - 4,3} = 32 \text{ mg/m}^3$$

- Correzione della concentrazione di ossido di azoto in funzione della quantità presente nel combustibile
 - *tenore di azoto nell'olio*: 210 mg/kg olio
 - *tenore di azoto di riferimento*: 140 mg/kg olio
 - *concentrazione di ossido di azoto nel gas di scarico*: 155 mg/m³ al netto della correzione per il tenore di azoto nell'olio

$$155 \text{ mg/m}^3 - \left(210 \frac{\text{mg}}{\text{kg olio}} - 140 \frac{\text{mg}}{\text{kg olio}} \right) \times 0,2 \frac{\text{mg/m}^3}{\frac{\text{mg}}{\text{kg olio}}} = 141 \text{ mg/m}^3$$

- Incertezza di misura
 - *ossidi di azoto*: ca. $\pm 10\%$ relativa (secondo direttiva VDI 2456)
 - *azoto organico nell'olio*: ca. $\pm 8\%$ relativa (secondo ASTM D 4629)
 - *monossido di carbonio*: ca. $\pm 10\%$ relativa (secondo direttiva VDI 2459)
 - *ossigeno*: $\pm 0,2\%$ vol assoluta (secondo le indicazioni del fabbricante per questo intervallo di concentrazione); corrisponde al 5 % relativa, dove k (3 % O₂) = 0,2
- Incertezza di misura della grandezza riferita al 3 % O₂ (concentrazione di monossido di carbonio):

$$u_{rel} = \sqrt{(10\%)^2 + (0,2 \times 5\%)^2} \approx \pm 10\%$$

- Incertezza di misura della grandezza riferita al 3 % O₂, corretta del tenore di azoto nell'olio (concentrazione di ossido di azoto):

$$u_{rel} = \sqrt{(10\%)^2 + (0,2 \times 8\%)^2 + (0,2 \times 5\%)^2} \approx \pm 10\%$$

Valutazione

- Valutazione delle emissioni di ossido di azoto
 - *Risultato della misurazione a pieno regime:* $141 \text{ mg/m}^3 \pm 10\% (127 \text{ mg/m}^3 - 155 \text{ mg/m}^3)$
 - *Valore limite OIAt per gli ossidi di azoto:* 120 mg/m^3 .

→ **L'impianto NON soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt per gli ossidi di azoto**

- Valutazione delle emissioni di monossido di carbonio
 - *Risultato della misurazione a regime dimezzato:* $32 \text{ mg/m}^3 \pm 10\% (29 \text{ mg/m}^3 - 35 \text{ mg/m}^3)$
 - *Valore limite OIAt per il monossido di carbonio:* 80 mg/m^3 .

→ **L'impianto soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt per il monossido di carbonio**

11.5.2 Impianto a combustione alimentato con olio da riscaldamento pesante, misurazione di particelle solide (es. 2)

Impianto

- Descrizione
 - impianto a combustione alimentato con olio da riscaldamento pesante con bruciatore modulante (15 MW)
 - alimentazione del combustibile in funzione del carico (olio da riscaldamento S, qualità A)
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 3 cif. 42 OIAt)
 - concentrazione di ossigeno di riferimento è pari al 3 % vol
 - concentrazione di particelle solide: 80 mg/m³
 - concentrazione di monossido di carbonio: 170 mg/m³
 - concentrazione di ossido di azoto: 450 mg/m³

Stato di esercizio determinante

A seconda dell'impianto, le emissioni di particelle solide possono raggiungere il loro picco tanto con il carico più elevato quanto con quello più basso. Pertanto, nell'esempio in esame, le misurazioni delle particelle solide vengono eseguite con entrambi i carichi.

Metodo di misurazione

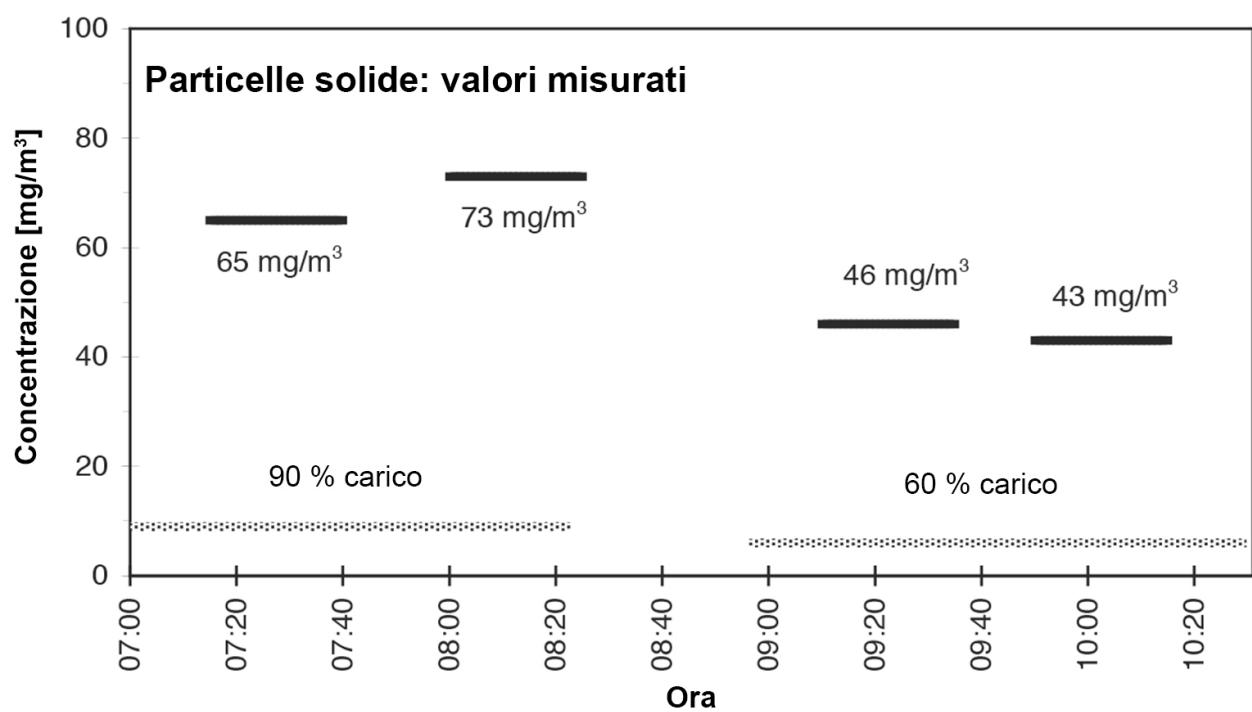
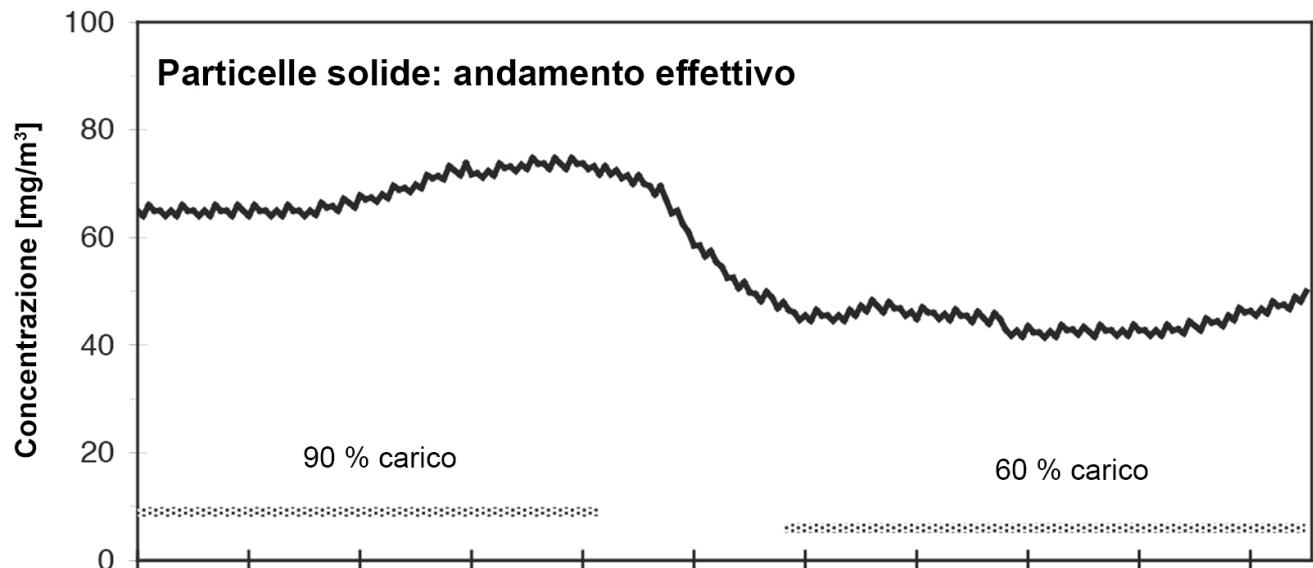
- Concentrazione di ossigeno
 - misurazione continua mediante paramagnetismo
- Concentrazione di particelle solide
 - metodo basato sull'arricchimento secondo il capitolo 4 (prelievo di due campioni a intervalli di 25 minuti per ogni stato di carico)
- Concentrazione di ossido di azoto
 - misurazione continua con il metodo della chemiluminescenza (direttiva VDI 2456)
- Concentrazione di monossido di carbonio
 - misurazione continua con assorbimento a infrarossi non dispersivo (direttiva VDI 2459)

Risultati delle misurazioni

Tab. 47 Risultati delle misurazioni

Orario di misurazione	Stato di carico	Durata della misurazione	Conc. di particelle solide	Concentrazione di ossigeno
07:15 – 07:40	90 %	25 min.	65 mg/m ³	3,1 % vol
08:00 – 08:25	90 %	25 min.	73 mg/m ³	3,0 % vol
09:10 – 09:35	60 %	25 min.	46 mg/m ³	4,5 % vol
09:50 – 10:15	60 %	25 min.	43 mg/m ³	4,7 % vol

Fig. 20 Andamento delle emissioni relativo alla concentrazione di particelle solide



Interpretazione

Tab. 48 Interpretazione

Orario di misurazione	Conc. di particelle solide	Concentrazione di ossigeno	Conc. di particelle solide, rif. 3 % O ₂
07:15 – 07:40	65 mg/m ³	3,1 % vol	65 mg/m ³
08:00 – 08:25	73 mg/m ³	3,0 % vol	73 mg/m ³
09:10 – 09:35	46 mg/m ³	4,5 % vol	50 mg/m ³
09:50 – 10:15	43 mg/m ³	4,7 % vol	47 mg/m ³

In questo esempio, ai fini del confronto con il valore limite di emissione, sono determinanti i valori misurati per un carico superiore (90 %).

Calcolo del valore medio:

$$\bar{x}_{max} = \frac{(65 \text{ mg/m}^3 + 73 \text{ mg/m}^3)}{2} = 69 \text{ mg/m}^3$$

Il valore medio $\bar{x}_{max} = 69 \text{ mg/m}^3$ è considerato quale valore medio orario massimo (il tempo totale di campionamento è di 50 minuti).

- Incertezza di misura
 - Misurazione di particelle solide: $\pm 15\%$ relativa
 - Ossigeno: $\pm 5\%$ relativa (secondo le indicazioni del fabbricante), dove K (3 % O₂, tenore di O₂ misurato) = 0,2

Incertezza di misura della concentrazione di particelle (u_{rel}) rif.3 % O₂:

$$u_{rel} = \sqrt{(15\%)^2 + (0,2 \times 5\%)^2} \approx \pm 15\% \text{ valore singolo}$$

Il calcolo dell'incertezza di misura di un valore medio in caso di diverse misurazioni singole è trattato nel capitolo 9.

$$u_{rel} = u_{rel,s} + u_{rel,z} = 10\% + 5\% = 15\% \text{ valore singolo}$$

$$\bar{u}_{rel} = u_{rel,s} + \frac{u_{rel,z}}{\sqrt{n}} = 10\% + \frac{5\%}{\sqrt{2}} \approx 13,5\% \text{ valore medio}$$

Valutazione

- Risultato della misurazione di particelle solide: $69 \text{ mg/m}^3 \pm 13,5\%$ ($60 \text{ mg/m}^3 - 78 \text{ mg/m}^3$)
- Valore limite OIAt per le particelle solide: 80 mg/m^3

→ L'impianto soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt

- Monossido di carbonio e ossido di azoto
 - La misurazione, l'interpretazione e la valutazione degli inquinanti gassosi NO_x e CO sono eseguite come nell'esempio 1.

11.5.3 Impianto di sabbiatura con dispositivo di lavaggio (es. 3)

Impianto

- Descrizione
 - 2 cabine di sabbiatura
 - sistema di scarico dell'aria in comune con un ventilatore
 - potenza costante dell'aria di scarico (per 2 cabine)
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 1 cif. 4 OIAt)
 - se il flusso di massa della polvere è pari o superiore a 0,5 kg/h, le emissioni totali sotto forma di polvere non devono superare 50 mg/m³.

Stato di esercizio determinante

È considerato determinante lo stato di esercizio con il livello massimo di emissioni di particelle solide. Le emissioni raggiungono prevedibilmente il loro picco quando entrambe le cabine funzionano in contemporanea. Anche le caratteristiche del pezzo da lavorare hanno un ruolo determinante.

Metodo di misurazione

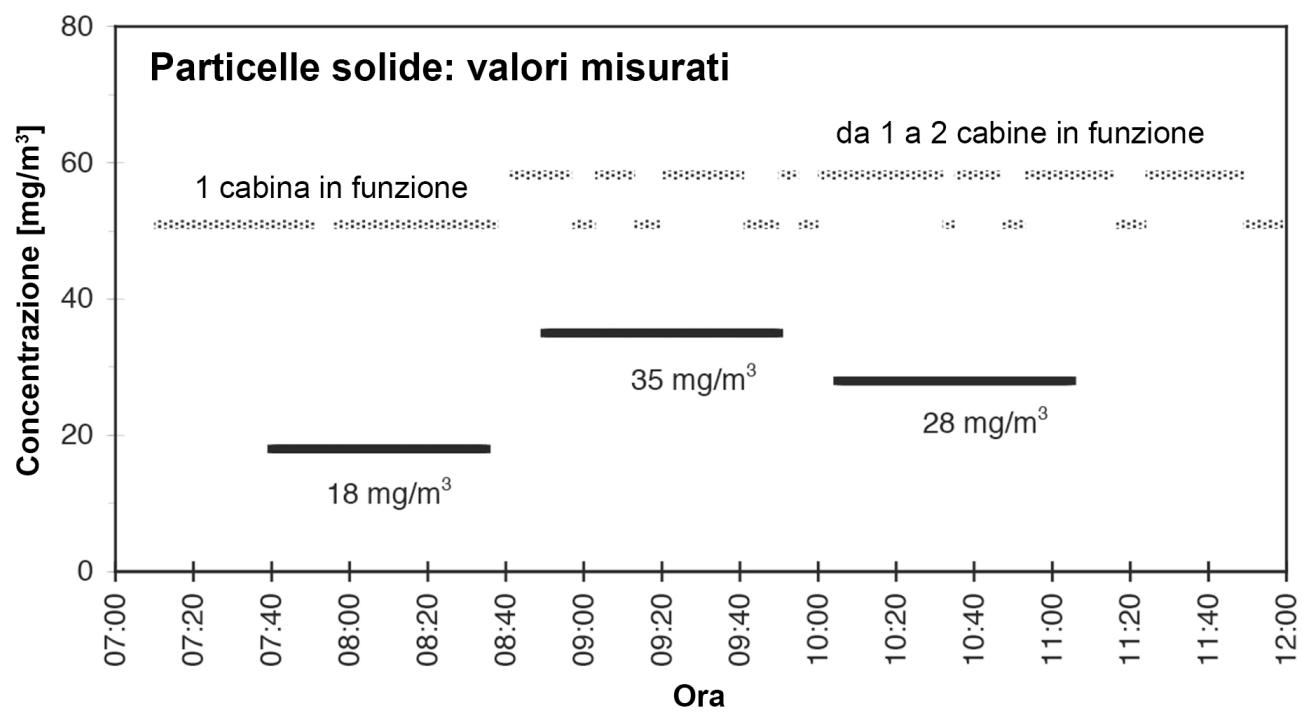
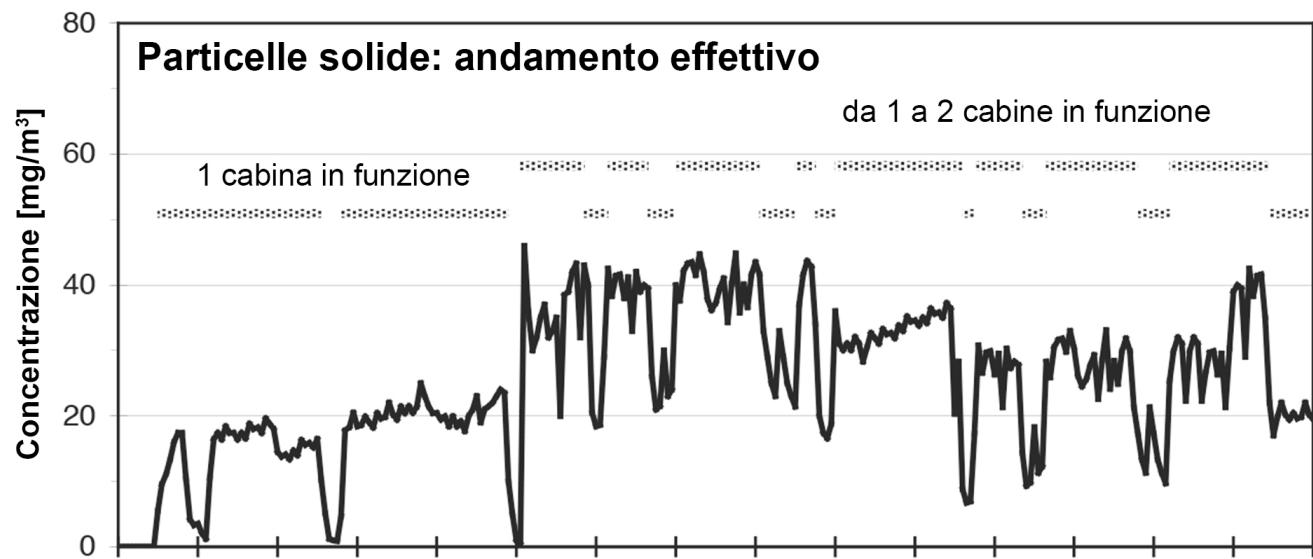
- Flusso volumetrico
 - misurazioni singole con un tubo di Pitot secondo il capitolo 3
- Concentrazione di particelle solide
 - metodo basato sull'arricchimento secondo il capitolo 4

Risultati delle misurazioni

Tab. 49 Risultati delle misurazioni

Orario di misurazione	Durata della misurazione	Conc. di particelle solide	Flusso volumetrico	
07:40 – 08:35	55 min.	18 mg/m ³	1 510 m ³ /h	1 cabina in funzione
08:50 – 09:50	60 min	35 mg/m ³	1 490 m ³ /h	2 cabine in funzione
10:05 – 11:05	60 min.	28 mg/m ³	1 505 m ³ /h	2 cabine in funzione

Fig. 21 Andamento delle emissioni relativo alla concentrazione di particelle solide



Interpretazione

Tab. 50 Interpretazione

Orario di misurazione	Conc. di particelle solide	Flusso volumetrico	Flusso di massa part. solide
07:40 – 08:35	18 mg/m ³	1 510 mg/m ³	27 g/h
08:50 – 09:50	35 mg/m ³	1 490 mg/m ³	52 g/h
10:05 – 11:05	28 mg/m ³	1 505 mg/m ³	42 g/h

- *Calcolo del valore medio:*
 - come previsto, le emissioni hanno raggiunto il loro picco durante l'esercizio a pieno carico. Il cambio del pezzo rientra nell'esercizio normale e non viene considerato in modo specifico durante la misurazione.
- *Incertezza di misura:*
 - flusso volumetrico $\pm 7\%$ relativo
 - misurazione di particelle solide

Concentrazione $\pm 15\%$ relativa

Flusso di massa

$$u_{rel} = \sqrt{(15\%)^2 + (7\%)^2} \approx \pm 17\% \text{ relativo}$$

Valutazione

Risultato delle misurazioni di particelle solide	Flusso di massa	Concentrazione
	52 g/h $\pm 17\%$ (43 - 61 g/h)	35 mg/m ³ $\pm 15\%$ (30 - 40 mg/m ³)
Valore limite OIAt per particelle solide	0,5 kg/h	50 mg/m ³

→ L'impianto soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt

Il valore limite per le emissioni di particelle solide è rispettato sia durante l'esercizio con una cabina sia con due cabine.

11.5.4 Impianto di incenerimento dei rifiuti (es. 4)

Impianto

- Descrizione
 - impianto di incenerimento dei rifiuti urbani con depolverazione e lavaggio dei gas di scarico e denitrificazione catalitica
 - esercizio a turni continui (ca. 10 t/h di rifiuti urbani)
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 2 cif. 7 OIAt)
- La concentrazione di ossigeno di riferimento è pari all'11 % vol

Tab. 51 Esempio di valori limite per impianti di incenerimento dei rifiuti urbani

Inquinante	Valore limite di concentrazione
Particelle solide	10 mg/m ³
Piombo, zinco nonché i loro composti (indicati come metalli, in totale)	1 mg/m ³
Mercurio e cadmio nonché i loro composti, ciascuno	0,1 mg/m ³
Ossidi di zolfo (indicati come SO ₂)	50 mg/m ³
Ossidi di azoto (monossido e diossido di azoto, indicati come NO ₂ , per un flusso di massa pari o superiore a 2,5 kg/h)	80 mg/m ³
Composti gassosi inorganici del cloro, indicati come HCl	20 mg/m ³
Composti gassosi inorganici del fluoro, indicati come HF	2 mg/m ³
Ammoniaca e composti dell'ammoniaca, indicati come NH ₃	5 mg/m ³
Sostanze organiche gassose, indicate come carbonio totale	20 mg/m ³
Monossido di carbonio	50 mg/m ³

In questo esempio, a titolo rappresentativo, viene descritta solo la misurazione dei composti inorganici a base di cloro (HCl).

Stato di esercizio determinante

È considerato determinante lo stato di esercizio del forno a carico nominale.

Per la valutazione delle emissioni, l'allegato 2 cifra 713 OIAt prevede una regolamentazione speciale: «Per la valutazione delle emissioni sono determinanti le medie dei valori misurati su un periodo d'esercizio di parecchie ore».

Metodo di misurazione

La concentrazione di ossigeno viene misurata in continuo e mediata elettronicamente negli intervalli di tempo corrispondenti.

- Concentrazione di ossigeno
 - misurazione continua mediante paramagnetismo
- Tenore di acqua
 - valore medio orario con il metodo della condensazione

-
- Composti inorganici a base di cloro
 - metodo basato sull'arricchimento in acqua deionizzata (direttiva VDI 3480 foglio1); l'analisi viene eseguita mediante cromatografia ionica.

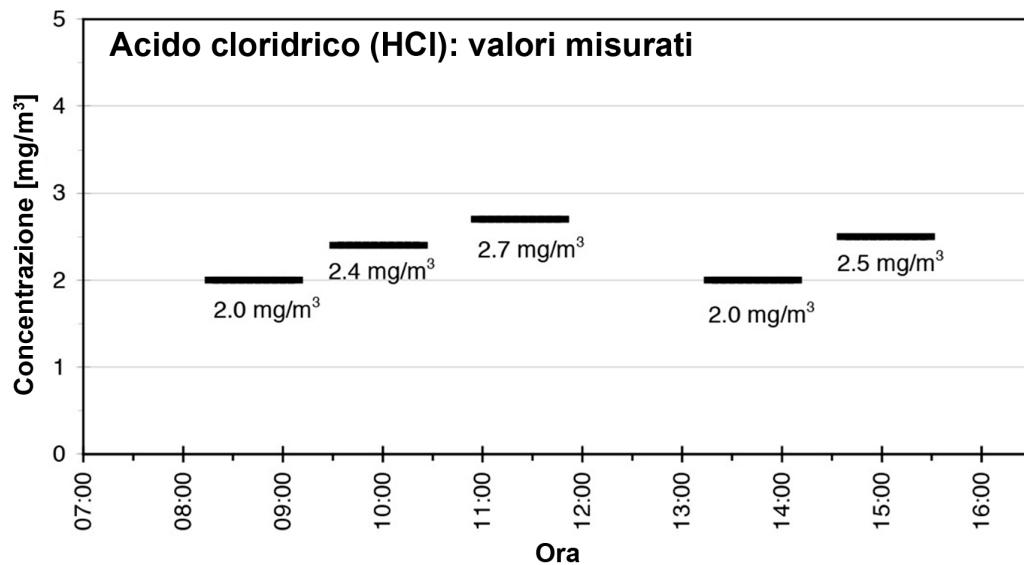
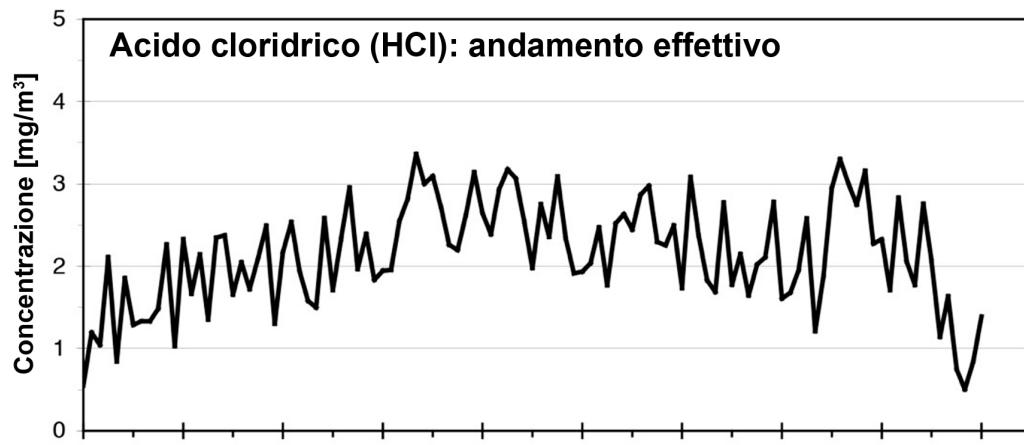
Risultati delle misurazioni

- Composti inorganici a base di cloro
 - la concentrazione di ossigeno di riferimento è pari all'11 % vol

Tab. 52 Risultati delle misurazioni

Orario di misurazione	Durata della misurazione	Concentrazione di cloruro di idrogeno	Concentrazione di ossigeno	Concentrazione di cloruro di idrogeno, rif. 11 % O ₂
08:15 – 09:15	60 min.	2,0 mg/m ³	10,4 % vol	1,9 mg/m ³
09:30 – 10:30	60 min.	2,4 mg/m ³	10,1 % vol	2,2 mg/m ³
10:55 – 11:55	60 min.	2,7 mg/m ³	10,6 % vol	2,6 mg/m ³
13:15 – 14:15	60 min.	2,0 mg/m ³	10,9 % vol	2,0 mg/m ³
14:35 – 15:35	60 min.	2,5 mg/m ³	11,3%-vol	2,6 mg/m ³

Fig. 22 Andamento delle emissioni: concentrazione dei composti inorganici a base di cloro



Interpretazione

Calcolo del valore medio:

$$\bar{c}_{HCl} = \frac{(1,9 + 2,2 + 2,6 + 2,0 + 2,6)}{5} = 2,3$$

$$\bar{c}_{HCl} = 2,3 \text{ mg/m}^3$$

- Incertezza di misura:
 - HCl $\pm 15\%$ (relativa), almeno $\pm 0,5 \text{ mg/m}^3$ (assoluta)
 - ossigeno $\pm 1\%$ relativa (secondo le indicazioni del fabbricante), dove K (11 % O₂) = 1,1

Per le concentrazioni in oggetto, si applica l'incertezza di misura assoluta di $\pm 0,5 \text{ mg/m}^3$. Per il calcolo dell'incertezza di misura della concentrazione di HCl (u_{rel}) riferita all'11 % O₂ è necessaria un'indicazione relativa.

$$u_{rel,HCl} = \frac{u_{abs,HCl}}{\bar{c}_{HCl}} = \frac{0,5 \text{ mg/m}^3}{2,3 \text{ mg/m}^3} \times 100\% = 22\%$$

$$u_{rel} = \sqrt{(u_{HCl})^2 + (1,1 \times u_{O_2})^2}$$

$$u_{rel} = \sqrt{(22\%)^2 + (1,11\%)^2} = 22\%$$

Valore singolo

$$u_{rel} = u_{rel,s} + u_{rel,z} = 12\% + 10\% = 22\%$$

Valore medio

$$\bar{u}_{rel} = u_{rel,s} + \frac{u_{rel,z}}{\sqrt{n}} = 12\% + \frac{10\%}{\sqrt{5}} \approx 16\%$$

Valutazione

- Risultato della misurazione del cloruro di idrogeno: $2,3 \text{ mg/m}^3 \pm 16\%$ ($1,9 - 2,7 \text{ mg/m}^3$).
- Valore limite OIAt per il cloruro di idrogeno: 20 mg/m^3 .

→ L'impianto soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt

11.5.5 Impianto di rivestimento con adsorbitore di carbone attivo (es. 5)

Impianto

- Descrizione
 - impianto per il rivestimento e la stampa di nastri di carta con vernici contenenti solventi
 - concentrazione di solventi praticamente costante nel gas grezzo
 - recupero dei solventi negli impianti di adsorbimento con due adsorbitori a carbone attivo a funzionamento alternato
 - cambio automatico dell'adsorbitore a seguito della fuoriuscita dei solventi
 - flusso volumetrico costante 3000 m³/h
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 2 cif. 6 OIAt)

Le emissioni di sostanze organiche sotto forma di gas o vapore sono indicate come carbonio totale e per un flusso di massa pari o superiore a 3 kg/h non devono superare in totale 150 mg/m³.

Stato di esercizio determinante

Ai fini della valutazione, è determinante un ciclo di adsorbimento. Particolarmente interessante è l'ultima ora fino alla fuoriuscita del solvente.

Metodo di misurazione

Il carbonio totale viene monitorato e registrato in continuo con il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) (cfr. anche direttiva VDI 3481).

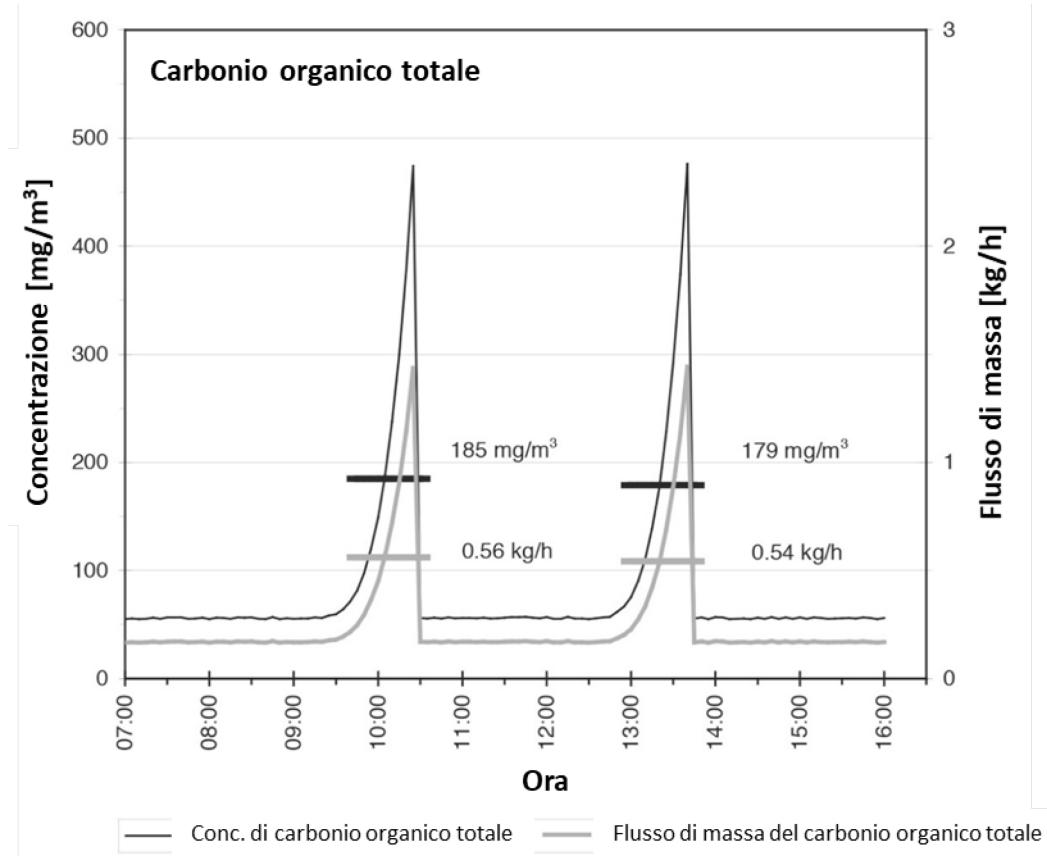
Nota: poiché il carbonio totale è una concentrazione costituita da una serie di singoli composti, per convenzione la determinazione del carbonio organico gassoso viene eseguita con il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Il risultato è indicato come carbonio riferito al propano (gas di calibrazione). Questo comporta una maggiore incertezza di misura rispetto alla determinazione dei singoli componenti e all'uso del corrispondente gas di calibrazione.

Risultati delle misurazioni

Tab. 53 Risultati delle misurazioni

Sostituzione del filtro	Tempo di media	Durata	Concentrazione di carbonio organico totale
10:30	09:30 – 10:30	60 min.	185 mg/m ³
13:45	12:45 – 13:45	60 min.	179 mg/m ³

Fig. 23 Andamento delle emissioni: concentrazione del carbonio organico totale in forma gassosa



Interpretazione

- Calcolo del valore medio
- Si considera unicamente l'ora di esercizio in cui si registra il livello massimo di emissioni di carbonio organico totale, cioè l'ultima ora prima del cambio dell'adsorbitore. Il valore medio orario determinante per il confronto con il valore limite, registrato nell'intervallo 09:30 – 10:30, era di $185 \text{ mg}/\text{m}^3$.
- Il flusso di massa di tale intervallo viene calcolato moltiplicando la concentrazione del gas di scarico per il flusso volumetrico:

$$\dot{m} = \bar{c}_{HC} \times \dot{V} = 185 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 3000 \text{ m}^3/\text{h} = 560\,000 \text{ mg}/\text{h} = 0,56 \text{ kg}/\text{h}$$

- Incertezza di misura:
 - determinazione del flusso volumetrico $u_{\dot{V}} = 8\%$
- Concentrazione di carbonio totale: $\pm 2\%$ del valore di fondo scala (secondo le indicazioni del fabbricante). In questo esempio le misurazioni sono eseguite nell'intervallo 1000 ppm, che corrisponde alla seguente incertezza di misura:

$$u_{HC} = 32 \text{ mg}/\text{m}^3 \text{ (assoluta)}$$

$$u_{HC} = 17\% \text{ (relativa, riferita al valore medio di } 185 \text{ mg}/\text{m}^3\text{)}$$

Flusso di massa

$$u_{rel} = \sqrt{(u_v)^2 + (u_{HC})^2} u_{rel} = \sqrt{(8\%)^2 + (17\%)^2} = 19\%$$

Valutazione

Risultato delle misurazioni FID	Flusso di massa	Concentrazione
	0,56 kg/h \pm 19 % (0,45 – 0,67 kg/h)	185 mg/m. \pm 17 % (154 – 216 mg/m.)
Valore limite OIAt	3 kg/h	150 mg/m.

Il valore limite (OIAt) per il flusso di massa delle emissioni è rispettato, per cui il valore limite di concentrazione non si applica.

→ **L'impianto soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt**

11.5.6 Impianto di torrefazione del caffè con post-combustione catalitica (es. 6)

Impianto

- Descrizione
 - impianto di torrefazione di medie dimensioni: 600 kg di caffè verde l'ora
 - 6 lotti di tostatura l'ora con 100 kg di caffè verde ciascuno
 - depurazione dei gas di scarico con post-combustione catalitica
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 2 cif. 56 OIAt)

Le emissioni di sostanze organiche sotto forma di gas o vapore sono indicate come carbonio totale e negli impianti con una capacità di torrefazione compresa tra 100 e 750 kg/h di prodotto grezzo non devono superare la concentrazione di 150 mg/m³.

Stato di esercizio determinante

È considerato determinante uno stato di esercizio dell'impianto con piena capacità di torrefazione.

Metodo di misurazione

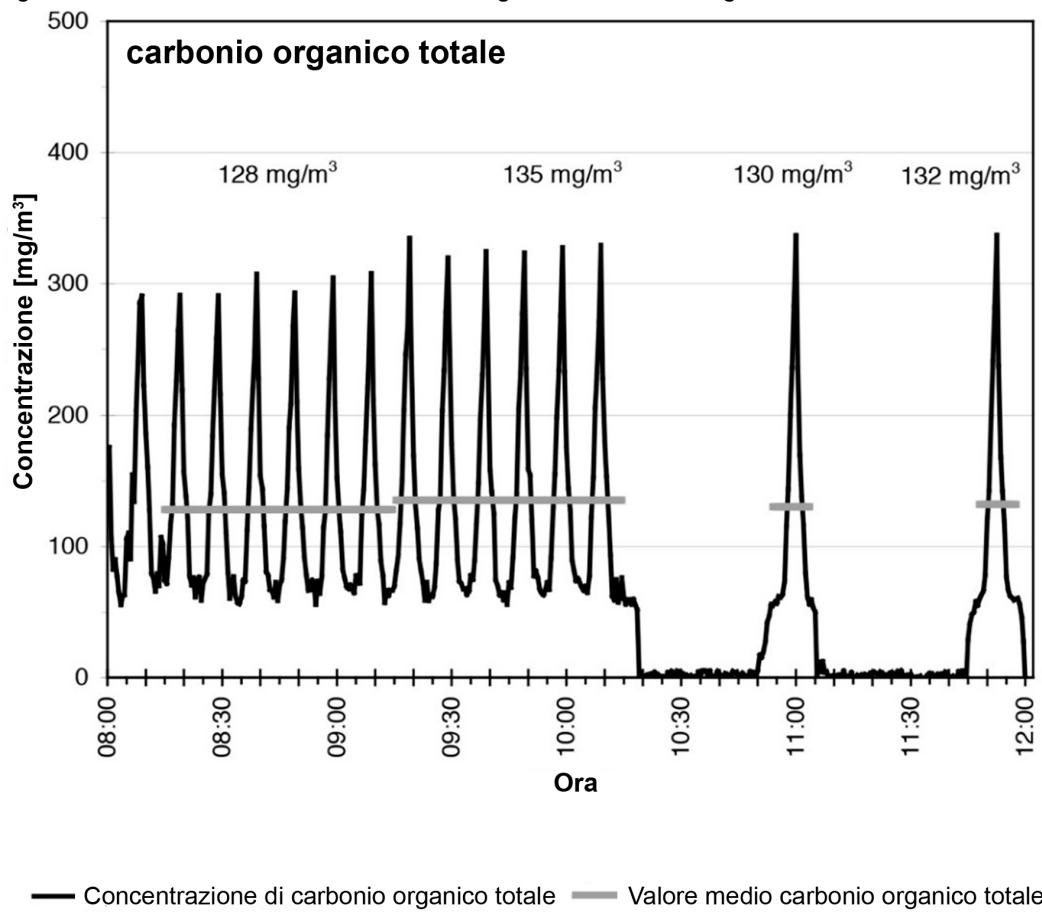
Il carbonio totale viene monitorato e registrato in continuo con il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) (cfr. anche direttiva VDI 3481).

Nota: poiché il carbonio totale è una concentrazione costituita da una serie di singoli composti, per convenzione la determinazione del carbonio organico gassoso viene eseguita con il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Il risultato è indicato come carbonio riferito al propano (gas di calibrazione). Questo comporta una maggiore incertezza di misura rispetto alla determinazione dei singoli componenti e all'uso del corrispondente gas di calibrazione.

Risultati delle misurazioni

Orario di misurazione	Durata della misurazione	Concentrazione di carbonio organico totale
08:15 – 09:15	60 min.	128 mg/m ³
09:15 – 10:15	60 min.	135 mg/m ³

Fig. 24 Andamento delle emissioni di carbonio organico totale in forma gassosa



Interpretazione

- Calcolo del valore medio in esercizio a pieno carico:
 - per le misurazioni durante l'esercizio a pieno carico, si avevano a disposizione 130 minuti circa; sono stati calcolati due valori orari.
- Incetezza di misura:
 - concentrazione di carbonio totale: $\pm 2\%$ del valore di fondo scala (secondo le indicazioni del fabbricante). In questo esempio le misurazioni sono eseguite nell'intervallo 1000 ppm, che corrisponde all'incetezza di misura di $u_{HC} = 32 \text{ mg/m}^3$ (assoluta) e $u_{HC} = 24\%$ (relativa, riferita al valore medio di 135 mg/m³).

Valutazione

- Risultato della misurazione FID:
 - $135 \text{ mg/m}^3 \pm 24\%$ (103 – 167 mg/m³).
 - Valore limite OIAt:
 - 150 mg/m^3 (per impianti con capacità di torrefazione compresa tra 100 e 750 kg/h)
- Le emissioni dell'impianto rientrano nell'intervallo del valore limite fissato dall'OIAt

-
- Deroga:
 - calcolo del valore medio in caso di tostature singole

Le misurazioni tra le 11:00 e le 12:00 hanno avuto luogo durante le tostature singole, calcolando per ognuna un valore medio di 10 minuti: 130 e 132 mg/m³.

In linea di principio, si può presumere che un moderno impianto di torrefazione del caffè con depurazione dei gas di scarico sia in grado di rispettare i limiti di emissione stabiliti dall'OIAt durante l'esercizio a pieno carico. Di conseguenza, anche se si effettuano unicamente tostature singole, l'impianto viene valutato in base alle sue emissioni con il pieno carico.

Nell'esempio in esame, con l'esercizio a pieno carico sono possibili sei lotti di tostatura l'ora, cioè un lotto ogni dieci minuti. L'unità di tempo per il calcolo dei valori medi per ogni singolo lotto di tostatura è quindi correttamente di dieci minuti. Le emissioni vengono estrapolate a un'ora utilizzando il valore singolo più alto misurato (132 mg/m³), poiché si può supporre che anche il valore medio orario delle emissioni sia pari a $\bar{C} = 132 \text{ mg/m}^3$ in esercizio a pieno carico (= 6 lotti/h).

- Risultato della misurazione FID: $132 \text{ mg/m}^3 \pm 24\% (100 - 164 \text{ mg/m}^3)$
- Valore limite OIAt: 150 mg/m³ (per impianti con capacità di torrefazione compresa tra 100 e 750 kg/h)

→ **Le emissioni dell'impianto rientrano nell'intervallo del valore limite fissato dall'OIAt**

11.5.7 Impianto di zincatura a caldo (es. 7)

Impianto

- Descrizione
 - bagno di zincatura con campana (5 m² di superficie di bagno)
 - materiale zincato: pezzi singoli di maggiori dimensioni
 - depurazione dell'aria di scarico con filtro in tessuto, 17 000 m³/h
- Inquinanti rilevanti e valori limite (all. 2 cif. 45 OIAt)

Le emissioni sotto forma di polvere non devono superare 10 mg/m³. I valori limite di emissione si riferiscono a una quantità di aria espulsa di 3000 m³ all'ora per ogni m² di superficie del bagno di zinco. Le emissioni sono misurate soltanto durante il tempo di immersione.

Stato di esercizio determinante

È considerata determinante una tipica giornata di lavoro dell'impianto con utilizzo a pieno carico.

Per la misurazione delle emissioni, l'allegato 2 cifra 452 OIAt prevede una regolamentazione speciale: «Le emissioni si misurano solo durante il periodo d'immersione. Il periodo d'immersione inizia al primo e finisce all'ultimo contatto del prodotto con il bagno di zinco».

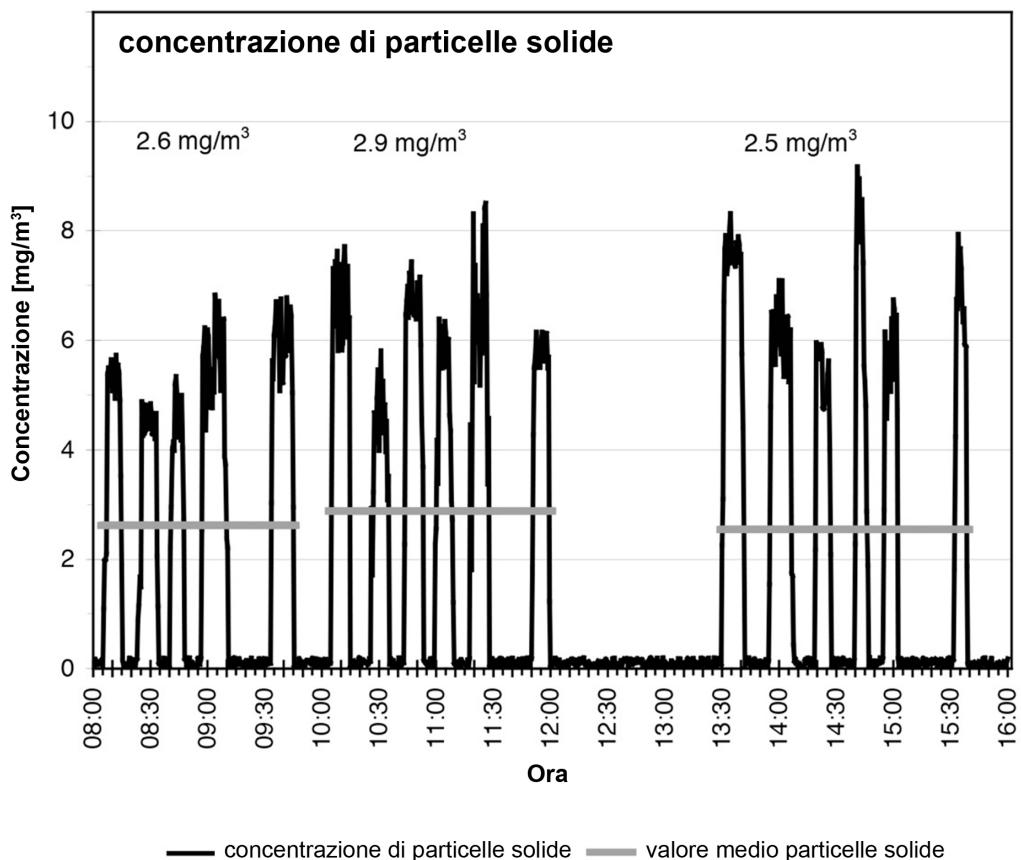
Metodo di misurazione

- Flusso volumetrico
 - misurazioni singole con un tubo di Pitot secondo il capitolo 3
- Concentrazione di particelle solide:
 - metodo basato sull'arricchimento secondo il capitolo 4

Risultati delle misurazioni

- Misurazione
 - Per semplificare la misurazione, non si è interrotto il campionamento tra le singole fasi di immersione. Poiché le emissioni di polveri in queste fasi intermedie sono praticamente trascurabili, è possibile calcolare in un secondo momento le emissioni effettive durante l'immersione. A tal fine, occorre determinare il tempo esatto di immersione con un cronometro.

Fig. 25 Andamento delle emissioni relativo alla concentrazione di particelle solide



N.	Orario di misurazione	Durata della misurazione [min.]	Tempi di immersione [min., s]	Tempo totale di immersione [min., s]	Concentrazione di particelle solide [mg/m.]
1	08:05 – 09:45	100	9' 36" 10' 20" 7' 00" 13' 25" 11' 14"	51' 35"	2,6
2	10:05 – 12:00	115	9' 20" 9' 05" 9' 35" 9' 25" 9' 40" 9' 15"	56' 20"	2,9
3	13:30 – 15:38	128	11' 15" 12' 25" 7' 50" 6' 30" 7' 00" 6' 05"	51' 05"	2,5

Interpretazione

Ogni durata della misurazione è stata selezionata in modo che il tempo totale di immersione fosse compreso tra 50 e 70 minuti. Per il confronto con i valori limite, secondo l'allegato 2 cifra 452 OIAt solo le emissioni durante l'immersione sono rilevanti. Le concentrazioni di particelle solide corrispondenti sono calcolate come segue:

Misurazione 1

- Durata totale della misurazione: 100 min.
- Tempo totale di immersione: 51 min. 35 s = 51,6 min.

Percentuale del tempo di immersione

$$\frac{51,6}{100} = 0,52$$

Concentrazione di particelle solide per la durata totale della misurazione

$$c_{p,sol.} = 2,6 \text{ mg/m}^3$$

Concentrazione di particelle solide per il tempo totale di immersione

$$c_{p,sol,t} = \frac{2,6 \text{ mg/m}^3}{0,52} = 5,0 \text{ mg/m}^3$$

L'OIAt prevede che le emissioni siano convertite a 3000 m³/h per m² di superficie del bagno:

$$c_{p,sol,t,V} = \frac{5,0 \text{ mg/m}^3}{5 \times 3000 \text{ m}^3/\text{h}} \times 17\,000 \text{ m}^3/\text{h} = 5,7 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 2

- Percentuale del tempo di immersione: 0,49
- Concentrazione di particelle solide per il tempo totale di immersione: 5,9 mg/m³
- Concentrazione di particelle solide a 3000 m³/h per m² di superficie: 6,7 mg/m³

Misurazione 3

- Percentuale del tempo di immersione: 0,40
- Concentrazione di particelle solide per il tempo totale di immersione: 6,3 mg/m³
- Concentrazione di particelle solide a 3000 m³/h per m² di superficie: 7,1 mg/m³

Incertezza di misura

- Determinazione del flusso volumetrico: $u_V = \pm 7\%$ (relativa)
- Rilevamento del tempo di immersione (incertezza del tempo di immersione ed emersione): $u_Z = \pm 5\%$ (relativa)
- Misurazione di particelle solide con filtro piano: $\pm 15\%$ (relativa) almeno 0,2 mg/m³ (assoluta)
- Particelle solide (correzione temporale e riferimento a 3000 m³ per m²)

$$u_{rel} = \sqrt{(u_V)^2 + (u_Z)^2 + (u_F)^2}$$

$$u_{rel} = \sqrt{(7\%)^2 + (5\%)^2 + (15\%)^2} = 17\%$$

Valutazione

- *Risultato della 3^a misurazione: 7,1 mg/m³ ± 17 % 5,9 – 8,3 mg/m³*
- Valore limite OIAt per particelle solide: 10 mg/m³

→ **L'impianto soddisfa il requisito stabilito dall'OIAt**

11.5.8 Impianti con emissioni e flusso volumetrico discontinui

Per questi impianti è definito chiaramente soltanto il flusso di massa emesso ogni ora, il quale corrisponde alla quantità massima di inquinanti che può essere emessa all'ora e che può essere determinata direttamente con la tecnica di misurazione.

Se un impianto di questo tipo supera il valore limite del flusso di massa, è difficile stabilire uno schema generale di valutazione basato sul valore limite di concentrazione. In fase di scarico dell'aria, ad esempio, negli impianti chiusi si verificano brevi picchi con concentrazioni elevate, che possono anche superare il valore limite di concentrazione. Tuttavia, se un impianto più vecchio dovesse emettere lo stesso carico in continuo, è possibile che rispetti comunque il valore limite.

In tali casi, l'autorità responsabile definisce una valutazione caso per caso secondo lo stato della tecnica. Questi criteri di valutazione devono essere stabiliti prima della misurazione; eventualmente, sono necessarie misurazioni preliminari come base per queste decisioni.

12 Rapporti

12.1 Informazioni di base

- Il rapporto deve essere leggibile, ossia essere
 - articolato in modo chiaro (indice)
 - privo di informazioni superflue
- Il rapporto deve fornire risposte esaudenti alle domande formulate nella fase preparatoria della misurazione.
- Il rapporto deve essere adattato ai suoi destinatari. I rapporti sulle misurazioni delle emissioni hanno spesso due destinatari diversi: lo specialista ambientale e/o il gestore dell'impianto.
- Il rapporto deve contenere tutte le informazioni necessarie per permettere di comprendere e ripercorrere in che modo è stata eseguita la misurazione.
- Il rapporto deve contenere o consentire una valutazione completa delle emissioni.

12.2 Esempio di modello di rapporto

- Indicazioni generali
 - nome e indirizzo dell'istituto di misura
 - identificazione chiara del rapporto (ad es. numero progressivo)
 - nome e indirizzo del committente (eventualmente persona di contatto)
 - indirizzo e denominazione esatta dell'impianto
 - persone coinvolte nella misurazione, nell'analisi e nell'interpretazione
 - luogo, data di emissione e firma della persona responsabile della misurazione
- Incarico
 - riferimento alla lettera di incarico o alla decisione dell'autorità
 - motivo e obiettivo della misurazione
- Sintesi
 - breve panoramica di ciò che è stato fatto
 - risultati principali
- Impianto
 - descrizione dell'impianto (eventualmente rappresentazione schematica)
 - caratteristiche degli elementi rilevanti dell'impianto, ad esempio principio di funzionamento, fabbricante, anno di fabbricazione
- Programma di misurazione
 - giorno di misurazione (data della misurazione)
 - orari di misurazione (quando sono state eseguite le misurazioni e in quali stati di esercizio?)
 - luoghi di misurazione (posizione della struttura di accesso e sezione del condotto del gas di scarico)
 - grandezze di misura (quali grandezze sono state misurate o rilevate e in quali stati di esercizio?)

-
- Tecnica di misurazione
 - metodi di misurazione: principio di misurazione con riferimento ai metodi di misurazione (UFAM, VDI, CEN, NIOSH)
 - informazioni sugli apparecchi di misurazione: fabbricante, marca, principio di misurazione, concentrazione dei gas di calibrazione, trattamento del gas di misura, descrizione della disposizione (ad es. lunghezza e tipo dei tubi di collegamento)
 - incertezza di misura (limiti di confidenza 95 %) dei metodi di misurazione utilizzati (indicazione per valori singoli tenendo conto della struttura di accesso)
 - limiti di quantificazione dei metodi di misurazione
 - Dati di esercizio
 - dati di esercizio rilevati e persona che li ha rilevati
 - tipo di rilevamento (ad es. indicazione dell'operatore, lettura sullo strumento operativo, misurato dal mandatario)
 - Risultati delle misurazioni

Rappresentazione tabellare dei valori misurati

- parametri fisici (p , T , v , \dot{V})
- grandezze di riferimento (O_2 , CO_2 , H_2O ecc.)
- concentrazioni, flussi di massa, fattori di emissione (se del caso)
- emissioni inquinanti

Ogni tabella comprende

- i limiti di quantificazione, almeno se sono inferiori
- le incertezze di misura dei valori singoli e medi rilevanti

Osservazioni sulle misure

- descrizione di alcune interazioni, correlazioni, contraddizioni, implausibilità, peculiarità ecc. evidenziate durante la misurazione o l'interpretazione
- Confronto con i valori limite, eventualmente valutazione
 - tabellare e verbale
- Allegati
 - contengono informazioni (dati, prescrizioni ecc.) non necessarie per la comprensione del rapporto, ma che possono essere rilevanti per rispondere a ulteriori domande (ad es. analisi dei combustibili, protocolli di esercizio).

13 Impianti a combustione alimentati con legna

Questo capitolo descrive come si devono misurare le emissioni degli impianti a combustione alimentati con legna e qual è il relativo onere. Tali informazioni rappresentano un'integrazione ai capitoli 4 e 6.

13.1 Pianificazione ed esecuzione della misurazione

13.1.1 Entità e orari della misurazione

Per valutare le emissioni di un impianto in un determinato stato di esercizio vengono eseguite tre misurazioni singole consecutive, ciascuna della durata di 15 minuti. Qualsiasi deroga deve essere giustificata sia sul piano operativo che metrologico.

13.1.2 Stato di esercizio

Parametri di esercizio determinanti

Prima della misurazione occorre stabilire i parametri di esercizio dell'impianto determinanti per la valutazione, ossia:

- il tipo di alimentazione (automatica o manuale)
- la categoria di combustibile secondo l'allegato 5 cifra 31 capoverso 1 OIAt
- la potenza termica massima (P_T) indicata sulla targhetta di identificazione¹

Stati di esercizio determinanti (fasi di carico)

Per gli impianti automatici, è necessario eseguire la **misurazione di collaudo** prima con il carico più basso ($\leq 40\%$) e poi con quello più alto ($\geq 70\%$). Per gli impianti automatici con potenza termica compresa tra 70 kW e 1 MW, le **misurazioni periodiche delle emissioni** vengono eseguite di norma nello stato in cui si trova l'impianto. Per gli impianti con potenza termica superiore a 1 MW, le misurazioni periodiche delle emissioni vengono eseguite con entrambi i carichi.

Inizio della misurazione

Sugli impianti automatici la misurazione viene eseguita non appena l'esercizio nello stato di carico corrispondente è stabile², ma in ogni caso entro 30 minuti.

Sugli impianti con alimentazione manuale, la misurazione inizia 15 minuti dopo l'avviamento a freddo, quando viene caricata la maggiore quantità di combustibile specificata dal fabbricante nelle istruzioni per l'uso. Con tenori di ossigeno $> 18\% \text{ vol}$, la misurazione deve essere interrotta e l'impianto caricato di nuovo.

¹ Se è indicata solo la potenza nominale: $P_T = 1.15 \times \text{potenza nominale}$. Questa stima semplificata può non essere adatta per impianti con accumulatore integrato, poiché una breve fase di combustione si contrappone a una fase più lunga di rilascio del calore.

² Nota: valore nominale della temperatura della camera di combustione raggiunto ($\pm 10\%$)

Se necessario, tanto sugli impianti ad alimentazione automatica quanto su quelli ad alimentazione manuale, la dissipazione del calore della caldaia deve essere ottenuta «artificialmente» per evitare interruzioni durante la misurazione. Durante la misurazione, è necessario mantenere in funzione la pulizia del tubo della caldaia e del filtro. Per impianti con cicli di pulizia superiori a 60 minuti, una pulizia eventuale deve essere menzionata nel rapporto di misurazione.

Tab. 54 Programma di misurazione

Per gli impianti a combustione alimentati con legna, a seconda della potenza termica e del tipo di combustibile, occorre rilevare le seguenti grandezze di misura:

Potenza termica	Combustibile ¹	Grandezze di misura
oltre 70 kW, fino a 1 MW	Lettere a, b, c e d	<ul style="list-style-type: none"> Concentrazione di polveri Concentrazione di ossigeno Concentrazione di monossido di carbonio Concentrazione di diossido di carbonio Potenza termica Concentrazione di ammoniaca²
oltre 1, fino a 3 MW	Lettere a, b e d n. 1	
oltre 1, fino a 10 MW	Lettere c e d n. 2	<ul style="list-style-type: none"> Concentrazione di polveri Concentrazione di ossigeno Concentrazione di monossido di carbonio Concentrazione di diossido di carbonio Potenza termica Concentrazione di ossido di azoto Emissione di ossido di azoto Concentrazione di ammoniaca²
oltre 3, fino a 10 MW	Lettere a, b e d n. 1	
oltre 10 MW	Lettere a, b, c e d	Come sopra + sostanze organiche sotto forma di gaso vapore

1 CATEGORIA di combustibile secondo allegato 5 cifra 31 capoverso 1 OIAT; 2 Per impianti con dispositivi di denitrificazione in cui vengono addizionate ammoniaca o urea.

Tab. 55 Metodi di misurazione

I metodi di misurazione da utilizzare sono i seguenti:

Concentrazione di polveri	raccomandazione per la misurazione delle emissioni, cap. 4; per semplificare, la concentrazione di acqua nel gas di scarico necessaria per il campionamento isocinetico viene stimata in base alla concentrazione di diossido di carbonio o di ossigeno misurata (cap. 13.2.3)
Concentrazione di ossigeno	in continuo, con calcolatore del valore medio (cap. 6)
Concentrazione di diossido di carbonio	a) in continuo, con calcolatore del valore medio (cap. 6) b) calcolo derivato dalla concentrazione di ossigeno (triangolo del fuoco)
Concentrazione di monossido di carbonio	in continuo, con calcolatore del valore medio (cap. 6)
Concentrazione di ossido di azoto	in continuo, con calcolatore del valore medio (cap. 6)
Emissione di ossido di azoto	calcolo derivato dal flusso volumetrico del gas di scarico e dalla concentrazione di ossido di azoto
Concentrazione di ammoniaca	assorbimento in acido solforico diluito con successiva determinazione dell'ammonio in laboratorio
Concentrazione di sostanze organiche sotto forma di gaso vapore	rilevatore a ionizzazione di fiamma FID (cap. 7.2)
Potenza termica	a) bilancio del carbonio (regola); cfr. cap. 13.2.2 b) determinare in base all'apporto di legna e all'umidità misurati

Tab. 56 Descrizione dell'impianto e stato di esercizio

Per consentire la valutazione da parte dell'autorità, il rapporto di misurazione deve contenere i dati di seguito elencati per i settori impianto, combustibile e condizioni di misurazione.

Settore	Parametro	Dato nel rapporto
Impianto	Assistenza/manutenzione	Data
	Ore di esercizio caldaia (dati secondo display)	Dato per ogni carico incl. stand-by numero di avviamimenti
	Depolverazione	Tipo di depolverazione (a secco; elettrofiltro), per numero di ore di esercizio del filtro e del by-pass
	Accumulatore di calore	Volume
Combustibile	Tipo, pezzatura	Valutazione visiva ind. stoccaggio
	Tenore di acqua	%
	Origine	Fornitore
Condizioni di misurazione	Sistema di pulizia tubo caldaia	Deve essere in funzione
	Temperatura camera di combustione	°C
	Misurazione della velocità	In continuo: sì/no
	Presenza fuochista	Sì/no

13.2 Interpretazione e valutazione della misurazione

Per l'interpretazione dei valori misurati si fa riferimento al capitolo 8.

13.2.1 Valutazione della misurazione

Per la valutazione dello stato di esercizio misurato sono determinanti le emissioni medie nell'arco di trenta minuti.

Partendo da tre misurazioni singole consecutive x_1 , x_2 e x_3 della durata di 15 minuti ciascuna, si possono calcolare due valori medi semiorari:

Valori medi semiorari

$$\bar{x}_a = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad e \quad \bar{x}_b = \frac{x_2 + x_3}{2}$$

Le relative incertezze di misura assolute sono:

$$u_{\bar{x}_a} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2} \quad e \quad u_{\bar{x}_b} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{x_2}^2 + u_{x_3}^2}$$

I valori limite si considerano rispettati se nessuno dei due valori medi \bar{x}_a o \bar{x}_b supera il valore limite (tenendo conto dell'incertezza di misura).

13.2.2 Determinazione della potenza termica

Nelle misurazioni di collaudo, è necessario eseguire sempre il calcolo della potenza termica di seguito riportato. In alternativa, nel caso di misurazioni periodiche, è possibile registrare l'indicazione sul display, nella misura in cui l'autorità esecutiva non richieda il calcolo.

La potenza termica rilasciata durante la misurazione delle emissioni può essere calcolata in modo approssimativo attraverso il flusso volumetrico del gas di scarico e il tenore di monossido e di diossido di carbonio nel gas di scarico (bilancio del carbonio). Si applica il seguente rapporto:

(13.1)

$$P_T = H_u^{\text{legna}} \times \text{apporto di legna} = H_u^{\text{legna}} \times \frac{1}{r_c} \times \text{emissione di carbonio}$$

(13.2)

$$\text{Emissione di carbonio} = \dot{V}_{n,sec.} \times (r_{CO_{2,sec.}} + r_{CO_{sec.}}) \times 0,536$$

(13.1) in (13.2)

$$P_T = H_u^{\text{legna}} \times \frac{1}{r_c} \times \dot{V}_{n,sec.} \times (r_{CO_{2,sec.}} + r_{CO_{sec.}}) \times 0,536$$

Apporto di legna = quantità di legna bruciata; stato di riferimento: umido; [kg/h]

P_T = potenza termica; [kW]

H_u^{legna} = potere calorifico della legna bruciata; stato di riferimento: umido; [kWh/kg]

r_c = tenore di carbonio della legna; stato di riferimento: umido; [kg C/kg di legna]

$\dot{V}_{n,sec.}$ = flusso volumetrico del gas di scarico; [m³/h]; stato di riferimento: 0 °C, 1013 mbar, secco, concentrazione di ossigeno misurata

$r_{CO_{2,sec.}}$ = frazione volumetrica del diossido di carbonio nel gas di scarico; stato di riferimento: secco; [m³/m³]; (nota: 1 % vol = 0,01 m³/m³)

$r_{CO_{sec.}}$ = frazione volumetrica del monossido di carbonio nel gas di scarico; stato di riferimento: secco; [m³/m³]; (nota: 1 ppm_{vol} = 10⁻⁶ m³/m³)

0,536 = densità standard del gas di carbonio ipotetico; [kg/m³]; calcolo 0,012 [kg/mol]/0,0224 [m³/mol] = 0,536 [kg/m³].

Spiegazioni

- Emissione di carbonio: flusso di massa di CO + CO₂, convertito come C in kg/h

$$r_c = r_{c,legna,a\ sec.} \times (1-w) \text{ dove } r_{c,legna,a\ sec.} = \frac{m_c}{m_{legna,a\ sec.}} = 0,49 \text{ kg/kg}$$

- Il potere calorifico H_u^{legna} per legna assolutamente secca è di circa 5,0 kWh/kg.
- Il potere calorifico deve essere ridotto dal calore di evaporazione dell'acqua introdotta con la legna:

$$H_u^{legna} = H_{u(a\ sec.)}^{legna} \times (1 - w) - \Delta h_w \times w = \frac{H_u^{legna} - \Delta h_w \times w}{1 + u}$$

Esempio:

$$w = 15\% \rightarrow u = \frac{w}{1-w} = \frac{0,15}{1-0,15} = 0,176 = 17,6\%$$

$$H_u^{legna} = 5 \times (1 - 0,15) - 0,678 \times 0,15 = \frac{5 - 0,678 \times 0,176}{1 + 0,176} = 4,15 \text{ kWh/kg}$$

Δh_w = calore specifico di evaporazione dell'acqua a 25 °C = 0,678 kWh/kg

w = tenore di acqua della legna bruciata; stato di riferimento: umido; [kg/kg]

u = umidità della legna bruciata; stato di riferimento: assolutamente secco; [kg/kg]

Il valore utilizzato per il potere calorifico della legna H_u^{legna} deve essere indicato nel rapporto.

13.2.3 Determinazione semplificata dell'umidità del gas di scarico

Per le polveri, di solito si misura soltanto il flusso volumetrico parziale «secco» dopo la separazione del tenore di umidità. Per il campionamento isocinetico, tuttavia, è necessario conoscere il flusso volumetrico parziale del gas di scarico umido.

Per misurare le emissioni degli impianti a combustione alimentati con legna, è sufficiente determinare l'umidità del gas di scarico esclusivamente mediante calcolo.

Per gli impianti ad alimentazione continua, il tenore di umidità nel gas di scarico può essere considerato proporzionale alla concentrazione di diossido di carbonio, in particolare se il tenore di umidità nell'aria comburente è relativamente basso. In questi casi, il tenore di umidità nel gas di scarico può essere determinato attraverso la composizione del combustibile legnoso, il suo tenore di acqua w e la diluizione del gas di scarico (tenore di CO₂).

Se il tenore di acqua del combustibile e la concentrazione di diossido di carbonio sono noti, il tenore di umidità (in % vol) viene calcolato in modo approssimativo come segue:

$$r_{H_2O,sec.} = f \times r_{CO_2,sec.}$$

Dove:

$r_{H_2O,sec.}$ = acqua nel gas di scarico; stato di riferimento: secco; [m^3/m^3]; (nota: 1 % vol = 0,01 m^3/m^3)

$r_{CO_2,sec.}$ = frazione volumetrica del diossido di carbonio nel gas di scarico; stato di riferimento: secco; [m^3/m^3]; (osservazione: 1 % vol = 0,01 m^3/m^3)

f = fattore di proporzionalità secondo la tabella seguente o secondo $f = 0,734 + \frac{1,36 \times w}{1-w}$

w = tenore di acqua della legna bruciata; stato di riferimento: umido; [kg/kg] (nota: 10 % = 0,1 kg/kg)

Tab. 57 Esempi di fattori di proporzionalità

Stima della concentrazione di acqua nei gas di scarico di impianti di combustione alimentati con legna.

Tenore di acqua w del combustibile umido [kg/kg]	Esempio	f
0,00		0,74
0,10	scarti di legno da falegnamerie	0,89
0,10	pellet	0,89
0,25	cippato di legna secca	1,19
0,50	cippato di legna verde	2,10

13.3 Esempio

13.3.1 Descrizione dell'impianto e stato di esercizio

Tab. 58 Descrizione dell'impianto e stato di esercizio

Tipo di impianto:	griglia ad alimentazione inferiore con regolazione della potenza variabile
Combustibile:	cippato stoccati, categoria di combustibile secondo OIAt lett. b, tenore di acqua $w = 30\%$ peso $\Rightarrow f = 1,32$
Potenza della caldaia:	550 kW P _T (specificata sulla targhetta)
Depurazione dei gas di scarico:	multiciclone
Dotazione supplementare:	temperatura della camera di combustione e controllo λ
Struttura di accesso:	caminio cilindrico verticale; diametro interno: 40 cm; sezione rettilinea di ingresso: 2 m; sezione rettilinea di uscita: > 5 m
Campionamento:	2 punti di misurazione sull'asse di misura (misurazione di particelle solide e della velocità del gas di scarico); 1 punto di misurazione al centro (concentrazioni di gas e temperatura del gas di scarico)
Stato di esercizio:	esercizio a pieno carico; per ottenere una quantità di calore sufficiente, la caldaia grande della centrale termica è stata spenta per tutta la durata della misurazione
Valori limite OIAt:	$c_{polv,N} = 20 \frac{mg}{m^3}$; $c_{CO,N} = 500 mg/m^3$
Parametri di riferimento N:	0 °C, 1013 mbar, secco, 13 % vol O ₂

13.3.2 Metodi di misurazione e apparecchiature

Tab. 59 Metodi di misurazione e apparecchiature

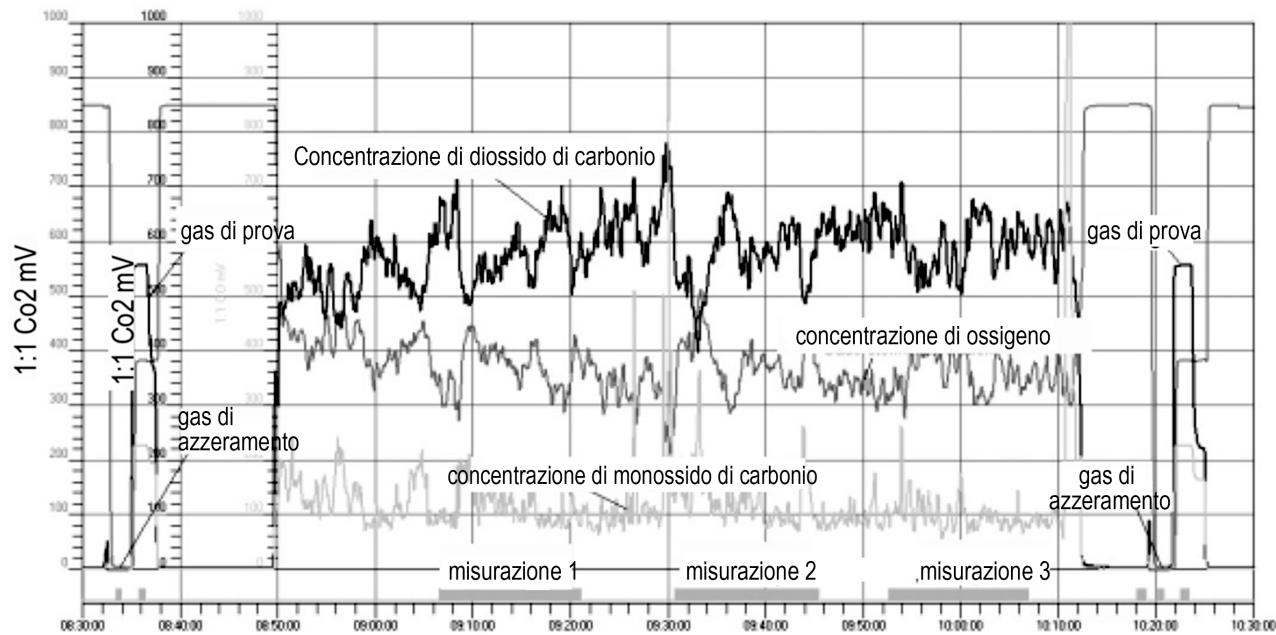
Grandezza di misura	Metodo	Incertezza di misura nell'esempio ¹	Apparecchio
Concentrazione di particelle solide	Capitolo 4	$r u_{cpolv,n} = 15\%$	Filtro piano
Concentrazione di ossigeno	Capitolo 6	$u_{ro_{2,sec.}} = 0,2\% vol$	Analizzatore di ossigeno paramagnetico
Concentrazione di diossido di carbonio	Capitolo 6	$u_{ro_{2,sec.}} = 0,2\% vol$	Analizzatore a infrarossi non dispersivo (NDIR)
Concentrazione di monossido di carbonio	Capitolo 6	$r u_{co,n} = 10\%$	Analizzatore a infrarossi non dispersivo (NDIR)
Velocità del gas di scarico	Capitolo 3	$r u_v = 10\%$	Anemometro a mulinello
Temperatura del gas di scarico	Capitolo 3	$u_T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Termocoppia
Stato barometrico		$u_b = 3\text{ mbar}$	Barometro aneroide

1 Nota: le incertezze riguardanti la concentrazione di particelle solide, la concentrazione di monossido di carbonio e la velocità del gas di scarico sono relative (precedute dalla r indicizzata) mentre i dati restanti sono incertezze assolute.

La temperatura del gas di scarico come pure le concentrazioni di ossigeno, monossido e diossido di carbonio sono registrate in continuo. I valori medi riferiti al quarto d'ora sono determinati mediante calcolatore elettronico. La velocità del gas di scarico viene letta ogni volta immediatamente prima del campionamento per la misurazione di particelle solide.

13.3.3 Risultati delle misurazioni

Fig. 26 Andamento delle concentrazioni di componenti gassosi del gas di scarico



Tab. 60 Risultati delle misurazioni

Stato barometrico: $b = 962 \text{ mbar}$; depressione nel cammino: $\Delta p = 0,3 \text{ mbar}$.

	Unità	Misurazione 1	Misurazione 2
Inizio misurazione		09:06	09:30
Fine misurazione		09:21	09:45
Velocità del gas di scarico	[m/s]	4,1	4,3
Temperatura del gas di scarico	[°C]	157	159
Valore medio O_2 : $r_{O_2,sec.}$	[% vol]	9,1	9,4
Valore medio CO_2 : $r_{CO_2,sec.}$	[% vol]	11,5	11,3
Valore medio CO : $r_{CO,sec,ppm}$	[vol-ppm]	233	266
Valore medio polveri: $c_{polv,n}$	[mg/m³]	194	191

Stati di riferimento: sec.: secco; n: 0 °C, 1013 mbar, secco; abbreviazioni: O_2 : ossigeno; CO_2 : diossido di carbonio; CO : monossido di carbonio

13.3.4 Interpretazione

Normalizzazione della concentrazione di particelle solide

Misurazione 1

$$c_{polv,N,1} = c_{polv,n,1} \times \frac{21\% - r_{O_2N}}{21\% - r_{O_2,sec.}} = 194 \times \frac{21\% - 13\%}{21\% - 9,1\%} = 130 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 2

$$c_{polv,N,2} = 132 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 3

$$c_{polv.,N,3} = 118 \text{ mg/m}^3$$

Normalizzazione della concentrazione di monossido di carbonio**Misurazione 1**

$$c_{CO,N,1} = r_{CO_{sec.,ppm}} \times 1,25 \times \frac{21\% - r_{O_2,N}}{21\% - r_{O_2,sec.}} = 233 \times 1,25 \times \frac{21\% - 13\%}{21\% - 9,1\%} = 196 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 2

$$c_{CO,N,2} = 230 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 3

$$c_{CO,N,3} = 161 \text{ mg/m}^3$$

- Stati di riferimento* = sec.: secco; n: 0 °C, 1013 mbar, secco;
N = 0 °C, 1013 mbar, secco, N % vol O₂ (nell'esempio: 13 % vol)
r_{CO_{sec.,ppm}} = frazione volumetrica del monossido di carbonio nel gas di scarico; [m³/m³]; (nota: 1 ppm vol = 10⁻⁶ m³/m³)
1,25 = fattore di conversione da ppm a mg/m³ (cfr. cap. 1.2 tab. 3)

Valori medi semiorari di concentrazione delle particelle solide

$$\bar{c}_{polv.,N,a} = \frac{c_{polv.,N,1} + c_{polv.,N,2}}{2} = \frac{130 + 132}{2} = 131 \text{ mg/m}^3$$

$$\bar{c}_{polv.,N,b} = \frac{c_{polv.,N,2} + c_{polv.,N,3}}{2} = \frac{132 + 118}{2} = 125 \text{ mg/m}^3$$

Valori medi semiorari di concentrazione del monossido di carbonio

$$\bar{c}_{CO,N,a} = \frac{c_{CO,N,1} + c_{CO,N,2}}{2} = \frac{196 + 230}{2} = 213 \text{ mg/m}^3$$

$$\bar{c}_{CO,N,b} = \frac{c_{CO,N,2} + c_{CO,N,3}}{2} = \frac{230 + 161}{2} = 195 \text{ mg/m}^3$$

Potenza termica (cap. 13.2.2)

(13.1)

$$P_T = H_u^{legna} \times \frac{1}{r_c} \times \dot{V}_{n,sec.} \times (r_{CO_{2,sec.}} + r_{CO_{sec.}}) \times 0,536$$

(13.2)

$$H_u^{legna} \times 5,0 \times (1 - 30\%) - 0,678 \times 30\% = 3,3 \text{ kWh/kg}$$

(13.3)

$$\dot{V}_{n,sec.} = \dot{V}_{n,f} \times \frac{1}{1 + r_{H_2O,sec.}} \dot{V}_{n,f} \times \frac{1}{1 + f \times r_{CO_{2,sec.}}}$$

(13.4)

$$\dot{V}_{n,f} = A \times v \times 3600 \frac{(b + \Delta p) \times 273}{1013 \times (273 + T)}$$

- $\dot{V}_{n,f}$ = flusso volumetrico del gas di scarico; [m^3/h]; stato di riferimento: 0 °C, 1013 mbar, umido
 $\dot{V}_{n,sec.}$ = flusso volumetrico del gas di scarico; [m^3/h]; stato di riferimento: 0 °C, 1013 mbar, secco
 f = fattore di proporzionalità (cap. 13.2.3).

Se si impiegano (13.4), (13.3) e (13.2) in (13.1), dalla somma di tutte le costanti risulta:

$$P_T = 1061 \times H_u^{legna} \times \frac{A \times v \times (b + \Delta p) \times (r_{CO_{2,sec.}} + r_{CO_{sec.}})}{(1 - w) \times (273 + T) \times (1 + f \times r_{CO_{2,sec.}})} \text{ kW}$$

A = superficie della sezione di misurazione; [m^2]; nell'esempio: $0,2 \times 0,2 \times \pi = 0,1257 \text{ m}^2$

v = velocità media del gas di scarico sul piano di misurazione; [m/s]

T = temperatura del gas di scarico; [°C]

Misurazione 1

$$P_T = 1061 \times 3,3 \times \frac{0,1257 \times 4,1 \times (962 - 0,3) \times (11,5\% + 233 \times 10^{-6})}{(1 - 30\%) \times (273 + 157) \times (1 + 1,32 \times 11,5\%)} = 576 \text{ kW}$$

Misurazione 2

$$P_T = 593 \text{ kW}$$

Misurazione 3

$$P_T = 592 \text{ kW}$$

Incidenze di misura

Incidenze di misura nella misurazione di particelle solide

$$r u_{c_{polv},N} = \sqrt{\left(r u_{c_{polv},n} \right)^2 + \left(\frac{1}{21\% - r_{O_2,sec.}} \right)^2 \times \left(u_{r_{O_2,sec.}} \right)^2}$$

$$u_{c_{polv},N} = r u_{c_{polv},N} \times c_{polv.,N}$$

$r u_{c_{polv},N}$ = incidenza di misura relativa della determinazione di particelle solide; stato di riferimento 0°C , 1013 mbar , secco, $13\% \text{ vol O}_2$;

$r u_{c_{polv},n}$ = incidenza di misura relativa della determinazione di particelle solide; stato di riferimento 0°C , 1013 mbar , secco; nell'esempio: 15%

$u_{r_{O_2,sec.}}$ = incidenza di misura assoluta della determinazione dell'ossigeno; stato di riferimento: secco, $[\% \text{ vol}]$

$r_{O_2,sec.}$ = frazione volumetrica dell'ossigeno nel gas di scarico; stato di riferimento: secco; $[\% \text{ vol}]$

$u_{c_{polv},N}$ = incidenza di misura assoluta della concentrazione di polveri; stato di riferimento 0°C , 1013 mbar , secco, $13\% \text{ vol O}_2$; $[\text{mg}/\text{m}^3]$

Misurazione 1

$$r u_{c_{polv},N,1} = \sqrt{(15\%)^2 + \left(\frac{1}{21\% - 9,1\%} \right)^2 \times (0,2\%)^2} = 0,15 = 15\%$$

$$u_{c_{polv},N,1} = 15\% \times 130 = 20\text{ mg}/\text{m}^3$$

Misurazione 2

$$r u_{c_{polv},N,2} = 15\% ; u_{c_{polv},N,2} = 20\text{ mg}/\text{m}^3$$

Misurazione 3

$$r u_{c_{polv},N,3} = 15\% ; u_{c_{polv},N,3} = 18\text{ mg}/\text{m}^3$$

Valori medi semiorari

$$u_{\bar{c}_{polv},N,a} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{polv},N,1}^2 + u_{c_{polv},N,2}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{20^2 + 20^2} = 14\text{ mg}/\text{m}^3$$

$$u_{\bar{c}_{polv},N,b} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{polv},N,2}^2 + u_{c_{polv},N,3}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{20^2 + 18^2} = 13\text{ mg}/\text{m}^3$$

Incerteze di misura della misurazione di monossido di carbonio

$$r u_{c_{CO,N}} = \sqrt{\left(r u_{c_{CO,n}} \right)^2 + \left(\frac{1}{21\% - r_{O_{2,sec.}}} \right)^2} \times \left(u_{r_{O_{2,sec.}}} \right)^2; u_{c_{CO,N}} = r u_{c_{CO,N}} \times c_{CO,N}$$

$r u_{c_{CO,N}}$ = incertezza di misura relativa della determinazione di monossido di carbonio; stato di riferimento 0 °C, 1013 mbar, secco, 13 % vol O₂;

$r u_{c_{CO,n}}$ = incertezza di misura relativa della determinazione di monossido di carbonio; stato di riferimento 0 °C, 1013 mbar, secco; nell'esempio: 10 %

$u_{r_{O_{2,sec.}}}$ = incertezza di misura assoluta della determinazione di ossigeno; stato di riferimento: secco; [% vol]

$r_{O_{2,sec.}}$ = frazione volumetrica di ossigeno nel gas di scarico; stato di riferimento: secco; [% vol]

$u_{c_{CO,N}}$ = incertezza di misura assoluta della concentrazione di monossido di carbonio; stato di riferimento 0 °C, 1013 mbar, secco, 13 % vol O₂; [mg/m³]

Misurazione 1

$$r u_{c_{CO,N,1}} = \sqrt{(10\%)^2 + \left(\frac{1}{21\% - 9,1\%} \right)^2 \times (0,2\%)^2} = 0,10 = 10\%$$

$$u_{c_{CO,N,1}} = 10\% \times 196 = 20 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 2

$$r u_{c_{CO,N,1}} = 10\%; u_{c_{CO,N,2}} = 23 \text{ mg/m}^3$$

Misurazione 3

$$r u_{c_{CO,N,3}} = 10\%; u_{c_{CO,N,3}} = 16 \text{ mg/m}^3$$

Valori medi semiorari

$$u_{\bar{c}_{CO,N,a}} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{CO,N,1}}^2 + u_{c_{CO,N,2}}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{20^2 + 23^2} = 15 \text{ mg/m}^3$$

$$u_{\bar{c}_{CO,N,b}} = \frac{1}{2} \times \sqrt{u_{c_{CO,N,2}}^2 + u_{c_{CO,N,3}}^2} = \frac{1}{2} \times \sqrt{23^2 + 16^2} = 14 \text{ mg/m}^3$$

Incertezza di misura della potenza termica

$$r u_{PT} = \sqrt{ (r u_A)^2 + (r u_V)^2 + \frac{u_b^2 + u_{\Delta p}^2}{(b + \Delta p)^2} + \frac{u_T^2}{(273 + T)^2} + \frac{u_{CO_{sec.}}^2}{(r_{CO_{2,sec.}} + r_{CO_{sec.}})^2} + \frac{(1 - f \times r_{CO_{sec.}})^2 \times u_{CO_{2,sec.}}^2}{(1 - f \times r_{CO_{2,sec.}})^2 \times (r_{CO_{2,sec.}} + r_{CO_{sec.}})^2} + \frac{(r_{CO_{2,sec.}} \times u_f)^2}{(1 + f \times r_{CO_{2,sec.}})^2} + \frac{(0,678)^2 \times u_w^2}{(5 - 5,678 \times w)^2 \times (1 - w)^2} }$$

Misurazione 1

$$u_d = 2 \text{ cm} \text{ con } d = 40 \text{ cm} \Rightarrow r u_d = 0,05 \Rightarrow r u_A = 2 \times r u_d = 0,1 ; r u_V = 10 \% = 0,1 ; u_b = 3 \text{ mbar} ; u_{\Delta p} = 0,2 \text{ mbar} ; u_T = 5^\circ\text{C} ; u_{CO_{2,sec.}} = 0,2 \% \text{ vol}$$

$$r u_{CO_{sec.}} = 10 \% \rightarrow u_{CO_{sec.}} = 10 \% * 233 \times 10^{-6} \text{ w} = 30 \% ; u_w = 10 \% ; u_f = 0,3$$

$$r u_{PT,1} = \sqrt{ (0,1)^2 + (0,1)^2 + \frac{(3)^2 + (0,2)^2}{(962 - 0,3)^2} + \frac{(5)^2}{(273 + 157)^2} + \frac{(10 \% \times 233 \times 10^{-6})^2}{(11,5 \% + 233 \times 10^{-6})^2} + \frac{(1 - 1,32 \times 233 \times 10^{-6})^2 \times (0,2 \%)^2}{(1 + 1,32 \times 11,5 \%)^2 \times (11,5 \% + 233 \times 10^{-6})^2} + \frac{(11,5 \% \times 0,3)^2}{(1 + 1,32 \times 11,5 \%)^2} + \frac{(0,678)^2 \times (10 \%)^2}{(5 - 5,678 \times 30 \%)^2 \times (1 - 30 \%)^2} }$$

Misurazione 1

$$r u_{PT,1} = 0,149 = 15 \% \Rightarrow u_{FWL,1} = 86 \text{ kW}$$

Misurazione 2

$$r u_{PT,2} = 0,149 = 15 \% \Rightarrow u_{FWL,2} = 88 \text{ kW}$$

Misurazione 3

$$r u_{PT,3} = 0,149 = 15 \% \Rightarrow u_{Pterm,3} = 88 \text{ kW}$$

13.3.5 Valutazione

Per il confronto con il valore limite di emissione è determinante ogni volta il valore più alto dei due valori medi semiorari.

Concentrazione di particelle solide:

$$\bar{c}_{polv,N,a} = 131 \pm 14 \text{ mg/m}^3; \text{ valore limite OIAt: } 20 \text{ mg/m}^3$$

→ **Il risultato della misurazione è superiore al valore limite; l'impianto è soggetto a contestazione relativamente ai livelli di polveri.**

Concentrazione CO:

$$\bar{c}_{CO,N,a} = 213 \pm 15 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}; \text{ valore limite OIAt: } 500 \text{ mg/m}^3$$

→ **Il risultato della misurazione è inferiore al valore limite; l'impianto non è soggetto a contestazioni relativamente alla concentrazione di CO.**

Allegato

Tabella dei fattori t

Tab. 61 Tabella dei fattori t

Probabilità di errore α per il test bilaterale.

GL	α	0,10	0,05	0,02	0,01	0,002
1		6,314	12,706	31,821	63,657	318,309
2		2,920	4,303	6,965	9,925	22,327
3		2,353	3,182	4,541	5,841	10,214
4		2,132	2,776	3,747	4,604	7,173
5		2,015	2,571	3,365	4,032	5,893
6		1,943	2,447	3,143	3,707	5,208
7		1,895	2,365	2,998	3,499	4,785
8		1,860	2,306	2,896	3,355	4,501
9		1,833	2,262	2,821	3,250	4,297
10		1,812	2,228	2,764	3,169	4,144
11		1,796	2,201	2,718	3,106	4,025
12		1,782	2,179	2,681	3,055	3,920
13		1,771	2,160	2,650	3,012	3,852
14		1,761	2,145	2,624	2,977	3,787
15		1,753	2,131	2,602	2,947	3,733
16		1,746	2,120	2,583	2,921	3,686
17		1,740	2,110	2,567	2,898	3,646
18		1,734	2,101	2,552	2,878	3,610
19		1,729	2,093	2,539	2,861	3,579
20		1,725	2,086	2,528	2,845	3,552
40		1,684	2,021	2,423	2,704	3,307
60		1,671	2,000	2,390	2,660	3,232
80		1,664	1,990	2,374	2,639	3,195
100		1,660	1,984	2,364	2,626	3,174
1000		1,646	1,962	2,330	2,581	3,098
∞		1,645	1,960	2,326	2,576	3,090

GL = grado di libertà; α = probabilità di errore per una distribuzione bilaterale

Una certezza P di 0,95 (= 95 %), ad esempio, corrisponde a una probabilità di errore α di 0,05 (= 5 %) di Sachs (1984)

Elenchi

Figure

Fig. 1 Disposizione dei punti di misurazione in una sezione di condotto circolare.....	19
Fig. 2 Raccordi per la misurazione delle emissioni.....	21
Fig. 3 Esempio di un sito di misurazione	21
Fig. 4 Tubo Prandtl.....	25
Fig. 5 Schema di installazione del dispositivo di campionamento con filtro interno.....	30
Fig. 6 Filtro piano interno.....	33
Fig. 7 Esempio di riempimento del manicotto filtrante.....	34
Fig. 8 Schema di installazione delle parti rilevanti del dispositivo di filtrazione esterno.....	36
Fig. 9 Schema di installazione delle parti rilevanti del dispositivo di filtrazione esterno.....	38
Fig. 10 Schema di installazione del dispositivo di campionamento per metalli, semimetalli e loro composti.....	41
Fig. 11 Esempio di trattamento per gas non reattivi.....	49
Fig. 12 Esempio di un dispositivo di campionamento.....	56
Fig. 13 Campionamento e misura con il FID	64
Fig. 14 Esempi di dispositivi di campionamento.....	72
Fig. 15 Impiego di tubi di adsorbimento.....	75
Fig. 16 Rappresentazione schematica del processo di desorbimento termico	77
Fig. 17 Schema del processo di calcolo	92
Fig. 18 Schema di misurazione.....	93
Fig. 19 Andamenti delle emissioni riguardanti le concentrazioni di monossido di carbonio e ossido di azoto.	119
Fig. 20 Andamento delle emissioni relativo alla concentrazione di particelle solide	123
Fig. 21 Andamento delle emissioni relativo alla concentrazione di particelle solide	126
Fig. 22 Andamento delle emissioni: concentrazione dei composti inorganici a base di cloro.....	130
Fig. 23 Andamento delle emissioni: concentrazione del carbonio organico totale in forma gassosa.....	133
Fig. 24 Andamento delle emissioni di carbonio organico totale in forma gassosa.....	136
Fig. 25 Andamento delle emissioni relativo alla concentrazione di particelle solide	139
Fig. 26 Andamento delle concentrazioni di componenti gassosi del gas di scarico.....	151

Tabelle

Tab. 1 Simboli e indici utilizzati.....	11
Tab. 2 Conversione delle diverse unità	12
Tab. 3 Concentrazioni.....	12
Tab. 4 Numero minimo di punti di misurazione per condotti di scarico dei gas circolari.....	18
Tab. 5 Sezione circolare.....	19
Tab. 6 Numero minimo di punti di misurazione per condotti di scarico dei gas rettangolari.....	20
Tab. 7 Elementi caratteristici.....	45
Tab. 8 Metodi di misurazione online	50
Tab. 9 Paramagnetismo	51
Tab. 10 Punto di rugiada a specchio raffreddato.....	52
Tab. 11 Psicrometro	52
Tab. 12 Spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR).....	53
Tab. 13 Spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR).....	53
Tab. 14 Chemiluminescenza.....	54
Tab. 15 Spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR).....	54
Tab. 16 Concentrazione di diossido di azoto.....	55
Tab. 17 Metodo per la determinazione di alcuni inquinanti inorganici gassosi.....	57
Tab. 18 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di acqua per condensazione..	57
Tab. 19 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di acqua per adsorbimento....	58
Tab. 20 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di composti inorganici a base di cloro sotto forma di gas	58
Tab. 21 Elementi caratteristici comuni per la determinazione della concentrazione di composti inorganici a base di fluoro.....	59
Tab. 22 Elementi caratteristici comuni per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo	59
Tab. 23 Elementi caratteristici stimati.....	60
Tab. 24 Esempio.....	67
Tab. 25 Sintesi.....	69
Tab. 26 Valutazione.....	69
Tab. 27 Esempi di metodi NIOSH e OSHA.....	71
Tab. 28 Campionamento di sostanze organiche mediante arricchimento in soluzione di assorbimento	74
Tab. 29 Metodo VDI con campionatori di gas.....	79
Tab. 30 Breve descrizione del metodo NIOSH n. 2010.....	81
Tab. 31 Breve descrizione del metodo NIOSH 1501	82
Tab. 32 Breve descrizione del metodo OSHA n. 50	82
Tab. 33 Breve descrizione dei metodi	82

Tab. 34 Parametri.....	82
Tab. 35 Breve descrizione dei metodi ISO 11338.....	84
Tab. 36 Breve descrizione del metodo NIOSH n. 1003 (idrocarburi alogenati).....	84
Tab. 37 Fattori internazionali di tossicità equivalente.....	85
Tab. 38 Breve descrizione dei metodi.....	86
Tab. 39 Grandezze di misura	93
Tab. 40 Riepilogo dei risultati (singoli valori).....	97
Tab. 41 Propagazione di errori di misura sistematici	102
Tab. 42 Propagazione di errori di misura casuali	103
Tab. 43 Valori k per alcuni tenori di ossigeno selezionati	105
Tab. 44 Tabella dei fattori t	106
Tab. 45 Obiettivi di qualità	108
Tab. 46 Risultati delle misurazioni.....	118
Tab. 47 Risultati delle misurazioni.....	122
Tab. 48 Interpretazione	124
Tab. 49 Risultati delle misurazioni.....	125
Tab. 50 Interpretazione	127
Tab. 51 Esempio di valori limite per IIRU.....	128
Tab. 52 Risultati delle misurazioni.....	129
Tab. 53 Risultati delle misurazioni.....	132
Tab. 54 Programma di misurazione.....	145
Tab. 55 Metodi di misurazione.....	145
Tab. 56 Descrizione dell'impianto e stato di esercizio.....	146
Tab. 57 Esempi di fattori di proporzionalità.....	149
Tab. 58 Descrizione dell'impianto e stato di esercizio.....	150
Tab. 59 Metodi di misurazione e apparecchiature.....	150
Tab. 60 Risultati delle misurazioni.....	151
Tab. 61 Tabella dei fattori t	158