



**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ**

---

Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità  
"Metodiche per il rilevamento delle emissioni  
in atmosfera da impianti industriali"

**Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati**

- a) ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$
- b) composti inorganici del cloro e del fluoro sotto forma di gas e vapore  
espressi rispettivamente come  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$

A cura di  
G. Ziemacki e G. Viviano

---

ISSN 1123-3117

**Rapporti ISTISAN**

**98/2**

# ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità  
"Metodiche per il rilevamento delle emissioni  
in atmosfera da impianti industriali"

## Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati

- a) ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$
- b) composti inorganici del cloro e del fluoro sotto forma di gas e vapore espressi rispettivamente come  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$

A cura di

Giovanni Ziemacki e Giuseppe Viviano

Laboratorio di Igiene Ambientale

ISSN 1123-3117

**Rapporti ISTISAN**

**98/2**

Istituto Superiore di Sanità

Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"

**Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati: a) Ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, b) Composti inorganici del cloro e del fluoro sotto forma di gas e vapore espressi rispettivamente come HCl e HF.**

A cura di Giovanni Ziemacki e Giuseppe Viviano

1998, ii, 14 p. Rapporti ISTISAN 98/2

Il metodo a) consente la determinazione, in emissioni atmosferiche convogliate, degli ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>) e degli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>). Il campionamento viene effettuato mediante sonda riscaldata, munita di sistema filtrante, e sistema di assorbimento in soluzione alcalina di permanganato di potassio. La soluzione di assorbimento viene analizzata mediante cromatografia a scambio ionico, determinando le concentrazioni di ioni solfato e nitrato come SO<sub>2</sub> ed NO<sub>2</sub>. Il metodo b) consente la determinazione, in emissioni atmosferiche convogliate, dell'acido cloridrico (HCl) e dell'acido fluoridrico (HF). Il campionamento viene effettuato mediante sonda riscaldata, munita di sistema filtrante, e sistema di assorbimento in soluzione alcalina (NaOH). La soluzione alcalina viene quindi analizzata mediante cromatografia a scambio ionico, determinando le concentrazioni di ioni cloro e fluoro come HCl e HF.

*Parole chiave:* Acido cloridrico, Acido fluoridrico, Biossido di azoto, Biossido di zolfo, Emissioni, Impianti industriali, Metodi analitici

Istituto Superiore di Sanità

Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali"

**Emissions monitoring in conveyed gas flow: a) Sulfur oxides and nitrogen oxides expressed respectively as SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, b) Inorganic chlorine and fluorine compounds as gases and vapours expressed as HCl and HF.**

Edited by Giovanni Ziemacki and Giuseppe Viviano

1998, ii, 14 p. Rapporti ISTISAN 98/2 (in Italian)

The method a) enables the determination of sulfur oxides (SO<sub>x</sub>) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in conveyed atmospheric emissions. A stream of flue gas is sampled by a heated probe with a filter housing and absorbed by an alkaline solution of potassium permanganate. The absorption solution is analyzed by ion-exchange chromatography for the determination of sulfate ion and nitrate ion as SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. The method b) enables the determination of hydrochloric acid (HCl) and hydrofluoric acid (HF) in conveyed atmospheric emissions. A stream of flue gas is sampled by a heated probe with a filter housing and absorbed by an alkaline solution (NaOH). The absorption solution is analyzed by ion-exchange chromatography for the determination of chloride ion and fluoride ion as HCl and HF.

*Key words:* Analytical methods, Emissions, Hydrochloric acid, Hydrofluoric acid, Industrial plants, Nitrogen dioxide, Sulfur dioxide

Si ringraziano Andrea Gordiani, Gaetano Settimo e Giordano Stacchini per la collaborazione tecnica, nelle prove di laboratorio e sul campo, per la messa a punto del metodo; Natascia Masciocchi per l'editing del presente rapporto.

## INDICE

Premessa.....	1
<b>a) Ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>2</b>
1. Oggetto e campo di applicazione .....	2
2. Principio del metodo .....	2
3. Interferenze.....	2
4. Reagenti.....	2
5. Apparecchiatura .....	2
6. Preparazione delle rette di taratura.....	3
7. Campionamento .....	3
8. Procedimento di analisi .....	4
9. Calcolo dei risultati .....	4
9.1 Calcolo del volume del gas campionato.....	4
9.2 Calcolo della concentrazione di SO <sub>x</sub> (espressa come SO <sub>2</sub> ) in emissione .....	5
9.3 Calcolo della concentrazione di NO <sub>x</sub> (espressi come NO <sub>2</sub> ) in emissione.....	5
10. Resoconto della determinazione.....	6
<b>b) Composti inorganici del cloro e del fluoro sottoforma di gas e vapore espressi rispettivamente come HCl e HF. ....</b>	<b>9</b>
1. Oggetto e campo di applicazione .....	9
2. Principio del metodo .....	9
3. Interferenze.....	9
4. Reagenti.....	9
5. Apparecchiatura .....	9
6. Preparazione delle rette di taratura.....	9
7. Campionamento .....	10
8. Procedimento di analisi .....	10
9. Calcolo dei risultati .....	11
9.1 Calcolo del volume del gas campionato.....	11
9.2 Calcolo della concentrazione di HCl in emissione.....	11
9.3 Calcolo della concentrazione di HF in emissione .....	11
10. Resoconto della determinazione.....	12

*Composizione del Gruppo di Lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali":*

Giuseppe Viviano (coordinatore)	Istituto Superiore di Sanità
Carla Contardi	Regione Piemonte
Alessandro di Domenico	Istituto Superiore di Sanità
Patrizia di Filippo	Ist. Superiore Prevenzione e Sicurezza sul Lavoro
Sergio Fuselli	Istituto Superiore di Sanità
Giuliana Gasparrini	Ministero dell'Ambiente
Achille Marconi	Istituto Superiore di Sanità
Giovanni Marconi	Regione Lazio
Edoardo Menichini	Istituto Superiore di Sanità
Franco Merli	Istituto Superiore di Sanità
Marina Penna	Ministero dell'Ambiente
Piero Pagotto	Regione Emilia Romagna
Giuseppe Puglisi	Ministero Industria, Commercio e Artigianato
Emma Quaresima	Ministero della Sanità
Elvezio Ranaldi	ENEA
Mario Romanelli	Regione Toscana
Mauro Rotatori	CNR
Marco Scanagatta	UNI
Sergio Tammaro	Regione Lombardia
Maurizio Tava	Provincia di Trento
Luigi Turrio Baldassarri	Istituto Superiore di Sanità
Giovanni Ziemacki	Istituto Superiore di Sanità
(in attesa di designazione)	ANPA

*Hanno inoltre collaborato alla messa a punto del metodo i seguenti esperti:*

Aiello Vincenzo	Regione Emilia Romagna
Bertacchi Mauro	ARPA Reggio Emilia
Bini Gioia	ARPAT Firenze
Canossa Enrica	ARPA Ferrara
Cattoni Bruno	ARPA Trento
Cavalchi Bruno	ARPA Reggio Emilia
Coltelli Efrem	ARPA Rimini
Fornaciari Stefano	ARPA Reggio Emilia
Franchini Dino	ARPA Bologna
Mazzali Paolo	ARPA Modena
de' Munari Eriberto	ARPA Parma
Nizzoli Carla	ARPA Forlì
Pessina Valerio	ARPA Parma
Rossi Paola	ARPA Modena
Renna Emilio	ARPA Reggio
Strocchi Valerio	ARPA Ravenna

## Premessa

Nell'ambito della Commissione per la Revisione delle Linee guida, di cui all'art. 2 del dm 12 luglio 1990 "Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione", istituita presso il Ministero dell'Ambiente, è emersa la necessità e l'urgenza di aggiornare ed integrare le metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali. A tal fine il Ministero dell'Ambiente ha richiesto all'Istituto Superiore di Sanità (ISS) di attivare, presso il Laboratorio di Igiene Ambientale, uno specifico gruppo di lavoro (GdL). L'ISS, accogliendo tale richiesta, ha istituito il GdL "*Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali*" costituito da esperti dello stesso ISS e di altri Istituti di ricerca ed Enti (la composizione del GdL è riportata nelle pagine precedenti).

I lavori del Gruppo hanno avuto inizio con una ricognizione preliminare delle diverse metodiche di rilevamento delle emissioni industriali (ufficiali o in preparazione in altri gruppi di lavoro o comunque di uso comune). Ciò ha consentito di effettuare una valutazione delle necessità operative e di individuare alcune priorità, tenendo anche conto delle esigenze normative sui controlli alle emissioni; tra dette priorità vi è quella della messa a punto di un metodo per il rilevamento degli ossidi di zolfo e degli ossidi di azoto e di un metodo per l'acido cloridrico e l'acido fluoridrico.

Le metodiche che vengono riportate nel presente Rapporto sono state elaborate con il contributo del gruppo *ad hoc* del GdS "Emissioni da impianti di incenerimento", costituito da esperti della Regione e delle ARPA della Emilia Romagna, che aveva già inizialmente affrontato detta problematica. Tenendo conto dei limiti riportati nel dm 12/7/1990, i metodi consentono di determinare gli ossidi di zolfo e gli ossidi di azoto espressi come biossidi e i composti del cloro e del fluoro sottoforma di gas o vapore espressi rispettivamente come acido cloridrico e come acido fluoridrico; detti metodi possono considerarsi generalmente applicabili alle emissioni convogliate da fonti stazionarie.

Si confida che i lavori del GdL, oltre a fornire un contributo all'aggiornamento della normativa tecnica, consentano soprattutto una migliore omogeneità nei rilevamenti delle emissioni da impianti industriali, non solo ai fini di controllo ma anche per una ottimizzazione della conduzione degli stessi.

Il coordinatore del GdL  
Giuseppe Viviano

## a) Ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>.

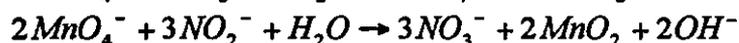
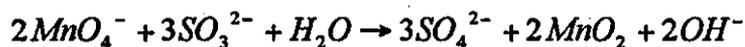
### 1. Oggetto e campo di applicazione

Descrizione di un metodo per la determinazione di ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub> = SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub>) e degli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) in flussi gassosi convogliati.

Il metodo è applicabile per diverse concentrazioni di SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> variando la concentrazione del liquido di assorbimento impiegato.

### 2. Principio del metodo

Assorbimento degli ossidi di zolfo e degli ossidi di azoto per gorgogliamento del flusso gassoso in una soluzione alcalina di permanganato di potassio e successiva determinazione analitica, per cromatografia a scambio ionico, dei prodotti di ossidazione (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) derivanti dalle reazioni di seguito riportate:



### 3. Interferenze

Tutte le sostanze riducenti allo stato gassoso e/o particellare diverse dagli inquinanti che si intendono determinare con questo metodo possono alterare la concentrazione del liquido di assorbimento, diminuendone le capacità ossidative.

### 4. Reagenti

Nel corso dell'analisi utilizzare acqua bidistillata e reattivi di qualità analitica.

4.1 Soluzione di assorbimento: permanganato di potassio 0,025 M in ambiente alcalino per idrossido di sodio 1,25 M<sup>1</sup>.

4.2 Nitrato di potassio (titolo ≥ 99%).

4.3 Solfato di sodio (titolo ≥ 99%).

4.4 Eluente per cromatografia ionica: bicarbonato di sodio/carbonato di sodio in relazione alle caratteristiche della colonna cromatografica utilizzata.

4.5 Acqua ossigenata al 30 %.

### 5. Apparecchiatura

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e:

5.1 Sonda di prelievo in materiale idoneo, fornita di sistema filtrante, riscaldato, con filtro in fibra di quarzo o PTFE.

5.2 Tre assorbitori a gorgogliamento con setto poroso del tipo illustrato in fig.1 (tipo A del dPCM 28/3/83).

5.3 Colonna di disidratazione con gel di silice.

5.4 Pompa di aspirazione per portate costanti 0,1- 1 L/min.

<sup>1</sup> Si consiglia di utilizzare soluzioni preparate di recente, al fine di evitare possibili fenomeni di decadimento delle stesse.

5.5 Cromatografo a scambio ionico, equipaggiato con precolonna, colonna, soppressore, integratore o sistema computerizzato.

5.6 Siringa da 5 mL munita di accessorio per filtrazione dei liquidi.

## 6. Preparazione delle rette di taratura

6.1 Pesare 2,5859 g di  $\text{KNO}_3$  (seccato in stufa a  $105^\circ\text{C}$ ) e portare a volume di 1000 mL con acqua distillata; la soluzione risultante conterrà 1 mg/mL di ione  $\text{NO}_3^-$ . Costruire la retta di taratura, su almeno 3 punti, con opportune diluizioni della soluzione madre in un intervallo tale da comprendere le concentrazioni attese dai campionamenti sul campo.

6.2 Pesare 3,0892 g di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (seccato in stufa a  $105^\circ\text{C}$ ) e portare a volume di 1000 mL con acqua distillata; la soluzione risultante conterrà 1 mg/mL di ione  $\text{SO}_4^{2-}$ . Costruire la retta di taratura su almeno 3 punti, con opportune diluizioni della soluzione madre in un intervallo tale da comprendere le concentrazioni attese dai campionamenti sul campo.

E' conveniente preparare gli standard di taratura in un'unica soluzione contenente i due analiti.

## 7. Campionamento

- Introdurre in ciascun assorbitore 30 mL di soluzione di assorbimento 4.1 o altre soluzioni ottenute per diluizione della 4.1 con acqua bidistillata <sup>2</sup>;
- Riempire la colonna di disidratazione con gel di silice;
- Predisporre la linea di campionamento collegando i componenti secondo lo schema illustrato in fig.2;
- Portare in temperatura il sistema riscaldante ( $\sim 120 - 130^\circ\text{C}$ );
- Annotare l'indicazione del contatore volumetrico ( $V_1$ ), l'ora di inizio del campionamento ( $t_1$ ), la temperatura ( $T_1$ ) del contatore volumetrico o dell'ambiente, la pressione atmosferica ( $P$ ) (in generale si può assumere  $P = 101,3$  hPa);
- Iniziare l'aspirazione con la pompa a portata costante utilizzando la linea di campionamento descritta; la portata di aspirazione deve essere di 0,3 L/min;
- Continuare l'aspirazione per il tempo previsto dal campionamento (60 minuti), avendo cura di evitare la deposizione di eccessivi quantitativi di biossido di manganese nel primo gorgogliatore; in ogni caso sospendere il campionamento quando compare la deposizione di biossido di manganese nel secondo gorgogliatore;
- Al termine del campionamento annotare l'ora di fine campionamento ( $t_2$ ), l'indicazione del contatore volumetrico ( $V_2$ ) e la temperatura ( $T_2$ ) del contatore volumetrico o dell'ambiente;
- Raccogliere in uno stesso contenitore la soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori e separatamente quella del terzo;
- Lavare i gorgogliatori con acqua bidistillata e raccogliere la stessa nei contenitori delle

<sup>2</sup> In relazione alle concentrazioni attese di inquinanti, si potranno variare la concentrazione e le quantità di soluzione di assorbimento. Si tenga conto che 30 ml di soluzione 4.1 sono in grado di assorbire circa 48 mg di  $\text{SO}_2$  o circa 35 mg di  $\text{NO}_x$  (espressi come  $\text{NO}_2$ ).

rispettive soluzioni di assorbimento.

- Effettuare il lavaggio, della sezione della sonda a valle del filtro riscaldato, con acqua bidistillata, raccogliere l'eventuale condensa presente insieme all'acqua di lavaggio. Riunire alla soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori.

### 8. Procedimento di analisi

Travasare il contenuto del primo e secondo gorgogliatore, delle loro acque di lavaggio e delle acque di lavaggio della linea di prelievo in un matraccio tarato da 100 mL (soluzione A). Travasare il contenuto del terzo gorgogliatore e delle sue acque di lavaggio in un matraccio tarato da 50 mL (soluzione B).

Direttamente nei matracci aggiungere goccia a goccia l'acqua ossigenata 4.5, mantenendo la massa in agitazione con agitatore magnetico o agitazione manuale, al fine di facilitare la reazione.

Sospendere l'aggiunta di acqua ossigenata e l'agitazione solo quando tutto il permanganato sarà ridotto a biossido di manganese, che si depositerà come precipitato sul fondo del matraccio; il surnatante dovrà risultare incolore. Se il liquido dovesse mantenere una leggera colorazione giallo-marrone, agitare ancora fino a completamento della flocculazione.

Al fine di eliminare l'eventuale acqua ossigenata in eccesso agitare la soluzione ed eventualmente scaldare leggermente fino alla cessazione dello sviluppo di ossigeno.

Portare a volume, agitare la soluzione e lasciare decantare il precipitato.

Analizzare la soluzione con cromatografo a scambio ionico 5.5; utilizzare come eluente la soluzione 4.4. Nei casi in cui venga utilizzata una colonna cromatografica non idonea a pH fortemente alcalini o nei casi in cui la risoluzione del picco dello ione fluoruro venga interferita dalla presenza di elevate quantità di OH<sup>-</sup>, la soluzione da analizzare deve essere trattata, nella fase di iniezione, con le opportune cartucce a scambio ionico, al fine di ridurre la concentrazione degli OH<sup>-</sup>.

Per il prelievo del surnatante e l'iniezione della soluzione al cromatografo utilizzare una siringa munita di filtro da 0,2 µm al fine di eliminare eventuali sospensioni.

Preparare soluzioni standard, mediante l'impiego dei reagenti 4.2 e 4.3, aventi concentrazioni confrontabili con quelle del campione in esame secondo le modalità descritte in 6.1 e 6.2.

Determinare la concentrazione in ioni SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> del campione, dopo taratura dello strumento con gli standard di confronto.

### 9. Calcolo dei risultati

#### 9.1 Calcolo del volume del gas campionato

$$V = V' \times \frac{273}{T + 273} \times \frac{P}{0,1013}$$

dove:

V = volume espresso in litri di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K;

101,3 hPa, secco).

$V'$  = volume in litri di gas prelevato.<sup>3</sup>

$T$  = temperatura in °C del sistema di misura del volume (media del periodo di prelievo).

$P$  = valore medio della pressione barometrica espresso in hPa rilevata durante il prelievo.

### 9.2 Calcolo della concentrazione di $SO_x$ (espressa come $SO_2$ ) in emissione

$$(mg / L_I \times V_I + mg / L_{II} \times V_{II}) \times 0,67 = mg_{totali} SO_2$$

dove:

$mg / L_I$  = mg/L di  $SO_4^{2-}$  rilevati nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore);

$mg / L_{II}$  = mg/L di  $SO_4^{2-}$  rilevati nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I$  = volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio A (0,100 L);

$V_{II}$  = volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio B (0,050 L);

0,67 = fattore di conversione  $SO_2/SO_4^{2-}$

$$\frac{mg_{totali} SO_2}{V} = mg/Nm^3 SO_2$$

dove:

$V$  = volume espresso in  $m^3$  di effluente prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101,3 hPa, secco).

### 9.3 Calcolo della concentrazione di $NO_x$ (espressi come $NO_2$ ) in emissione

$$(mg / L_I \times V_I + mg / L_{II} \times V_{II}) \times 0,74 = mg_{totali} NO_2$$

dove:

$mg / L_I$  = mg/L di  $NO_3^-$  rilevate nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore);

$mg / L_{II}$  = mg/L di  $NO_3^-$  rilevate nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I$  = volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio A (0,150 L);

$V_{II}$  = volume della soluzione ottenuta trattando il liquido di assorbimento dopo il prelievo, matraccio B (0,150 L);

0,74 = fattore di conversione  $NO_2/NO_3^-$ ;

<sup>3</sup> Il volume misurato al contatore può considerarsi secco poichè ha attraversato la colonna di disidratazione 5.3.

$$\frac{mg_{\text{totali}} NO_2}{V} = mg/Nm^3 \text{ di } NO_x \text{ (come } NO_2\text{)}$$

dove:

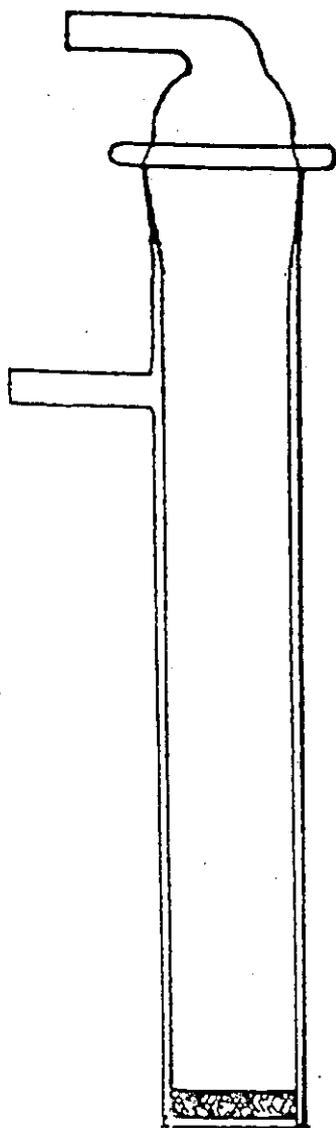
$V$  = volume espresso in  $m^3$  di effluente prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101,3 hPa, secco).

Si consiglia di effettuare separatamente l'analisi della soluzione di assorbimento dell'ultimo gorgogliatore al fine di verificare l'efficienza del campionamento. Si possono considerare idonei i rilevamenti nei quali la concentrazione dell'inquinante rilevata nell'ultimo gorgogliatore sia < 10 % del totale rilevato.

#### 10. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

- 1) Esatta indicazione del punto di campionamento (ad es.: stabilimento, impianto, linea produttiva, punto di emissione, quota di prelievo, presa di campionamento).
- 2) Data, ora e durata del prelievo.
- 3) Annotazioni circa la conduzione dell'impianto (combustibile/i, carico di processo, ecc.).
- 4) Riferimento al presente metodo; eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso.
- 5) Risultati.
- 6) Limite di rivelabilità per gli eventuali composti "non rivelati".
- 7) Eventuali particolarità rilevate durante l'applicazione del metodo.



**Figura 1:** Assorbitore a gorgogliamento, tipo A del dPCM 28/3/83.

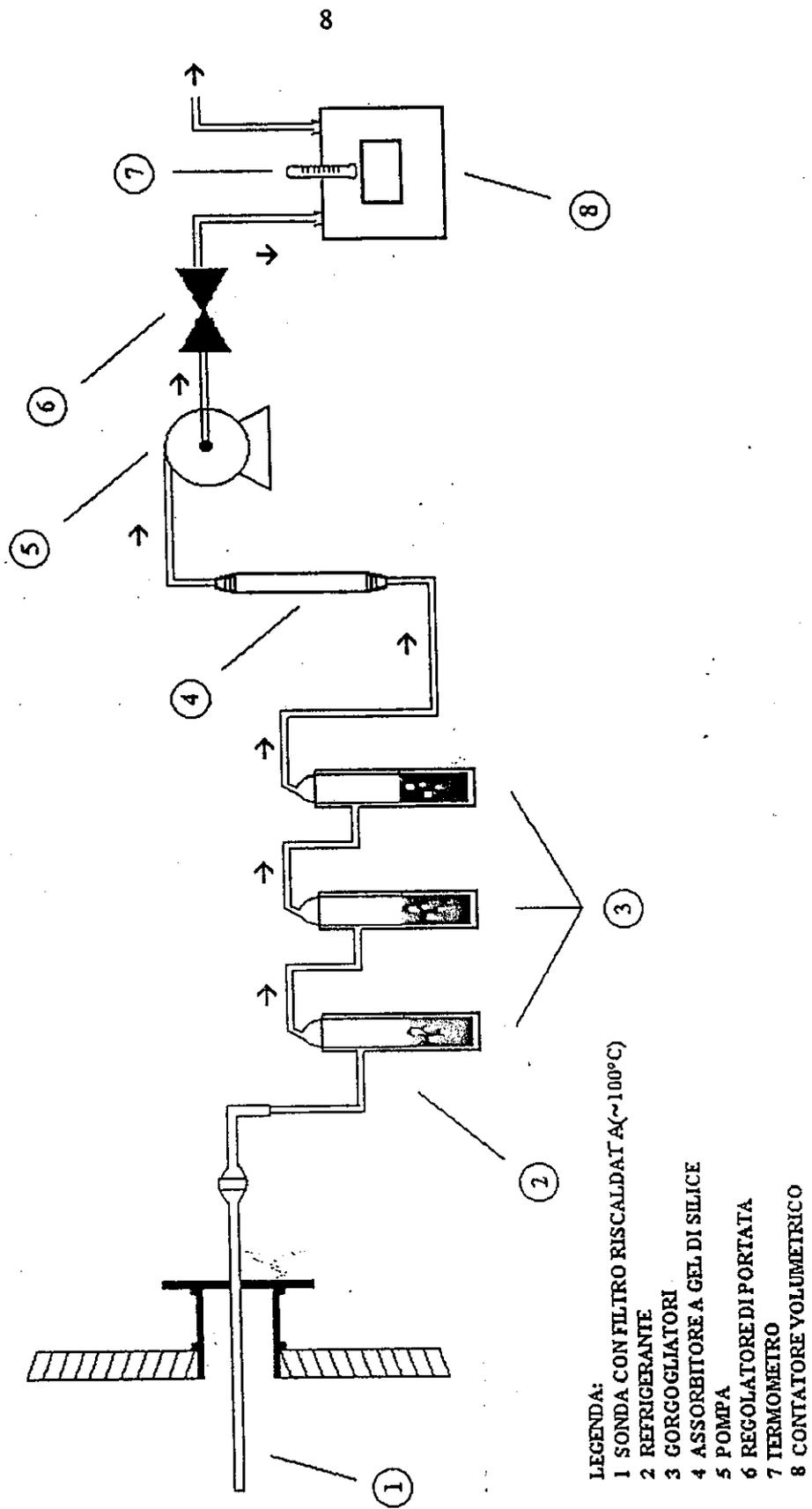


Figura 2: Schema di linea di campionamento per il prelievo di SO<sub>x</sub> ed NO<sub>x</sub>.

**b) Composti inorganici del cloro e del fluoro sottoforma di gas e vapore espressi rispettivamente come HCl e HF.**

### **1. Oggetto e campo di applicazione**

Descrizione di un metodo per la determinazione dell'acido cloridrico (HCl) e dell'acido fluoridrico (HF) in flussi gassosi convogliati.

Il metodo è applicabile per diverse concentrazioni di HCl e HF variando la concentrazione del liquido di assorbimento impiegato.

### **2. Principio del metodo**

Assorbimento dell'acido cloridrico e dell'acido fluoridrico per gorgogliamento del flusso gassoso, preventivamente filtrato, in una soluzione alcalina di idrossido di sodio (NaOH) e successiva determinazione mediante cromatografia a scambio ionico dei prodotti provenienti dalla reazione con idrossido di sodio.

### **3. Interferenze**

La presenza di cloro, di cloruri e fluoruri particellari (che non vengono trattenuti dal sistema filtrante) comporta il loro assorbimento e la loro successiva determinazione analitica in cromatografia ionica.

### **4. Reagenti**

Nel corso dell'analisi usare acqua bidistillata e reattivi di qualità analitica.

- 4.1 Soluzione di assorbimento: idrossido di sodio 0,1 N.
- 4.2 Eluente per cromatografia ionica: bicarbonato di sodio/carbonato di sodio in relazione alle caratteristiche della strumentazione utilizzata.
- 4.3 Cloruro di sodio (titolo  $\geq 99\%$ ).
- 4.4 Fluoruro di potassio (titolo  $\geq 99\%$ ).

### **5. Apparecchiatura**

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e:

- 5.1 Sonda di prelievo, in materiale idoneo, fornita di sistema filtrante, riscaldato, con filtro in fibra di quarzo o PTFE.
- 5.2 Tre assorbitori a gorgogliamento con setto poroso del tipo illustrato in fig.1 (tipo A del dPCM 28/3/83).
- 5.3 Bagno refrigerante termostato.
- 5.4 Colonna di disidratazione con gel di silice.
- 5.5 Pompa di aspirazione per portate costanti 0,1- 1 L/min.
- 5.6 Cromatografo ionico, equipaggiato con precolonna, colonna, soppressore e integratore o sistema computerizzato.
- 5.7 Siringa da 5 mL munita di accessorio per filtrazione dei liquidi.

### **6. Preparazione delle rette di taratura**

- 6.1 Pesare 1,6495 g di NaCl (seccato in stufa a 120 °C) e portare a volume di 1000 mL con acqua. La soluzione così ottenuta contiene 1 mg/mL di Cl<sup>-</sup>.  
Costruire la retta di taratura, su almeno tre punti, con opportune diluizioni della

soluzione madre in un intervallo tale da comprendere le concentrazioni attese dai campionamenti sul campo.

6.2 Pesare 3,0579 g di KF (seccato in stufa a 120 °C) e portare a volume di 1000 mL con acqua. La soluzione così ottenuta contiene 1 mg/mL di F.  
Costruire la retta di taratura così come indicato per il punto 6.1.

## 7. Campionamento

- Introdurre in ciascun assorbitore 30 mL di soluzione di assorbimento 4.1.
- Riempire la colonna di disidratazione con gel di silice.
- Predisporre la linea di campionamento collegando i componenti secondo lo schema illustrato in fig.2.
- Portare in temperatura il sistema riscaldante (~ 120 - 130 °C).
- Portare in temperatura il bagno refrigerante (~ 0 °C).
- Annotare l'indicazione del contatore volumetrico  $V_1$ , l'ora di inizio del campionamento ( $t_1$ ), la temperatura ( $T_1$ ) del contatore volumetrico o dell'ambiente, la pressione atmosferica ( $P$ ) (in generale si può assumere  $P = 101,3$  hPa).
- Iniziare l'aspirazione con la pompa a portata costante utilizzando la linea di campionamento descritta. Si consiglia di aspirare a portata definita di 0,5 L/minuto
- Continuare l'aspirazione per il tempo previsto dal campionamento (60 minuti).
- Al termine del campionamento annotare l'ora di fine campionamento ( $t_2$ ), l'indicazione del contatore volumetrico ( $V_2$ ) e la Temperatura ( $T_2$ ) del contatore volumetrico o dell'ambiente.
- Raccogliere in uno stesso contenitore la soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori e separatamente quella del terzo.
- Lavare i gorgogliatori con acqua bidistillata e raccogliere la stessa nei contenitori delle rispettive soluzioni di assorbimento.
- Effettuare il lavaggio, della sezione della sonda a valle del filtro riscaldato, con acqua bidistillata e raccogliere l'eventuale condensa presente insieme all'acqua di lavaggio. Riunire l'acqua di lavaggio alla soluzione di assorbimento dei primi due gorgogliatori.

## 8. Procedimento di analisi

Travasare il contenuto del primo e secondo gorgogliatore, delle loro acque di lavaggio e delle acque di lavaggio della linea di prelievo in un matraccio tarato da 100 mL (soluzione A). Travasare il contenuto del terzo gorgogliatore e delle sue acque di lavaggio in un matraccio tarato da 50 mL (soluzione B).

Analizzare le soluzioni, preventivamente portate a volume, mediante tecnica cromatografica con cromatografo ionico 5.6, utilizzando come eluente la soluzione 4.2. Nei casi in cui venga utilizzata una colonna cromatografiche non idonea a pH fortemente alcalini o nei casi in cui la risoluzione del picco dello ione fluoruro venga interferita dalla presenza di elevate quantità di  $\text{OH}^-$ , la soluzione da analizzare deve essere trattata, nella fase di iniezione, con le specifiche cartucce di resina, al fine di ridurre la concentrazione degli  $\text{OH}^-$ .

Preparare soluzioni standard, mediante l'impiego di soluzioni 7.1 e 7.2, aventi

concentrazioni confrontabili con quelle del campione in esame.

Determinare la concentrazione in ioni  $\text{Cl}^-$  ed  $\text{F}^-$  del campione, dopo taratura dello strumento con gli standard di confronto.

## 9. Calcolo dei risultati

### 9.1 Calcolo del volume del gas campionato

$$V = V' \times \frac{273}{T + 273} \times \frac{P}{0,1013}$$

dove:

$V$  = volume espresso in litri di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101,3 hPa, secco).

$V'$  = volume secco, in litri, di gas prelevato.<sup>4</sup>

$T$  = temperatura in °C del sistema di misura del volume.

$P$  = valore medio della pressione barometrica espresso in hPa rilevata durante il prelievo.

### 9.2 Calcolo della concentrazione di HCl in emissione

$$\left( \text{mg} / L_I \times V_I + \text{mg} / L_{II} \times V_{II} \right) \times 1,03 = \text{mg}_{\text{totali}} \text{HCl}$$

dove:

$\text{mg} / L_I$  = mg/L di  $\text{Cl}^-$  rilevati nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore)

$\text{mg} / L_{II}$  = mg/L di  $\text{Cl}^-$  rilevate nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I$  = volume della soluzione, matraccio A (0,100 L);

$V_{II}$  = volume della soluzione, matraccio B (0,050 L);

1,03 = fattore di conversione HCl/ $\text{Cl}^-$

$$\frac{\text{mg}_{\text{tot}} \text{HCl}}{V} = \text{mg} / \text{Nm}^3 \text{HCl}$$

dove:

$V$  = volume espresso in  $\text{m}^3$  di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101,3 hPa, secco)

### 9.3 Calcolo della concentrazione di HF in emissione

$$\left( \text{mg} / L_I \times V_I + \text{mg} / L_{II} \times V_{II} \right) \times 1,05 = \text{mg}_{\text{totali}} \text{HF}$$

dove:

---

<sup>4</sup> Il volume misurato al contatore può considerarsi secco poichè ha attraversato la colonna di disidratazione 5.4.

$mg / L_I = mg/L$  di  $F^-$  rilevate nella analisi della soluzione A (lavaggio linea di campionamento + I e II gorgogliatore)

$mg / L_{II} = mg/L$  di  $F^-$  rilevate nella analisi della soluzione B (III gorgogliatore);

$V_I =$  volume della soluzione, matraccio A (0,100 L);

$V_{II} =$  volume della soluzione, matraccio B (0,050 L);

1,05 = fattore di conversione HF/ $F^-$

$$\frac{mg_{tot} HF}{V} = mg/Nm^3 HF$$

dove:

$V =$  volume espresso in  $m^3$  di gas prelevato riferito alle condizioni normali (273 K; 101,3 hPa, secco)

Si consiglia di effettuare separatamente l'analisi della soluzione di assorbimento dell'ultimo gorgogliatore al fine di verificare l'efficienza del campionamento. Si possono considerare idonei rilevamenti nei quali la concentrazione dell'inquinante rilevata nell'ultimo gorgogliatore sia < 10 % del totale rilevato.

#### 10. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

- 1) Esatta indicazione del punto di campionamento (ad es.: stabilimento, impianto, linea produttiva, punto di emissione, quota di prelievo, presa di campionamento).
- 2) Data, ora e durata del prelievo.
- 3) Annotazioni circa la conduzione dell'impianto (combustibile/i, carico di processo, ecc.).
- 4) Riferimento al presente metodo; eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso.
- 5) Risultati.
- 6) Limite di rivelabilità per gli eventuali composti "non rivelati".
- 7) Eventuali particolarità rilevate durante l'applicazione del metodo.

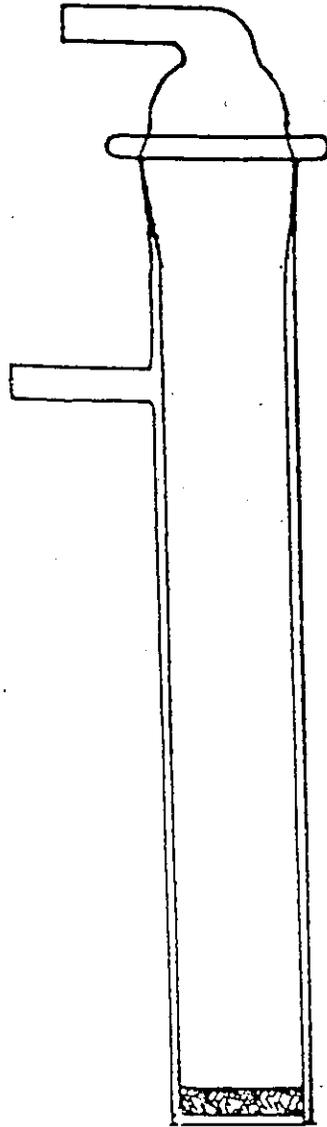


Figura 1: Assorbitore a gorgogliamento, tipo A del dPCM 28/3/83.

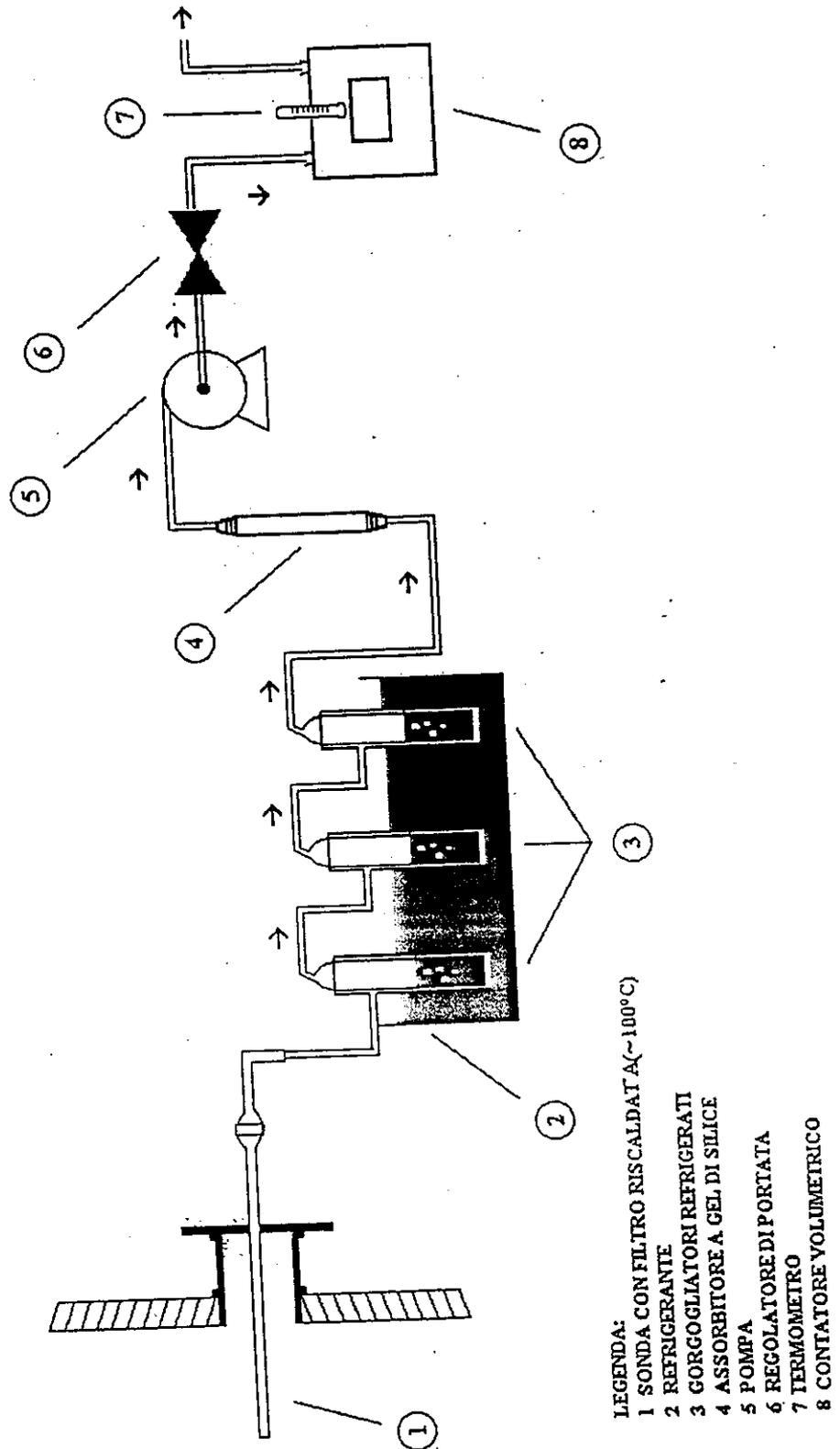


Figura 2: Schema di linea di campionamento per il prelievo di HCl ed HF.

*Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità  
e Responsabile scientifico: Giuseppe Benagiano*

*Direttore responsabile: Vilma Alberani*

*Stampato dal Servizio per le attività editoriali  
dell'Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299 - 00161 ROMA*

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN  
deve essere preventivamente autorizzata.*

*Reg. Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988*

*Roma, marzo 1998 (n. 1) 1° Suppl.*

*La responsabilità dei dati scientifici e tecnici  
pubblicati nei Rapporti e Congressi ISTISAN è dei singoli autori*