

ARPAT - DIREZIONE TECNICA

Via Porpora, 22 - 50144 - Firenze

ARPAT – Commissione di Lavoro Tematica Aria

**Elenco ricognitivo dei metodi di campionamento e analisi per le emissioni in atmosfera
(aggiornato al 19/04/2018)**

In Tabella 1 è riportata una ricognizione dei metodi attualmente in vigore e in uso per il campionamento e analisi di alcuni inquinanti provenienti da emissioni gassose convogliate. La tabella potrà essere utilizzata come ausilio nella scelta dei metodi da inserire in autorizzazione per i monitoraggi a carico dei gestori e controlli a carico dell'autorità competente al controllo: in base al comma 17 dell'art.271 del Dlgs 152/06 e smi (di seguito TUA) è necessario tener presente in primis le pertinenti tecniche CEN o, ove queste non siano disponibili le norme nazionali UNI, oppure ove quest'ultime non siano disponibili, le norme tecniche ISO o di altre norme internazionali o delle norme nazionali previgenti.

Nella tabella, nel caso di più metodi per lo stesso inquinante, è suggerito un discrimine tra questi in base alle caratteristiche dell'effluente gassoso, tipo e concentrazione dell'analita. Situazioni specifiche potranno essere valutate nel corso dell'istruttoria preliminare al rilascio dell'atto autorizzativo.

Il metodo previsto nell'atto autorizzativo dovrà essere utilizzato sia per il monitoraggio da parte del gestore sia per il controllo da parte dell'autorità competente, anche nel caso che nell'autorizzazione sia stato inserito un metodo non di preferenza in base alla scaletta di priorità del TUA ma comunque ritenuto idoneo a dare risultati adeguati a valutare il rispetto della soglia di interesse tenuto conto delle peculiarità dell'emissione.¹

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

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

I metodi riportati in tabella si intendono nell'ultima revisione disponibile. L'elenco viene rivalutato ogni anno. Qualora nell'atto autorizzativo si inserisca il metodo accompagnato

¹ Cfr. art 271 c.17 TUA

dall'anno di revisione, si consiglia di inserire la dicitura " qualora la norma venga revisionata si intende l'ultima revisione disponibile".

I metodi di analisi prescritti restano validi fino al loro ritiro

Si considerano validi gli eventuali aggiornamenti normativi.

Condizioni operative dell'impianto per i campionamenti

Il punto 2.3² dell'allegato VI alla parte V del TUA riporta: "in caso di misure discontinue la concentrazione calcolata deve essere rappresentativa di almeno un'ora di funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio più gravose".

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

Numero di campionamenti

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

Durata dei campionamenti

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

2 2.3. Salvo quanto diversamente previsto dal presente decreto, in caso di misure discontinue, le emissioni convogliate si considerano conformi ai valori limite se, nel corso di una misurazione, la concentrazione, calcolata come media dei valori analitici di almeno tre campioni consecutivi che siano effettuati secondo le prescrizioni dei metodi di campionamento individuati nell'autorizzazione e che siano rappresentativi di almeno un'ora di funzionamento dell'impianto nelle condizioni di esercizio più gravose, non supera il valore limite di emissione. Nel caso in cui i metodi di campionamento individuati nell'autorizzazione prevedano, per specifiche sostanze, un periodo minimo di campionamento superiore alle tre ore, e' possibile utilizzare un unico campione ai fini della valutazione della conformita' delle emissioni ai valori limite. L'autorizzazione può stabilire che, per ciascun prelievo, sia effettuato un numero di campioni o sia individuata una sequenza temporale differente rispetto a quanto previsto dal presente punto 2.3 nei casi in cui, per necessita' di natura analitica e per la durata e le caratteristiche del ciclo da cui deriva l'emissione, non sia possibile garantirne l'applicazione

- Per il campionamento di Diossine e PCB-DL (UNI EN 1948-1:2006) il tempo di prelievo minimo è di 6 ore ma si raccomanda un volume di flusso dei gas di almeno 4 m³ per raggiungere il limite di quantificazione dei laboratori analitici.
- Qualora i metodi di prova non prevedano esplicitamente tempi di campionamento, il campionamento dovrà durare almeno per il tempo necessario al raggiungimento della significatività del campionamento e del confronto con il limite di legge.

Tabella 1

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
Acido Cloridrico (HCl) e composti inorganici del Cloro	UNI EN 1911	Determinazione della concentrazione in massa di cloruri gassosi espressi come HCl - Metodo di riferimento normalizzato. PRINCIPIO: assorbimento in soluzione acquosa e analisi in C.I.
Acido Cloridrico e Acido Fluoridrico (HCl-HF) ³ e composti inorganici di Cloro e Fluoro	DM 25/08/2000 ISTISAN 98/2	Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai sensi del Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1986, n°203; Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati (allegato I DM 25/08/2000) PRINCIPIO: assorbimento in soluzione di NaOH e analisi in C.I.
Acido Fluoridrico (HF)	ISO 15713	Stationary source emissions -- Sampling and determination of gaseous fluoride content PRINCIPIO: assorbimento in soluzione di NaOH e analisi con elettrodo iono-selettivo
Acido solfidrico (H₂S)	UNICHIM 634 campionamento e analisi con DPR 322/1971 (UV-VIS)	Determinazione della concentrazione di acido solfidrico PRINCIPIO: assorbimento in acetato di zinco+-formazione di blu di metilene e analisi con spettrofotometria UV-VIS per concentrazioni superiore a 2 mg
Acido solfidrico (H₂S)	UNI 11574	Emissioni da sorgente fissa - Campionamento e determinazione di idrogeno solforato (H ₂ S) negli effluenti gassosi PRINCIPIO: : La presente norma specifica un metodo di campionamento ed analisi dei gas emissivi per la determinazione della concentrazione di H ₂ S. Il metodo si applica agli effluenti gassosi convogliati provenienti da impianti industriali e, più in generale, ai gas residui in cui la concentrazione di H ₂ S può variare da 1 mg/Nm ³ a 500 mg/Nm ³ in condizioni tipiche di pressione e temperatura.

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

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

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

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

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
Alcooli	UNI EN 13649 ⁵	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Adsorbimento su fiala di carbone attivo, determinazione in GC-FID(in analogia con NIOSH 1400)
Ammoniaca (NH₃)	UNICHIM 632:1984 DEL M.U. 122.	Determinazione della concentrazione di ammoniaca PRINCIPIO: assorbimento in soluzione acida per H ₂ SO ₄ e analisi colorimetrica
Ammine alifatiche	UNI EN 13649 ⁵	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Assorbimento su gel di silice e analisi in GC (in analogia con NIOSH 2010)
Ammine aromatiche	UNI EN 13649 ⁵	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Assorbimento su gel di silice e analisi in GC (in analogia con NIOSH 2002)
Carbonio organico totale (COT)	UNI EN 12619	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione di massa del carbonio organico totale in forma gassosa - Metodo in continuo con rivelatore a ionizzazione di fiamma
Cloro (Cl₂) ⁶	M.U. 607	Determinazione del Cloro e dell'Acido Cloridrico - metodo colorimetrico PRINCIPIO: Assorbimento del Cloro in soluzione di NaOH e determinazione colorimetrica
Fenoli	EPA CTM 032	Campionamento isocinetico su filtro più gorgogliamento in soluzione di NaOH; analisi in PLC-UV

⁶ Valido solo per la determinazione del cloro gas (Cl₂) per HCl rifarsi a metodi specifici

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

⁷ Metodo che permette la speciazione delle Aldeidi

PARAMETRO	ESTREMI	TITOLO/NOTE
N,N'dimetilformamide	UNI EN 13649 ⁵	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di singoli composti organici in forma gassosa - Metodo per adsorbimento seguito da estrazione con solventi o desorbimento termico Campionamento in fiala di gel di silice estrazione con metanolo e analisi GC(in analogia con NIOSH 2004)
Ossidi di Azoto	UNI EN 14792	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di ossidi di azoto (NOx) - Metodo di riferimento: Chemiluminescenza
Ossidi di Azoto e Ossidi di Zolfo⁸	DM 25/08/2000 ISTISAN 98/2	Aggiornamento dei metodi di campionamento, analisi e valutazione degli inquinanti, ai sensi del Decreto del Presidente della Repubblica 24 maggio 1986, n°203; Rilevamento delle emissioni in flussi gassosi convogliati di ossidi di zolfo e ossidi di azoto espressi rispettivamente come SO ₂ e NO ₂ (allegato I DM 25/058/2000) PRINCIPIO: assorbimento in soluzione alcalina di KMnO ₄ e analisi in C.I.
Ossidi di Zolfo	UNI EN 14791	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di diossido di zolfo - Metodo di riferimento PRINCIPIO: assorbimento in soluzione di H ₂ O ₂ e analisi in C.I.
Acido Solforico e Diossido di Zolfo	EPA 8	Misure alle emissioni. Determinazione dell'Acido solforico e del diossido di zolfo nei flussi gassosi convogliati. PRINCIPIO: Assorbimento multiplo mediante singola linea di gorgogliatori e membrana filtrante in serie dell'SO ₃ in soluzione organica (isopropanolo acqua) e dell'SO ₂ in acqua ossigenata; successiva titolazione mediante reattivo di thorin per l'SO ₃ e cromatografia ionica per l'SO ₂

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

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

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

Altre norme da tenere presenti:

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

La norma specifica i seguenti requisiti:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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