

## DIRETTIVA DEL CONSIGLIO

del 15 luglio 1980

relativa ai valori limite e ai valori guida di qualità dell'aria per l'anidride solforosa e le particelle in sospensione

(80/779/CEE)

IL CONSIGLIO DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

visto il trattato che istituisce la Comunità economica europea, in particolare gli articoli 100 e 235,

vista la proposta della Commissione,

visto il parere del Parlamento europeo <sup>(1)</sup>,

visto il parere del Comitato economico e sociale <sup>(2)</sup>,

considerando che i programmi d'azione delle Comunità europee in materia di ambiente del 1973 <sup>(3)</sup> e del 1977 <sup>(4)</sup> prevedono un'azione prioritaria nei confronti dell'anidride solforosa e delle particelle in sospensione, data la loro tossicità e tenuto conto dello stato attuale delle conoscenze relative ai loro effetti sulla salute dell'uomo e sull'ambiente ;

considerando che una disparità tra le disposizioni già applicabili o in corso di preparazione nei vari Stati membri per l'anidride solforosa e le particelle in sospensione nell'aria può determinare condizioni di concorrenza ineguali e incidere quindi direttamente sul funzionamento del mercato comune ; che pertanto è opportuno procedere in questo campo al ravvicinamento delle legislazioni previsto dall'articolo 100 del trattato ;

considerando che uno degli scopi essenziali della Comunità economica europea è quello di promuovere uno sviluppo armonioso delle attività economiche nell'insieme della Comunità e un'espansione continua ed equilibrata, compiti che non si possono concepire senza una lotta contro gli inquinamenti e gli inconvenienti ambientali, né senza il miglioramento della qualità della vita e della protezione dell'ambiente ; che, poiché il trattato non ha previsto i necessari poteri d'azione, occorre far ricorso all'articolo 235 del trattato stesso ;

considerando che, al fine di proteggere in particolare la salute dell'uomo, occorre fissare per questi due inquinanti valori limite da non superare sul territorio degli Stati membri durante periodi determinati e che tali valori sono fondati sui risultati dei lavori realizzati nell'ambito dell'OMS, in particolare sulle relazioni dosi/effetti accertate per l'anidride solforosa e le particelle in sospensione considerate simultaneamente ;

considerando che, poiché tali valori limite rischiano, malgrado le misure adottate, di non poter essere rispettati in talune zone, gli Stati membri devono poter beneficiare di deroghe limitate nel tempo, a condizione di presentare alla Commissione programmi per un graduale miglioramento della qualità dell'aria in tali zone ;

considerando che occorre altresì fissare valori guida destinati a servire alla prevenzione a lungo termine in materia di salute e di protezione dell'ambiente e a servire come punti di riferimento per l'istituzione di regimi specifici in zone indicate dagli Stati membri ;

considerando che le misure adottate in virtù della presente direttiva devono essere economicamente realizzabili e compatibili con un equilibrato sviluppo ;

considerando che, poiché occorre istituire un'adeguata sorveglianza della qualità dell'aria ed in particolare dell'osservanza dei valori limite, gli Stati membri sono tenuti a istituire stazioni di misurazione destinate a fornire i dati necessari per l'applicazione della presente direttiva ;

considerando che, poiché negli Stati membri esistono metodi di campionamento e di analisi diversi, occorre permettere, a certe condizioni, l'utilizzazione di metodi di campionamento e di misurazione diversi dai metodi di riferimento previsti dalla direttiva ;

considerando che, poiché alcuni Stati membri utilizzano particolari metodi di campionamento e di analisi che non possono essere facilmente messi in correlazione con i metodi di riferimento, è necessario che la direttiva specifichi valori limite diversi da osservare qualora si utilizzino detti metodi ; che gli Stati membri interessati dovrebbero effettuare anche, in una serie di stazioni

(1) GU n. C 83 del 4. 4. 1977, pag. 44.

(2) GU n. C 204 del 30. 8. 1976, pag. 34.

(3) GU n. C 112 del 20. 12. 1973, pag. 1.

(4) GU n. C 139 del 13. 6. 1977, pag. 1.

rappresentative, misurazioni parallele utilizzando i metodi di riferimento oltre ai propri metodi di misurazione; che la Commissione dovrà presentare ulteriori proposte tenendo conto di tali misurazioni parallele e della necessità di evitare disposizioni discriminatorie;

considerando che l'ulteriore sviluppo di metodi di riferimento di campionamento e di analisi indicati nella presente direttiva può essere auspicabile in base al progresso tecnico e scientifico realizzato in materia; che per agevolare l'attuazione dei lavori necessari a tal fine occorre prevedere una procedura che instauri una stretta cooperazione fra gli Stati membri e la Commissione nell'ambito del comitato per l'adeguamento al progresso tecnico e scientifico,

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA:

#### Articolo 1

La presente direttiva ha per oggetto la fissazione di valori limite (allegato I) e di valori guida (allegato II) per l'anidride solforosa e le particelle in sospensione nell'aria, nonché delle relative condizioni di applicazione, al fine di migliorare:

- la protezione della salute umana;
- la protezione dell'ambiente.

#### Articolo 2

1. Per « valori limite » si intendono:

- le concentrazioni di anidride solforosa e di particelle in sospensione considerate simultaneamente, conformemente alla tabella A dell'allegato I, e
- le concentrazioni di particelle in sospensione considerate separatamente, conformemente alla tabella B dell'allegato I,

da non superare sull'insieme del territorio degli Stati membri durante periodi determinati e alle condizioni precisate dagli articoli seguenti, al fine di proteggere in particolare la salute umana.

2. Per « valori guida » si intendono le concentrazioni di anidride solforosa e di particelle in sospensione di cui all'allegato II, considerate durante periodi determinati e destinate a servire:

- alla prevenzione a lungo termine in materia di salute e di protezione dell'ambiente;
- come punti di riferimento per l'istituzione di regimi specifici in zone indicate dagli Stati membri.

#### Articolo 3

1. Gli Stati membri adottano adeguate misure affinché, a partire dal 1° aprile 1983, le concentrazioni di anidride solforosa e di particelle in sospensione nell'aria non siano superiori ai valori limite riportati nell'allegato I, fatte salve le disposizioni riportate in appresso.

2. Qualora uno Stato membro ritenga che, malgrado le misure adottate, le concentrazioni di anidride solforosa e di particelle in sospensione nell'aria rischino di superare in talune zone, successivamente al 1° aprile 1983, i valori limite riportati nell'allegato I, ne informa la Commissione anteriormente al 1° ottobre 1982.

Esso comunica contemporaneamente alla Commissione i piani per migliorare progressivamente la qualità dell'aria in tali zone. Questi piani, elaborati sulla base di informazioni pertinenti sulla natura, l'origine e l'evoluzione dell'inquinamento, descrivono in particolare le misure già adottate o da adottare e le procedure espletate o da espletare da parte dello Stato membro. Tali misure e procedure devono avere l'effetto di rendere, in tali zone, le concentrazioni di anidride solforosa e di particelle in sospensione nell'aria pari o inferiori ai valori limite indicati nell'allegato I, al più presto e comunque anteriormente al 1° aprile 1993.

#### Articolo 4

1. Nelle zone in cui lo Stato membro interessato ritiene necessario limitare o prevenire un prevedibile aumento dell'inquinamento provocato dall'anidride solforosa e dalle particelle in sospensione in seguito a nuovi sviluppi, in particolare urbani o industriali, lo Stato membro fissa, prendendo come punto di riferimento i valori guida indicati nell'allegato II, dei valori che dovranno essere inferiori ai valori limite di cui all'allegato I.

2. Per le zone del proprio territorio che a suo parere devono essere oggetto di una protezione particolare dell'ambiente, lo Stato membro interessato fissa dei valori che sono generalmente inferiori ai valori guida di cui all'allegato II.

3. Gli Stati membri informano la Commissione sui valori, i termini e gli scadenziari da essi fissati per le zone di cui ai paragrafi 1 e 2 e sulle misure appropriate da essi eventualmente adottate.

#### Articolo 5

Come ulteriore misura precauzionale per la protezione della salute e dell'ambiente, oltre alle disposizioni di cui all'articolo 3, paragrafo 1 e all'articolo 4, paragrafo 1, gli Stati membri si sforzeranno di avvicinarsi ai valori guida indicati nell'allegato II nei casi in cui le concentrazioni misurate siano superiori a tali valori.

*Articolo 6*

Gli Stati membri istituiscono stazioni di misurazione destinate a fornire i dati necessari per l'applicazione della presente direttiva, in particolare nelle zone in cui i valori limite di cui all'articolo 3, paragrafo 1, rischiano di essere raggiunti o superati e nelle zone di cui all'articolo 3, paragrafo 2; le stazioni devono essere situate nei luoghi dove si presume che l'inquinamento sia maggiore e dove le concentrazioni misurate sono rappresentative delle condizioni locali.

*Articolo 7*

1. A decorrere dall'entrata in vigore della presente direttiva, gli Stati membri comunicano alla Commissione, al più tardi 6 mesi dopo la fine (fissata al 31 marzo) del periodo annuo di riferimento, i casi in cui sono stati superati i valori limite riportati nell'allegato I e le concentrazioni rilevate.

2. Essi comunicano alla Commissione, non oltre un anno dopo la fine del periodo annuo di riferimento, anche i motivi di tali superamenti e i provvedimenti da essi adottati per evitare che si ripetano.

3. Inoltre, gli Stati membri comunicano alla Commissione, su richiesta di quest'ultima, informazioni concernenti le concentrazioni di anidride solforosa e di particelle in sospensione nelle zone da essi eventualmente designate ai sensi dell'articolo 4, paragrafi 1 e 2.

*Articolo 8*

La Commissione pubblica ogni anno un rapporto di sintesi sull'applicazione della presente direttiva.

*Articolo 9*

L'applicazione dei provvedimenti adottati ai sensi della presente direttiva non deve condurre ad un deterioramento sensibile della qualità dell'aria nelle regioni in cui il livello di inquinamento provocato dall'anidride solforosa e dalle particelle in sospensione, rilevato all'entrata in vigore della presente direttiva, è basso rispetto ai valori limite di cui all'allegato I.

*Articolo 10*

1. Ai fini dell'applicazione della presente direttiva, gli Stati membri fanno uso dei metodi di riferimento di campionamento e di analisi di cui all'allegato III, oppure di qualsiasi altro metodo di campionamento e di analisi di cui dimostrano alla Commissione ad intervalli regolari:

— la soddisfacente correlazione dei risultati con quelli ottenuti con il metodo di riferimento;

— o che è comprovato, in base alle misurazioni effettuate parallelamente con il metodo di riferimento in una serie di stazioni rappresentative, scelte conformemente a quanto disposto dall'articolo 6, un rapporto ragionevolmente stabile tra i risultati ottenuti utilizzando il metodo scelto e quelli ottenuti utilizzando il metodo di riferimento.

2. Fatte salve le disposizioni della presente direttiva, uno Stato membro può anche utilizzare, in attesa della decisione del Consiglio sulle proposte della Commissione di cui al paragrafo 4, i metodi di campionamento e di analisi definiti nell'allegato IV, nonché i valori associati a tali metodi e definiti anch'essi nell'allegato IV, in sostituzione dei valori limite stabiliti nell'allegato I.

3. Qualora uno Stato membro decida di avvalersi delle disposizioni del paragrafo 2, esso deve effettuare le misurazioni parallelamente con una serie di stazioni rappresentative scelte conformemente a quanto disposto dall'articolo 6, per accertare il rigore corrispondente dei valori limite di cui all'allegato IV e all'allegato I. I risultati di queste misurazioni parallele, fra cui in particolare i casi in cui sono stati superati i valori limite di cui all'allegato I, e le concentrazioni rilevate sono trasmessi alla Commissione ad intervalli regolari, almeno due volte l'anno, per essere inseriti nel rapporto annuale di cui all'articolo 8.

4. Dopo cinque anni, ma entro il sesto anno successivo alla scadenza del termine di ventiquattro mesi di cui all'articolo 15, paragrafo 1, la Commissione trasmette al Consiglio una relazione sui risultati delle misurazioni parallele effettuate conformemente al paragrafo 3 e, tenendo conto in particolare di tali risultati e della necessità di evitare disposizioni discriminatorie, presenta proposte concernenti il paragrafo 2 e l'allegato IV. La Commissione indica nel rapporto di cui all'articolo 8 se ha constatato superamenti significativi e ripetuti dei valori limite fissati nell'allegato I.

5. La Commissione effettua, in località selezionate negli Stati membri e in collaborazione con questi ultimi, studi sul campionamento e l'analisi dell'anidride solforosa, nonché dei fumi neri e delle particelle in sospensione. Tali studi hanno in particolare lo scopo di favorire l'armonizzazione dei metodi di campionamento e di analisi di tali inquinanti.

*Articolo 11*

1. Allorché, conformemente all'articolo 4, paragrafi 1 e 2, gli Stati membri fissano nelle zone di frontiera dei valori di concentrazione dell'anidride solforosa e delle particelle in sospensione nell'aria, essi si consultano preventivamente. La Commissione può assistere a tali consultazioni.

2. Allorché i valori limite di cui all'allegato I o i valori di cui all'articolo 4, paragrafi 1 e 2, purché questi ultimi

siano stati oggetto di consultazioni conformemente al paragrafo 1, sono superati o rischiano di essere superati a causa di un sensibile inquinamento proveniente o che può provenire da un altro Stato membro, gli Stati membri interessati si consultano per porre rimedio a tale situazione. La Commissione può assistere a tali consultazioni.

#### *Articolo 12*

La procedura di cui agli articoli 13 e 14, intesa ad adeguare al progresso tecnico la presente direttiva, riguarda i successivi sviluppi dei metodi di riferimento di campionamento e di analisi di cui all'allegato III. Questo adeguamento non deve modificare direttamente o indirettamente i valori effettivi di concentrazione di cui agli allegati I e II.

#### *Articolo 13*

1. Ai fini dell'articolo 12, è istituito un comitato per l'adeguamento al progresso scientifico e tecnico della presente direttiva, in appresso denominato « comitato », composto dai rappresentanti degli Stati membri e presieduto da un rappresentante della Commissione.

2. Il comitato stabilisce il suo regolamento interno.

#### *Articolo 14*

1. Nei casi in cui si ricorre alla procedura definita nel presente articolo, il comitato è investito della questione dal suo presidente, sia su iniziativa di quest'ultimo, sia a richiesta del rappresentante di uno Stato membro.

2. Il rappresentante della Commissione presenta al comitato un progetto di misure da adottare. Il comitato formula il suo parere in merito a tale progetto entro il termine che il presidente può stabilire in relazione all'urgenza della questione. Il comitato si pronuncia a maggioranza di 41 voti; ai voti degli Stati membri è attribuita la ponderazione di cui all'articolo 148, para-

grafo 2, del trattato. Il presidente non partecipa alla votazione.

3. La Commissione adotta le misure progettate quando esse sono conformi al parere del comitato.

Se le misure progettate non sono conformi al parere del comitato, o in mancanza di parere, la Commissione sottopone immediatamente al Consiglio una proposta relativa alle misure da adottare. Il Consiglio delibera a maggioranza qualificata.

Se, al termine di un periodo di tre mesi dal momento in cui la proposta è pervenuta al Consiglio, quest'ultimo non ha deliberato, le misure proposte sono adottate dalla Commissione.

#### *Articolo 15*

1. Gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni legislative, regolamentari e amministrative necessarie per conformarsi alla presente direttiva entro ventiquattro mesi dalla sua notifica e ne informano immediatamente la Commissione.

2. Gli Stati membri comunicano alla Commissione i testi delle disposizioni di diritto interno che essi adottano nel settore disciplinato dalla presente direttiva.

#### *Articolo 16*

Gli Stati membri sono destinatari della presente direttiva.

Fatto a Bruxelles, addì 15 luglio 1980.

*Per il Consiglio*

*Il Presidente*

J. SANTER

## ALLEGATO I

## VALORI LIMITE PER L'ANIDRIDE SOLFOROSA E LE PARTICELLE IN SOSPENSIONE

(Misurate con il metodo dei fumi neri)

TABELLA A

Valori limite per l'anidride solforosa espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e valori associati per le particelle in sospensione, misurate con il metodo dei fumi neri <sup>(1)</sup>, espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Periodo considerato	Valore limite per l'anidride solforosa	Valore associato per le particelle in sospensione
Anno	80 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)	> 40 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
	120 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)	≤ 40 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
Inverno (1° ottobre—31 marzo)	130 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'inverno)	> 60 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'inverno)
	180 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'inverno)	≤ 60 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'inverno)
Anno (composto di unità di periodi di misura di 24 ore)	250 <sup>(2)</sup> (98 percentili di tutti i valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)	> 150 (98 percentili di tutti i valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
	350 <sup>(2)</sup> (98 percentili di tutti i valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)	≤ 150 (98 percentili di tutti i valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)

<sup>(1)</sup> I risultati delle misurazioni dei fumi neri effettuate con il metodo OCSE sono stati convertiti in unità gravimetriche come descritto dall'OCSE (allegato III).

<sup>(2)</sup> Gli Stati membri devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di tre giorni consecutivi. Inoltre, gli Stati membri devono cercare di prevenire e ridurre detti superamenti di questo valore.

TABELLA B

Valori limite per le particelle in sospensione, misurate con il metodo dei fumi neri <sup>(1)</sup>  
espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Periodo considerato	Valore limite per le particelle in sospensione
Anno	80 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
Inverno (1° ottobre - 31 marzo)	130 (mediana dei valori medi quotidiani rilevati durante l'inverno)
Anno (composto di unità di periodi di misura di 24 ore)	250 <sup>(2)</sup> (98 percentili di tutti i valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)

<sup>(1)</sup> I risultati delle misurazioni dei fumi neri effettuate con il metodo OCSE sono stati convertiti in unità gravimetriche come descritto dall'OCSE (allegato III).

<sup>(2)</sup> Gli Stati membri devono prendere tutte le misure atte ad evitare il superamento di questo valore per più di tre giorni consecutivi. Inoltre, gli Stati membri devono cercare di prevenire e ridurre detti superamenti di questo valore.

## ALLEGATO II

## VALORI GUIDA PER L'ANIDRIDE SOLFOROSA E LE PARTICELLE IN SOSPENSIONE

(Misurate con il metodo dei fumi neri)

TABELLA A

Valori guida per l'anidride solforosa espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Periodo considerato	Valore guida per l'anidride solforosa
Anno	da 40 a 60 (media aritmetica dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
24 ore	da 100 a 150 (valore medio quotidiano)

TABELLA B

Valori guida per le particelle in sospensione, misurate con il metodo dei fumi neri <sup>(1)</sup>,  
espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Periodo considerato	Valore guida per le particelle in sospensione
Anno	da 40 a 60 (media aritmetica dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
24 ore	da 100 a 150 (valore medio quotidiano)

(<sup>1</sup>) I risultati delle misurazioni dei fumi neri effettuate con il metodo OCSE sono stati convertiti in unità gravimetriche come descritto dall'OCSE (allegato III).

**ALLEGATO III****METODI DI RIFERIMENTO DI CAMPIONAMENTO, E DI ANALISI DA ADOTTARE NELL'AMBITO DELLA PRESENTI DIRETTIVA****A. ANIDRIDE SOLFOROSA**

Per la determinazione dell'anidride solforosa, il metodo di riferimento di campionamento utilizza l'apparecchiatura descritta nella norma internazionale ISO-4219, 1<sup>a</sup> edizione 1979/09/15. La durata del campionamento è normalmente di 24 ore.

Il metodo di riferimento per l'analisi è quello descritto dettagliatamente nell'allegato V ; esso si basa sul progetto di norma internazionale ISO DP-6767, revisione febbraio 1979 : « Qualità dell'aria — determinazione della concentrazione in massa dell'anidride solforosa nell'aria — metodo al tetracloromercurato (TCM)/pararosanilina ». Tale metodo di analisi si basa sul principio della reazione colorimetrica alla pararosanilina.

**B. PARTICELLE IN SOSPENSIONE**

Per la determinazione dei fumi neri e la loro conversione in unità gravimetriche si considera come metodo di riferimento il metodo normalizzato dal gruppo di lavoro dell'OCSE sui metodi di misurazione dell'inquinamento dell'aria e sulle tecniche di indagine (1964).

Per i summenzionati metodi normalizzati rispettivamente dall'ISO e dall'OCSE fanno fede le versioni linguistiche di tali organismi e le altre versioni che la Commissione certificherà conformi ad esse.



## ALLEGATO IV

VALORI LIMITE PER L'ANIDRIDE SOLFOROSA E LE PARTICELLE IN SOSPENSIONE  
(MISURATE CON UN METODO GRAVIMETRICO) APPLICABILI NEL CONTESTO  
DELL'ARTICOLO 10, PARAGRAFO 2

TABELLA A

Valori limite per l'anidride solforosa espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Periodo considerato	Valore limite per l'anidride solforosa
Anno	140 (media aritmetica dei valori di 30 minuti rilevati durante l'anno)
Anno (composto di unità di periodi di misura di 30 minuti)	400 (95 percentili di tutti i valori di 30 minuti rilevati durante l'anno)

TABELLA B

Valori limite per le particelle in sospensione, misurate con il metodo gravimetrico descritto in appresso al punto ii), espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

Periodo considerato	Valore limite per le particelle in sospensione
Anno	150 (media aritmetica dei valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)
Anno (composto di unità di periodi di misura di 24 ore)	300 (95 percentili di tutti i valori medi quotidiani rilevati durante l'anno)

I metodi di campionamento e di analisi applicabili nel contesto dell'articolo 10, paragrafo 2, sono i seguenti :

## i) Per l'anidride solforosa :

- *Metodo di campionamento* : si utilizzano, in una rete di punti di misurazione del tipo rappresentato nella figura 1, delle stazioni di misurazione che consentano il campionamento « a caso ». In ogni punto di misurazione sono prelevati almeno 13 campioni all'anno, fra le ore 8,00 e le ore 16,00 dei giorni lavorativi. I vari campioni sono prelevati per periodi di mezz'ora, misurati in modo continuato e ripartiti uniformemente su tutto l'anno.

## Esempio :

Il primo giorno i campioni sono prelevati nei punti di misurazione designati nella figura 1 con « a », il secondo giorno nei punti designati con « b », il terzo giorno nei punti designati con « c », e il quarto giorno nei punti designati con « d ». Questo campionamento è ripetuto in ciascun punto di misurazione a intervalli di quattro settimane per altri periodi di mezz'ora scelti « a caso ».

- Periodo di valutazione : 1 anno  
 — Numero dei punti di misurazione : 16 in una rete  
 — Durata del campionamento : mezz'ora di continuo, fra le ore 8,00 e le 16,00 dei giorni lavorativi  
 — Numero di misurazioni per punto: almeno 13  
 — Numero complessivo di misurazioni : almeno 208.

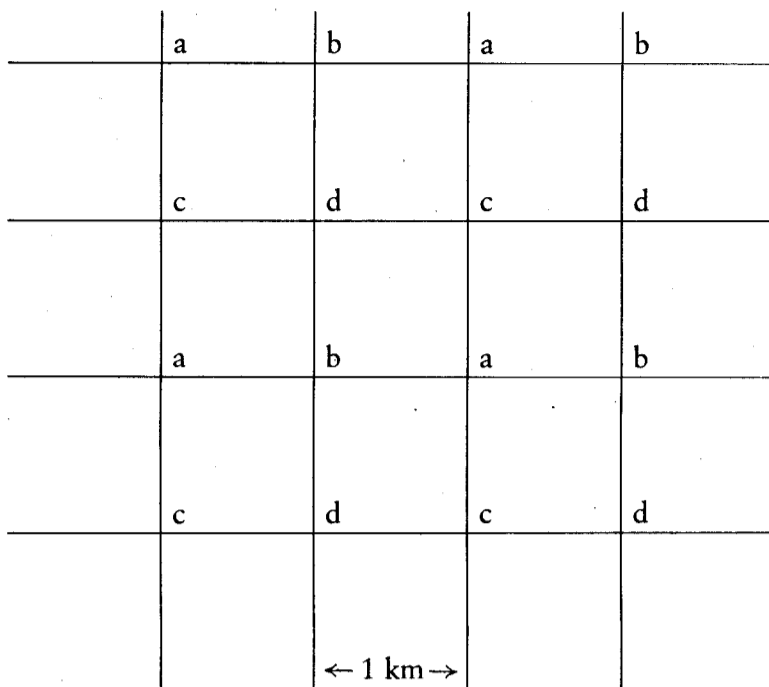


Figura 1

## Schema di campionamento

— *Metodo di analisi* : è il metodo di riferimento descritto nell'allegato III. Si applica la procedura dell'articolo 10, paragrafo 1.

## ii) Per le particelle in sospensione :

— *Metodo di campionamento* :

1. Le particelle in sospensione vengono raccolte su un filtro a membrana o in fibra di vetro.
2. L'apparecchiatura di campionamento consta di :
  - un filtro,
  - un supporto di filtrazione,
  - una pompa,
  - un contatore volumetrico.
3. L'apparecchiatura di campionamento non comprende alcun sistema di frazionamento delle particelle.
4. La durata del campionamento è di 24 ore.
5. Il filtro deve essere protetto dalla sedimentazione diretta delle particelle e dall'influsso diretto delle condizioni atmosferiche.
6. L'efficienza dei filtri deve essere superiore al 99 % per le particelle aventi un diametro aerodinamico di 0,3  $\mu\text{m}$ .
7. La velocità dell'aria alla superficie del filtro deve essere compresa fra 33 e 55 cm/sec. La diminuzione della velocità nel periodo di campionamento non deve essere superiore al 5 % se si utilizzano filtri in fibra di vetro e al 25 % se si utilizzano filtri a membrana.
8. Il numero di campionamenti durante l'anno è di almeno 100, ripartiti uniformemente durante tale periodo.

— *Metodo di analisi* :

- a) L'analisi è fatta per pesata.
  - b) 1. I filtri a membrana devono essere condizionati, prima e dopo il campionamento, mantenendoli per almeno due ore a una temperatura costante compresa fra 90 e 100 °C e mettendoli poi per altre due ore in un essiccatore, prima di procedere alla pesata.
  2. I filtri in fibra di vetro devono essere condizionati, prima e dopo il campionamento, mantenendoli per 24 ore in un'atmosfera controllata a una temperatura di 20 °C, con un'umidità relativa del 50 %, prima di procedere alla pesata.

## ALLEGATO V

## METODO DI RIFERIMENTO PER L'ANALISI DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA

Qualità dell'aria — Determinazione della concentrazione in massa dell'anidride solforosa nell'aria ambiente — Metodo al tetracloromercurato (TCM) e alla pararosanilina

## 1. FINALITÀ

Il presente progetto di norma internazionale definisce un metodo spettrofotometrico per la determinazione della concentrazione in massa dell'anidride solforosa contenuta nell'aria ambiente

## 2. CAMPO D'APPLICAZIONE

La procedura descritta nella presente norma permette di determinare la quantità di anidride solforosa contenuta nell'aria a concentrazioni fra 7 e 1 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

*Osservazione*

Qualora si debbano determinare concentrazioni più elevate si possono prelevare aliquote della soluzione del campione o campioni d'aria più limitati di quelli prescritti nella presente norma. In questo caso, l'efficienza dell'assorbimento per il particolare sistema deve essere determinata ai volumi e alle concentrazioni in esame.

Le interferenze di metalli pesanti, ossidi di azoto, ozono e composti solforati ridotti (come acido solfidrico e mercaptani) sono eliminate o ridotte al minimo. L'acido solforico e i solfati non interferiscono. Non è stata accertata sperimentalmente alcuna interferenza da parte dell'anidride solforica, che presumibilmente si idrata ad acido solforico nella soluzione assorbente.

## 3. PRINCIPIO

Un campione d'aria misurato viene fatto gorgogliare attraverso una soluzione di tetracloromercurato di sodio (TCM); l'anidride solforosa presente nell'aria viene assorbita, con formazione di un complesso diclorosolfitomericurato.

La soluzione del campione viene trattata con una soluzione di acido solfamico per distruggere l'anione nitrito formatosi a partire dagli ossidi di azoto presenti nell'aria. Essa viene quindi trattata con una soluzione di formaldeide e di cloridrato di pararosanilina contenente acido fosforico fino a  $\text{pH } 1,6 \pm 0,1$ .

Pararosanilina, formaldeide e anione bisolfito reagiscono formando l'acido pararosanilmetilsolfonico, intensamente colorato, che si comporta come un indicatore a due colori ( $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$  a  $\text{pH } 1,6 \pm 0,1$ ).

La concentrazione dell'anidride solforosa viene desunta da una curva di taratura costruita sulla base di miscele di gas di taratura (6.3.1). Per i controlli di routine, in dipendenza dalle apparecchiature disponibili in laboratorio, può convenire in taluni casi sostituire le miscele di gas di taratura con soluzioni di bisolfito di sodio a concentrazione nota. Comunque, questo procedimento può essere applicato soltanto previa adeguata taratura con un dispositivo di permeazione.

## 4. REAGENTI

## 4.1. Tutti i reagenti devono essere di purezza analitica.

Salvo indicazioni diverse, per « acqua » si intende acqua distillata. L'acqua deve essere esente da sostanze ossidanti e preferibilmente bidistillata in vetro.

## 4.2. Soluzione assorbente: 0,04 mole/l di tetracloromercurato di sodio (TCM).

Disciogliere in acqua 10,9 g di cloruro di mercurio (II), 4,7 g di cloruro di sodio e 0,07 g di sale disodico dell'acido etilendiamminotetracetico (EDTA) ; portare a 1 l.

La soluzione è stabile per diversi mesi. Essa non può essere più adoperata se si forma un precipitato.

*Osservazioni*

1. La quantità di EDTA aggiunta elimina le possibili interferenze dei metalli pesanti, e precisamente sino a 60 µg di ferro (III), 10 µg di manganese (II), 10 µg di cromo (III), 10 µg di rame (II) e 22 µg di vanadio (V) in 10 ml di soluzione assorbente.
2. La soluzione è estremamente tossica e come tale va trattata. Nell'allegato C è riportato un metodo per recuperare il mercurio dopo l'analisi. Se la pelle viene a contatto con la soluzione assorbente, lavare immediatamente con acqua.

4.3. **Acido cloridrico, 1 mole/l**

Diluire a 1 l 86 ml di acido cloridrico concentrato HCL (  $\rho = 1,19$  g/ml).

4.4. **Soluzione madre di cloridrato di pararosanilina, 0,2 %**

Disciogliere 0,2 g di cloridrato di pararosanilina,  $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCL$ , in 100 ml di acido cloridrico (4.3).

*Osservazione*

Il cloridrato di pararosanilina impiegato per la preparazione della soluzione madre deve avere una purezza superiore al 95 % (vedi allegato D) e presentare un massimo di assorbimento a 540 nm nella soluzione tampone di acido acetico/acetato di sodio (0,1 mole/l). Inoltre, l'assorbenza del « bianco » del reagente non deve superare 0,10 se il « bianco » è preparato secondo il procedimento di cui al punto 6.2.

I reagenti che non corrispondono a questi requisiti devono essere eliminati o purificati. La purificazione può essere effettuata per cristallizzazione o estrazione (vedi allegato D).

4.5. **Acido fosforico, 3 mole/l**

Diluire con acqua a un litro 205 ml di acido fosforico concentrato  $H_3PO_4$  (  $\rho = 1,69$  g/ml).

4.6. **Reagente alla pararosanilina**

Versare con una pipetta 20 ml della soluzione madre di cloridrato di pararosanilina (4.4) e 25 ml di acido fosforico (4.5) in una bottiglia tarata di 250 ml ; portare a volume con acqua.

Questo reagente è stabile per alcuni mesi se conservato al buio.

4.7. **Formaldeide, soluzione di prova**

Versare con una pipetta 5 ml di una soluzione di formaldeide HCHO al 40 % in una bottiglia tarata da 1 l ; portare a volume con acqua. Preparare la soluzione giornalmente.

4.8. **Acido sulfamico, soluzione di prova allo 0,6 %**

Disciogliere 0,6 g di acido sulfamico  $NH_2SO_3H$  in 100 ml di acqua. La soluzione è stabile per alcuni giorni se protetta dall'aria.

4.9. **Soluzione madre di bisolfito di sodio**

Disciogliere 0,3 g di metabisolfito di sodio  $Na_2S_2O_5$  in 500 ml di acqua distillata bollita di recente e raffreddata (è da preferirsi l'acqua bidistillata e disaerata). La soluzione contiene l'equivalente di 320-400 µg per ml di anidride solforosa. La concentrazione effettiva si determina aggiungendo un eccesso di iodio a un'aliquota della soluzione e titolando con una soluzione di tiosolfato di sodio a titolo noto (vedi allegato B).

La soluzione è instabile.

4.10. **Soluzione standard di bisolfito di sodio**

Subito dopo la titolazione della soluzione madre di bisolfito di sodio (4.9), versare con una pipetta 2,0 ml di questa soluzione in una bottiglia tarata da 100 ml e portare a volume con la soluzione di tetracloromercurato di sodio (4.2).

Questa soluzione è stabile per 30 giorni se conservata a 5 °C ; a temperatura ambiente, essa è stabile per un solo giorno.

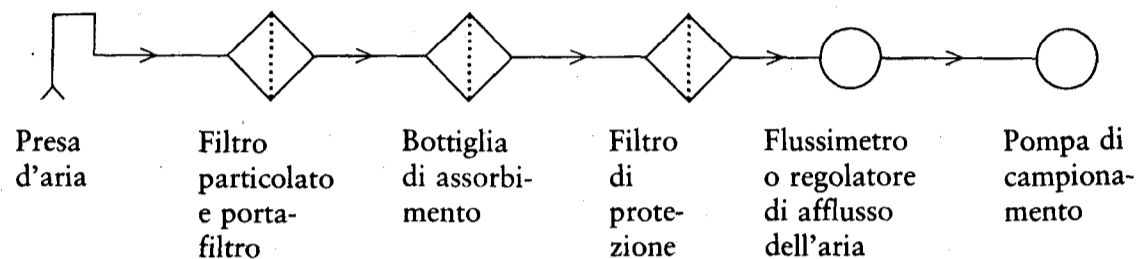
## 5. APPARECCHIATURA

## 5.1. Apparecchiatura di prelevamento dei campioni

La apparecchiatura da utilizzare per il prelevamento dei campioni è specificata nella norma ISO/DIS/4219 (qualità dell'aria — determinazione dei composti gassosi nell'aria ambiente — apparecchiature di prelevamento dei campioni, vedi figura 1).

Figura 1

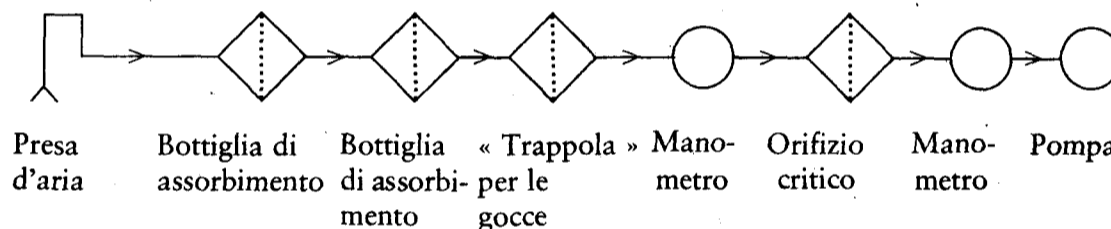
Schema di un dispositivo per prelevamento di campioni



In luogo del flussimetro, come orifizio critico si può impiegare un ago ipodermico in una scatola termostata. In questo caso, la pompa deve permettere di ottenere un rapporto  $p_d/p_u \leq 0,5$  (dove  $p_d$  = pressione a valle dell'ago, e  $p_u$  = pressione a monte) (5.5).

Lo schema di questo dispositivo è riportato nella figura 2.

Figura 2



## 5.2. Bottiglie d'assorbimento

Le bottiglie di assorbimento dovrebbero avere, nei confronti dell'anidride solforosa, un'efficienza pari almeno al 95 %. Esempi di bottiglie di assorbimento idonee sono mostrati nell'allegato A.

L'efficienza di assorbimento varia con la forma delle bottiglie, le dimensioni delle bolle d'aria e il loro tempo di contatto con la soluzione. Essa può essere determinata inserendo nel dispositivo di campionamento una seconda bottiglia in serie con la prima e facendo il rapporto tra la quantità di anidride solforosa trovata nella prima bottiglia e la somma delle quantità di anidride solforosa trovate nelle due bottiglie. Lavarando con minigorgogliatori nelle condizioni descritte al punto 6.1, si è trovato che l'efficienza di assorbimento supera il 98 %.

L'impiego di miscele di anidride solforosa e aria per la taratura, descritto al punto 6.3.1, fornisce automaticamente l'efficienza di assorbimento del sistema.

## 5.3. Tubo di assorbimento per l'acido solfidrico

Tubo di vetro riempito con lana di quarzo impregnata di una soluzione contenente lo 0,5 % di solfato d'argento  $Ag_2SO_4$  e il 2,5 % di solfato acido di potassio,  $KHSO_4$ . L'impregnazione si ottiene facendo passare due volte la soluzione attraverso il tubo, poi essiccando la lana di quarzo per riscaldamento in corrente di azoto.

## 5.4. Bottiglie per campioni

Per il trasporto in laboratorio delle soluzioni assorbenti esposte, si devono impiegare bottiglie di polietilene della capacità di 100 ml.

## 5.5. Manometro

Quando si impiega un orifizio critico in luogo del flussimetro, per la misura delle pressioni adoperare due manometri della precisione di 1 000 Pa.

### 5.6. Spettrofotometro o colorimetro

Impiegare uno spettrofotometro o un colorimetro adeguati per misurare l'assorbimento intorno a 550 nm. Con lo spettrofotometro, impiegare una lunghezza d'onda di 548 nm. Se si adopera un colorimetro, il filtro deve avere il suo massimo intorno a 550 nm. Per la prova « in bianco » l'uso di apparecchi con un'ampiezza di banda spettrale più ampia di 20 nm può dar luogo a inconvenienti.

Misurando l'assorbimento, adoperare la stessa cella per i campioni e le soluzioni standard. Se si usa più di una cella, le varie celle devono essere spettrofotometricamente accoppiate.

## 6. MODO DI OPERARE

### 6.1. Prelevamento dei campioni

Trasferire 10 ml della soluzione di TCM (4.2) in una bottiglia di assorbimento, e inserire quest'ultima nel sistema di prelevamento (figura 1). Durante il campionamento, proteggere la soluzione assorbente della luce solare diretta, coprendo opportunamente la bottiglia di assorbimento, ad esempio con un foglio di alluminio, per evitare la decomposizione. La durata e la portata di aspirazione dipendono dalla concentrazione dell'anidride solforosa presente nell'aria.

Se si impiegano dei minigorgogliatori, la porta di aspirazione dev'essere di 0,5-1 l/min. La quantità minima di aria aspirata deve essere di almeno 25 l.

Per ottenere i migliori risultati, si dovrebbero scegliere portata e durata di prelevamento dei campioni tali da raggiungere un assorbimento di 0,5-3,0 µg (0,2-1,2 µl a 25 °C e 101,325 kPa) di anidride solforosa per millilitro di soluzione assorbente.

Se si ha motivo di ritenere che l'aria contenga acido solfidrico, questo dovrà essere eliminato in un apposito tubo di assorbimento (5.3). Esso va inserito fra il filtro particolato e l'altra bottiglia di assorbimento.

Dopo il prelevamento, determinare il volume d'aria prelevato e prendere nota della temperatura e della pressione atmosferica (7.1, osservazione). Se l'analisi deve aver luogo più di 24 ore dopo il prelevamento del campione, questo va conservato a 5 °C.

#### *Osservazione*

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

### 6.2. Analisi

Dopo il prelevamento, lasciar riposare i campioni per almeno 20 minuti affinché l'ozono catturato abbia il tempo di decomporsi. Successivamente, trasferire quantitativamente la soluzione dei campioni in una bottiglia tarata da 25 ml, impiegando per il lavaggio circa 5 ml di acqua.

Preparare un « bianco » introducendo 10 ml della soluzione assorbente (4.2) non esposta in una bottiglia tarata da 25 ml ; aggiungere i reagenti come descritto più avanti e leggere l'assorbimento contro acqua distillata, impiegando celle da 10 mm. Confrontare tale valore con quello registrato per il « bianco » ottenuto al momento di preparare la curva di taratura. Differenze fra i due valori superiori al 10 % sono un indizio della contaminazione dell'acqua distillata o dei reagenti o dell'alterazione di questi ultimi, che in questo caso devono essere preparati di nuovo.

Aggiungere in ciascuna bottiglia 1 ml della soluzione di acido sulfamico (4.8) e lasciare reagire per 10 minuti in modo da distruggere il nitrito derivante dagli ossidi di azoto. Quindi, versare cautamente nelle bottiglie, a mezzo di pipette, 2 ml della soluzione di formaldeide (4.7) e 5 ml del reagente alla pararosanilina (4.6). Portare a volume con acqua distillata bollita di recente e raffreddata e porre le bottiglie in termostato a 20 °C. Dopo 30-60 minuti, determinare l'assorbimento del campione e del bianco con acqua distillata nella cella di riferimento.

Non lasciare la soluzione colorata nella cella, poiché una pellicola di colorante si depositerebbe sulle pareti.

#### *Osservazione*

Intervalli di tempo fissi (per es. 1 minuto) fra le aggiunte dei vari reagenti assicurano una migliore riproducibilità dello sviluppo del colore.

Le soluzioni il cui assorbimento superi quello della più elevata concentrazione impiegata per la taratura possono essere diluite fino al sestuplo col « bianco », in modo da poter ottenere

una lettura in scala. Tale lettura, tuttavia, ha soltanto un valore indicativo ( $\pm 10\%$  del vero valore dell'assorbimento).

### 6.3. Taratura

#### 6.3.1. Taratura con una miscela di anidride solforosa e aria

La miscela di anidride solforosa e aria deve essere preparata in conformità della norma internazionale ISO/DIS/6349.

Per costruire la curva di taratura, che è una rappresentazione grafica dell'assorbimento in funzione della concentrazione di anidride solforosa, sono necessari almeno 4 diversi livelli di concentrazione di quest'ultima entro il campo di cui al paragrafo 2.

Applicare a ciascuna miscela dei gas di taratura i procedimenti di prelevamento e di analisi descritti rispettivamente ai punti 6.1 e 6.2. Riportare i valori dell'assorbimento in funzione delle concentrazioni di anidride solforosa e tracciare la curva.

#### 6.3.2. Taratura con la soluzione di bisolfito di sodio

In una serie di bottiglie tarate da 25 ml, versare con una pipetta graduata quantità progressivamente crescenti (0-1,0-2,0-3,0-4,0-5,0 ... ml) della soluzione standard di bisolfito di sodio (4.10). Aggiungere in ogni bottiglia la soluzione di tetracloromercurato di sodio (4.2) in quantità sufficiente a portare il volume a 10 ml circa. Aggiungere poi i reagenti come descritto al punto 6.2. Misurare gli assorbimenti con acqua distillata, nella cella di riferimento. Per una maggior precisione è necessario impiegare un bagno termostato. La temperatura di taratura non deve differire di oltre  $\pm 1^\circ\text{C}$  da quella di analisi.

Diagrammare gli assorbimenti delle soluzioni in funzione dei microgrammi di anidride solforosa calcolati come indicato all'allegato B. Si ottiene una relazione lineare. Impiegando celle da 10 mm, l'intersezione con l'asse verticale della linea che meglio si adatta ai punti si discosta di meno di 0,02 unità di assorbimento dal valore relativo al « bianco » (standard zero). Calcolare poi il fattore di taratura (reciproco della pendenza della retta). Esso può essere utilizzato per il calcolo dei risultati, purché non si verifichino cambiamenti notevoli di temperatura o di pH. Per garantire l'attendibilità di tale fattore, si raccomanda di prendere almeno un campione di controllo per ogni serie di determinazioni.

## 7. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

### 7.1. Calcolo

La concentrazione in massa dell'anidride solforosa si calcola con la seguente formula :

$$\text{SO}_2 = \frac{f(a_s - a_b)}{V}$$

dove :

$\text{SO}_2$  = concentrazione dell'anidride solforosa, in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ;

f = fattore di taratura (vedi 6.3.2) ;

$a_s$  = assorbimento della soluzione del campione ;

$a_b$  = assorbimento del « bianco » ;

V = volume d'aria campionato, in metri cubi.

#### Osservazione

Se è necessaria la concentrazione in massa dell'anidride solforosa in condizioni di riferimento ( $25^\circ\text{C}$ , 1 bar), il volume V dell'aria prelevata deve essere sostituito dal corrispondente valore  $V_R$  del volume in condizioni di riferimento :

$$V_R = \frac{298 V p}{273 + T}$$

dove :

p = pressione barometrica, in bar ;

T = temperatura del campione d'aria, in  $^\circ\text{C}$ .

7.2. **Limite di rilevabilità**

Il limite di rilevabilità dell'anidride solforosa in 10 ml di soluzione di TCM è compreso fra 0,2 e 1,0  $\mu\text{g}$  (in base al doppio della deviazione standard). Questo corrisponde a una concentrazione in massa di anidride solforosa compresa fra 7 e 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0,002-0,011 ppm) in un campione d'aria di 30 litri (per esempio, campionamento per un'ora a 0,5 l/min).

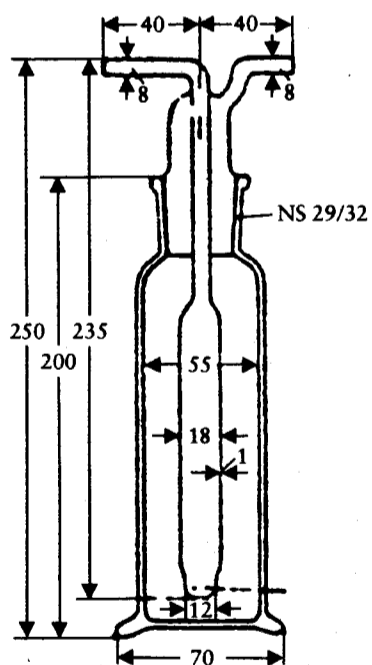
7.3. **Precisione e accuratezza**

La precisione e l'accuratezza del metodo non sono state ancora determinate con certezza ad alcun livello per un vasto campo di concentrazioni di anidride solforosa ; non ne è ancora nota neppure l'efficacia assoluta per l'ampia varietà dei possibili sistemi di campionamento e di esame.

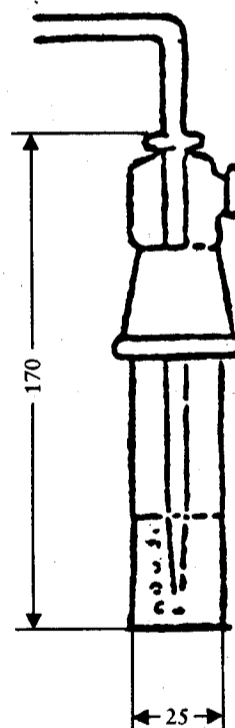
Per quanto riguarda la ripetibilità, si è trovato che la deviazione relativa standard di un metodo comparabile al TCM è uguale a 17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  alla concentrazione di 1 000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (1).

8. **Bibliografia**

- (1) H.C. McKee, R. E. Childers, O. Saenz : Collaborative Study of Reference Method for Determination of Sulphur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method). Contrat CPA 70-40, SwRI Project 21-2811. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N. C., Sept.1971.

**ALLEGATO A****MODELLI DI BOTTIGLIE DI ASSORBIMENTO****Bottiglia di Muenke**

75 ml  
4 fori, di cui uno sul fondo  
 $\varnothing$  1,5 cadauno

**Minigorgogliatore**



## ALLEGATO B

## STANDARDIZZAZIONE DELLA SOLUZIONE MADRE DI BISOLFITO DI SODIO (4.9)

## B. 1. Reagenti

B. 1.1. *Soluzione madre di iodio, 0,05 mole/l*

Pesare 12,7 g di iodio (I<sub>2</sub>) in un beaker di 250 ml ; aggiungere 40 g di ioduro di potassio (KI) e 25 ml di acqua. Mescolare fino a completa dissoluzione e trasferire quantitativamente in una bottiglia tarata da 1 litro. Portare a volume con acqua.

B. 1.2. *Soluzione di lavoro di iodio, 0,005 mole/l circa*

Prelevare 50 ml della soluzione madre di iodio (B. 1.1) e diluire a 500 ml con acqua.

B. 1.3. *Soluzione di amido, 0,2 %*

Impastare 0,4 g di amido solubile e 0,002 g di ioduro di mercurio (II) (Hg I<sub>2</sub>) (conservante) con un po' d'acqua ; mescolare lentamente la poltiglia a 200 ml di acqua bollente. Continuare a far bollire fino a limpidezza, raffreddare e travasare in bottiglia con tappo di vetro.

B. 1.4. *Soluzione di tiosolfato di sodio, 0,1 mole/l circa*

Disciogliere 25 g di tiosolfato di sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O) in 1 litro di acqua distillata bollita di recente e raffreddata ; aggiungere alla soluzione 0,1 g di carbonato di sodio. Prima di procedere alla determinazione del titolo, lasciar riposare la soluzione per un giorno.

Per standardizzare il titolo, pesare 1,5 g di iodato di potassio (KIO<sub>3</sub>) puro per analisi essiccato a 180 °C, in una bottiglia tarata da 500 ml, e portarli a volume con acqua. Versare una pipetta di 50 ml della soluzione di iodato in una beuta da iodio da 500 ml. Aggiungere 2 g di ioduro di potassio e 10 ml di acido cloridrico concentrato diluito<sup>1/10</sup>. Tappare la beuta. Dopo 5 minuti, titolare con la soluzione di tiosolfato di sodio fino a colorazione giallo chiaro. Aggiungere 5 ml della soluzione di amido (B. 1.3) e completare la titolazione. Calcolare la molarità M della soluzione di tiosolfato con la seguente formula :

$$M = \frac{\text{g KIO}_3 \times 10^3 \times 0,1}{\text{ml di tiosolfato di sodio} \times 35,67}$$

B. 1.5. *Soluzione di tiosolfato di sodio, 0,01 mole/l circa*

Prelevare 50,0 ml della soluzione di tiosolfato di sodio (B. 1.4) ; diluire a 500 ml con acqua e agitare. La soluzione non è stabile e deve essere preparata il giorno stesso dell'uso diluendo la soluzione titolata di tiosolfato di sodio (B. 1.4).

## B. 2. Modo di operare

Introdurre 25 ml di acqua in una beuta da 500 ml, poi con una pipetta versare 50 ml della soluzione di iodio (B. 1.2) nella stessa beuta (qui indicata come beuta A/bianco). Versare una pipetta di 25 ml della soluzione madre di bisolfito di sodio (4.9) e 50 ml della soluzione di iodio (B. 1.2) in una seconda beuta da 500 ml (qui indicata come beuta B/campione). Tappare le beute e lasciar reagire per 5 minuti. Con una buretta contenente la soluzione di tiosolfato di sodio (B. 1.5), titolare le soluzioni contenute nelle due beute fino a colorazione giallo chiaro. Aggiungere 5 ml della soluzione di amido (B. 1.3) e continuare la titolazione fino a scomparsa del colore blu. Calcolare la concentrazione di anidride solforosa nella soluzione madre di bisolfito di sodio (4.9) come segue :

$$\text{SO}_2 (\mu\text{g/ml}) = \frac{(A - B) \cdot M \cdot K}{V}$$

dove :

A = ml di soluzione di tiosolfato di sodio (B. 1.5) necessari per titolare il « bianco » ;

B = ml di soluzione di tiosolfato di sodio (B. 1.5) necessari per titolare il campione ;

M = molarità della soluzione di tiosolfato di sodio (= 0,01) ;

K = microequivalente in massa dell'anidride solforosa (= 32,030) ;

V = volume di soluzione madre di bisolfito di sodio impiegata, in ml.

La concentrazione dell'anidride solforosa nella soluzione standard di bisolfito (4.10) si trova dividendo il risultato per 50.

### ALLEGATO C

#### ELIMINAZIONE DEL MERCURIO DALLE SOLUZIONI RESIDUE

Nel presente allegato è descritto un metodo per eliminare il mercurio dalle soluzioni residue che si ottengono impiegando la soluzione assorbente (4.2).

#### C. 1. Reagenti

C. 1.1. Soluzione di idrossido di sodio contenente all'incirca 400 g/litro di NaOH.

C. 1.2. Acqua ossigenata (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30 % circa (prodotto tecnico).

C. 1.3. Solfuro di sodio (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O) (prodotto tecnico).

#### C. 2. Modo di operare

In un contenitore di polietilene, del volume di 50 litri circa, raccogliere le soluzioni residue il cui contenuto in mercurio è troppo elevato perché possano essere eliminate attraverso le fognature. Quando il volume raccolto ha raggiunto approssimativamente i 40 litri, aggiungere nell'ordine (agitando per insufflazione d'aria) un volume di soluzione di idrossido di sodio (C. 1.1) sufficiente alla neutralizzazione, seguito da altri 400 ml. Aggiungere 100 grammi di solfuro di sodio (C. 1.3) e, dopo dieci minuti, 400 ml di soluzione di acqua ossigenata (C. 1.2) (versare lentamente).

Lasciar riposare per 24 ore la miscela, poi aspirare e eliminare il liquido limpido. Trasferire il residuo in un altro contenitore.

### ALLEGATO D

#### PROPRIETÀ E PURIFICAZIONE DELLA SOLUZIONE CONCENTRATA DI CLORIDRATO DI PARAROSANILINA

#### D. 1. Verifica della purezza del reagente

Prelevare 1 ml della soluzione (4.4) di pararosanilina e diluire a 100 ml con acqua distillata. Porre 5 ml della soluzione in una bottiglia tarata da 50 ml ed aggiungere 5 ml di soluzione tampone acetato di sodio-acido acetico 0,1 M. Portare a volume con acqua e mescolare.

Dopo un'ora, misurare l'assorbimento della soluzione allo spettrofotometro, a 540 nm, in una cella di 10 mm.

Calcolare la concentrazione di pararosanilina (PRA) con la seguente formula :

$$\% \text{ PRA} = \frac{\text{assorbimento per K}}{100 \text{ mg}}$$

dove

K = 21300.

Se la purezza della pararosnilina è inferiore al 95 %, il reagente deve essere purificato secondo uno dei procedimenti indicati ai punti D. 2 o D. 3.

#### D. 2. Purificazione per estrazione

In un imbuto separatore da 250 ml, equilibrare 100 ml di 1-butanolo e 100 ml di acido cloridrico 1 M. Pesare 0,1 g di cloridrato di pararosnilina in un beaker. Aggiungere 50 ml dell'acido equilibrato e lasciar riposare per alcuni minuti. Introdurre 50 ml dell'1-butanolo/HCL equilibrato in un imbuto separatore da 125 ml. Trasferire nell'imbuto la soluzione acida contenente il colorante ed estrarre. L'impurezza violetta passerà nella fase organica. Trasferire lo stato inferiore (acquoso) in un altro imbuto separatore ed aggiungere varie porzioni da 20 ml di 1-butanolo. Ciò generalmente è sufficiente ad eliminare quasi tutta l'impurezza violetta che contribuisce a colorare il « bianco ». Se dopo 5 estrazioni l'impurezza violetta è ancora presente nella fase 1-butanolo, tutta la partita di colorante va scartata.

Dopo l'estrazione finale, filtrare la fase acquosa attraverso un tampone di cotone in una bottiglia tarata da 50 ml e portare a volume con acido cloridrico 1 M. Questa soluzione madre di reagente avrà un colore rosso giallastro.

#### *Osservazione*

Alcune partite di 1-butanolo contengono ossidanti che provocano una « richiesta » di anidride solforosa. Controllare agitando 20 ml di 1-butanolo con 5 ml di soluzione di ioduro di potassio al 15 %. Se nella fase alcolica compare una colorazione gialla, ridistillare l'1-butanolo su ossido di argento.

#### D. 3. Purificazione per ricristallizzazione

Sciogliere 1 g di cloridrato di pararosnilina in 250 ml di acido cloridrico 2,5 M. Lasciar riposare la soluzione per due ore a temperatura ambiente. Dopo filtrazione, riprecipitare la pararosnilina per aggiunta di un lieve eccesso di soluzione 2,5 M di idrossido di sodio.

Raccogliere il precipitato su un imbuto filtrante (porosità 3). Il filtrato deve essere incolore. Lavare il precipitato con acqua distillata, per allontanare l'eccesso di idrossido di sodio e il cloruro di sodio formatosi.

Disciogliere il precipitato in 70 ml di metanolo riscaldato all'ebollizione e aggiungere infine 300 ml di acqua a 80 °C. Lasciar riposare la soluzione a temperatura ambiente. La pararosnilina riprecipita lentamente. La resa della ricristallizzazione è del 64 % circa. La pararosnilina diviene scura fra 200 e 205 °C e si decompone a 285 °C.

#### *Bibliografia*

H.G.C. King and U. G. Pruden : The determination of sulphur dioxide with rosaniline dyes. Analyst 94, 43-48 (1969).