

Rapporto Conclusivo della Attività di Controllo Ordinario – Anno 2017

ATTIVITÀ ISPETTIVA AI SENSI DEL D.LGS. n.152/2006 e s.m.i.
(art.29-decies)

Stabilimento

Acciaieria Arvedi S.p.A.

Trieste

Decreto AIA n. 96 dd. 27/01/2016




Allegato 7

Procedure determinazioni gravimetriche deposimetri

- ARPA FVG – POS 099/LTS Ed 1 Rev 0 del 01/12/2017
- Acciaieria Arvedi – POS QUA PO 09 Rev. N° 3 del 10/01/2018
- ARPA FVG – Documento di equivalenza protocolli del 16/01/2018

14/06/2018

arpa FVG <small>agenzia regionale per la protezione dell'ambiente del Friuli Venezia Giulia</small>	Protocollo operativo Standard DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE	 <small>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</small>
	POS 099/LTS Ed 1 Rev 0 del 1/12/2017	Pag.1 di 5

DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE

Edizione 1						
Rev.	Data Redazione	Descrizione	Dirigente	Responsabile Assicurazione Qualità	Responsabile SOS Laboratorio	In vigore da
0	01.12.17	Emissione	B. Gianni	F. Piani	S. De Martin	01.12.17

Il presente documento in formato cartaceo privo del timbro "COPIA CONTROLLATA n° ___" è da ritenersi documento NON CONTROLLATO. La versione originale, nello stato di revisione corrente, è quella disponibile sul sito intranet aziendale.

 <small>agenzia regionale per la protezione dell'ambiente del Friuli Venezia Giulia</small>	Protocollo operativo Standard DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE	
	POS 099/LTS Ed 1 Rev 0 del 1/12/2017	Pag.2 di 5

1 Scopo e campo di applicazione

La presente procedura operativa standard (POS) si applica alla determinazione gravimetrica delle deposizioni atmosferiche campionate mediante deposimetri

2 Riferimenti

- UNI EN 15841 Qualità dell'aria-Metodo normalizzato per la determinazione di arsenico, cadmio, piombo e nichel in deposizioni atmosferiche
- UNI EN 15980-Determinazione della deposizione di benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene,benzo(k)fluorantene benzo(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene e indeno(1,2,3-cd)pirene
- Rapporto ISTISAN 06/38 –Metodi per la determinazione di arsenico ,cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche
- UNI EN ISO 20988 Air quality-Guidelines for estimating measurement uncertainty

Le norme citate sul presente documento devono intendersi riferite all'ultima edizione aggiornata.

3 Descrizione del tipo di oggetto da sottoporre alla prova

Lo scopo è determinare le deposizioni atmosferiche secondo i deposimetri particolari campionatori passivi descritti nei riferimenti del paragrafo 2 . Dalla quantità di deposizione determinata conoscendo l'area del deposimetro e i giorni di deposizione di risale alla quantità di deposizione per metro quadro al giorno

4 Parametri o grandezze e campi di misura da determinare

-il campo di misura è compreso tra 0 e 1800 mg

5 Principio del metodo

L'acqua contenuta nel deposimetro viene filtrata attraverso un filtro di fibra di vetro o di quarzo, tarato e condizionato in precedenza. Il materiale particellare , trattenuto nel filtro, viene essiccato fino a peso costante a temperatura ambiente.

L'incremento di peso del filtro, rappresenta in termini quantitativi la deposizione

5.1 interferenze e cause d'errore

Per questa determinazione si esclude tutto quel materiale estraneo come materiale flottante, insetti , foglie ecc.ecc. che vengono rimossi con delle pinzette pulite

6 Apparecchiature e attrezzature

 <p>ARPA FVG agenzia regionale per la protezione dell'ambiente del Friuli Venezia Giulia</p>	<p>Protocollo operativo Standard</p> <p>DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE</p>	 <p>Systema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>
	<p>POS 099/LTS Ed 1 Rev 0 del 1/12/2017</p>	<p>Pag.3 di 5</p>

Filtri da 150 mm in fibra di vetro o di quarzo tarati e condizionati in precedenza

Portafiltro con apparecchiatura filtrante in depressione

Supporto per filtro con imbuto filtrante tipo "Buchner"

Piastre tipo "Petri"

Essiccatore

Stufa termostatica con temperatura regolabile fino a 103-105°C

Bilancia analitica con intervallo minimo di 1 mg

7 Materiali di riferimento richiesti

Non applicabile

8 Condizioni ambientali ed eventuali periodi di stabilizzazione

Le procedure di campionamento sono di competenza del committente. I campioni vengono conservati in frigorifero ad una temperatura inferiore a 6°C

9 Descrizione della procedura

9.1 Apposizione di marchio di identificazione, manipolazione, trasporto, immagazzinamento e preparazione materiali da saggio

I campioni vengono univocamente identificati mediante l'apposizione di un'etichetta riportante numero di Registro e numero di verbale.

Le aliquote vanno conservate nel frigorifero da campioni

9.2 Pretrattamento

Il campione da sottoporre ad analisi viene aperto per consentire il travaso e quando il volume lo permette il liquido viene agitato in modo tale da farlo aderire alle pareti del contenitore

9.3 Procedimento

a) Preparazione dei filtri in fibra di vetro o fibra di cellulosa.

Porre il filtro per 1 ora in stufa alla temperatura di 105 °C, lasciarlo raffreddare in essiccatore per 120 minuti e pesarlo fino a quando la variazione è inferiore 1 mg

b) Analisi del campione

Collocare il filtro nell'apparecchio di filtrazione e incominciare a versare l'acqua del deposimetro all'interno di un cilindro da un litro per quantificare il volume della deposizione atmosferica. In queste condizioni il campione viene sottoposto a filtrazione sotto vuoto su filtro in fibra di quarzo o di vetro travasando il contenuto del cilindro

Il presente documento in formato cartaceo privo del timbro "COPIA CONTROLLATA n° __" è da ritenersi documento NON CONTROLLATO. La versione originale, nello stato di revisione corrente, è quella disponibile sul sito intranet aziendale.

 <p>ARPA FVG AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE DEL FRIULI VENEZIA GIULIA</p>	<p>Protocollo operativo Standard</p> <p>DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE</p>	 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>
	<p>POS 099/LTS Ed 1 Rev 0 del 1/12/2017</p>	<p>Pag.4 di 5</p>

preventivamente riempito fino a un litro o fino a quando il volume del deposimetro lo consente. In questo modo si determina il volume della deposizione di acqua.

A seconda della quantità di materiale particellare raccolto, può risultare necessario usare più di un filtro.

Si esamina visivamente il filtro su cui è stato raccolto il materiale particellare : se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni questi vengono rimossi con pinzette pulite ,sciacquandoli sopra il filtro stesso con acqua MQ($R > 18 M\Omega$).. All'occorrenza la soluzione presente nel deposimetro viene usata per sciacquare la bottiglia stessa e poi viene sottoposta a filtrazione sotto aspirazione, e se necessario si lavano ulteriormente le pareti con acqua MQ e poi viene sottoposta a filtrazione sotto aspirazione .Le acque esauste di risciacquo non vengono calcolate nel volume del deposimetro.

Ultimata la filtrazione trasferire il filtro con il suo contenuto in una piastra di tipo Petri e se il filtro non è destinato alle analisi chimiche degli idrocarburi policiclici aromatici essiccare alla temperatura di 105°C per due ore stufa. Lasciare essiccare fino a peso costante pesare dopo 30 minuti e ripetere l'operazione fino ad ottenere un peso costante o fino a quando la perdita di peso è minore di 1 mg

Invece se il filtro viene successivamente utilizzato per l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici o diossine viene lasciato in essiccatore per almeno 48 ore viene ripetuta la pesata fino ad ottenere un peso costante ovvero quando la perdita di peso è minore di 1 mg

In allegato 1 viene schematizzato il processo di trattamento e filtrazione

10 Criteri e/o requisiti per l'approvazione/rifiuto

Non applicabile

11 Dati da registrare e metodi di analisi e di presentazione

Il risultato analitico viene espresso come mg di deposizione mediante la formula

$$P(\text{mg})=A-B$$


Dove A=peso del filtro+deposizione (mg)

B=peso del filtro (mg)

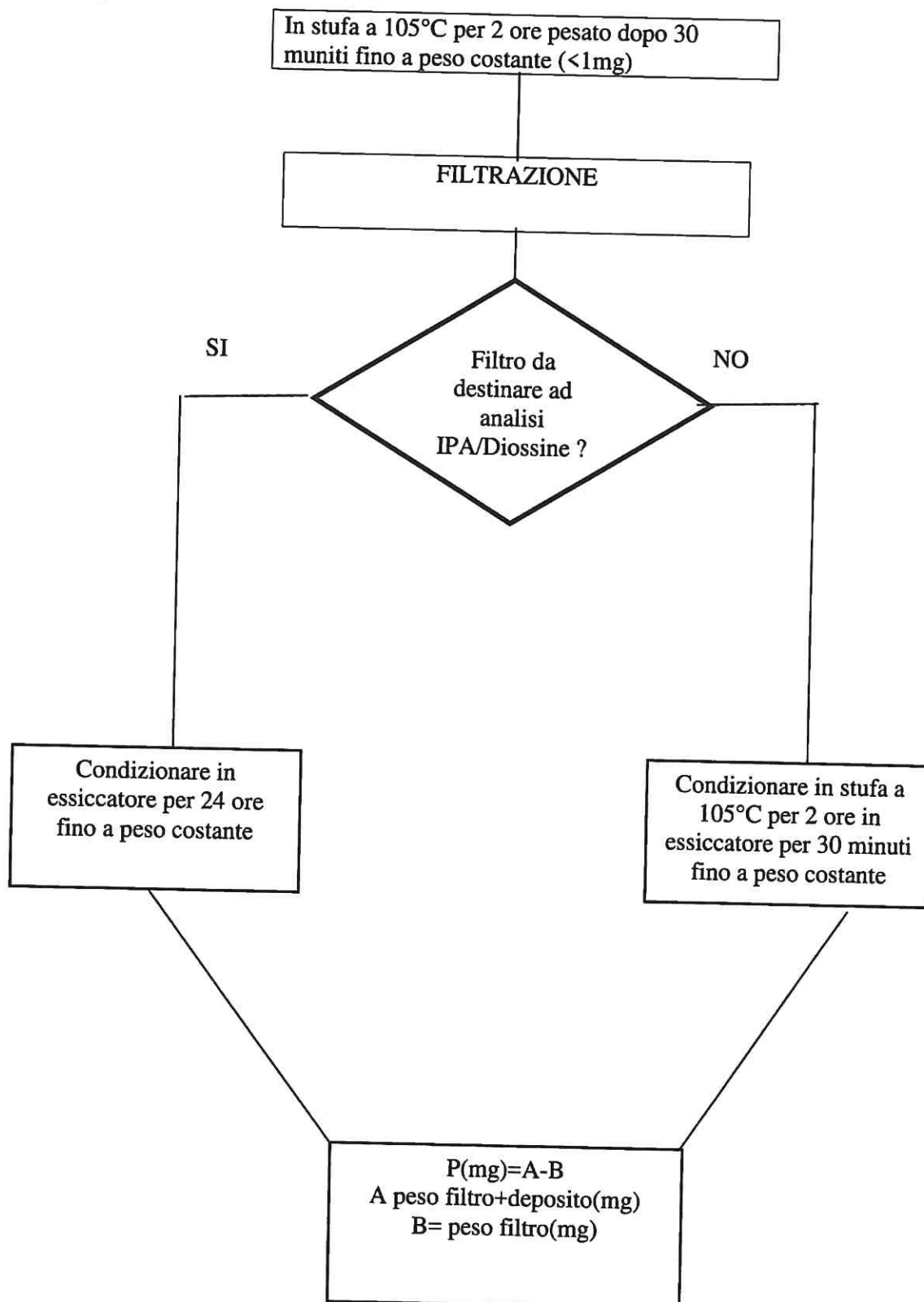
Il calcolo viene eseguito dal sistema LIMS e si esprime senza cifre decimali

12 Validazione del metodo e incertezza di misura

.E' in corso una validazione del metodo finalizzata alla determinazione dell'incertezza di misura secondo la norma UNI EN ISO 20988 Air quality-Guidelines for estimating measurement uncertainty citata nei riferimenti e appena verrà raggiunto il numero di campionamenti minimo verranno aggiunti i dettagli dei calcoli

arpa FVG AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE DEL FRIULI VENEZIA GIULIA	Protocollo operativo Standard DETERMINAZIONE GRAVIMETRICA DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE	 Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente
	POS 099/LTS Ed 1 Rev 0 del 1/12/2017	Pag.5 di 5

ALLEGATO 1



PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 1 di 15
-----------------------	--	-----------------

P R A T I C A O P E R A T I V A
S T A N D A R D

Deposimetri:

determinazione del contenuto di polveri.

Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni

Revisione n° 3 del 10/01/2018

Elaborata da QUA/LAB	Verificata da QUA/STA	Approvata da RSGA
-------------------------	--------------------------	----------------------

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 2 di 15
-----------------------	--	-----------------

0.1. Indice delle sezioni

- 0.1 Indice delle sezioni
- 0.2 Lista delle revisioni
- 0.3 Scopo e campo di applicazione
- 1.0 Prelievo e installazione dei deposimetri
 - 1.1 Modalità operative di prelievo e installazione dei deposimetri
 - 1.2 Pre-lavaggio e condizionamento dei deposimetri
- 2.0 Determinazione del contenuto di polveri
 - 2.1 Pesatura del deposimetro pieno
 - 2.2 Condizionamento e pesatura delle membrane filtranti
 - 2.3 **Filtrazione**
 - 2.4 Essiccazione, condizionamento e pesatura delle membrane filtranti dopo filtrazione
 - 2.5 Identificazione e conservazione delle membrane filtrante con la polvere filtrata
 - 2.6 Lavaggio del deposimetro
 - 2.7 Pesatura del deposimetro vuoto
 - 2.8 Conservazione del deposimetro
 - 2.9 Inserimento e registrazione dei dati
- 3.0 Allegati

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 3 di 15
-----------------------	--	-----------------

0.2 Lista delle revisioni

Revisione	
N°	Data
0	13/01/2005
1	26/09/2016
2	18/05/2017
3	10/01/2018

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/01/18
-----------	---	---------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 4 di 15
-----------------------	--	-----------------

0.3 Scopo e campo di applicazione

La presente POS costituisce il Protocollo Operativo che lo stabilimento di Trieste di Acciaieria Arvedi SpA intende seguire per il monitoraggio delle deposizioni di polveri sedimentabili nelle zone circostanti il proprio insediamento di Trieste.

1.0 PRELIEVO E INSTALLAZIONE DEI DEPOSIMETRI

Le operazioni di prelievo ed installazione dei deposimetri vengono effettuate con personale e mezzi ACEGAS, sotto la supervisione di Acciaieria Arvedi e di personale del Laboratorio esterno cui Acciaieria Arvedi si riferisce per la pertinente attività analitica.

Il prelievo e la corrispondente installazione dei nuovi campionatori verranno effettuati il primo giorno utile non festivo di ogni mese.

Il tempo ordinario di esposizione previsto per la campagna deposimetrica è di 30 giorni.

1.1 Modalità operative di prelievo e installazione dei deposimetri

Sulle postazioni ove sono previste la determinazione delle diossine e IPA vanno installati deposimetri e imbuti in vetro silanizzato, dotati di anelli di tenuta in teflon.

Sulle postazioni ove sono previste solamente la determinazione del contenuto di polveri e analisi dei metalli vanno utilizzati deposimetri e imbuti in polietilene.

Installazione dei deposimetri e imbuti in vetro silanizzato:

- liberare il deposimetro dai collari di tenuta
- estrarre l'imbuto e chiudere entrambe le aperture con un foglio di alluminio
- chiudere il deposimetro con l'apposito tappo in vetro, dotato di guaina in teflon
- estrarre il deposimetro dall'alloggiamento
- inserire e sigillare in una busta il deposimetro (mantenendolo in verticale) e l'imbuto
- identificare con apposito contrassegno la busta
- inserire nell'alloggiamento il nuovo deposimetro precedentemente condizionato ed identificato secondo quanto indicato al punto 1.2 e rimuovere il tappo
- inserire sul collo del deposimetro il collare in teflon di raccordo e infilarvi l'imbuto
- agganciare l'imbuto ai collari di tenuta

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 5 di 15
-----------------------	--	-----------------

Installazione in postazione dei deposimetri ed imbuti in polietilene:

- liberare il deposimetro dai collari di tenuta
- estrarre l'imbuto e lavarlo spruzzando 100 ml di acqua distillata sul bordo interno, raccogliere il liquido in un apposito contenitore (da tenere separato dal deposimetro)
- chiudere con il tappo a vite il deposimetro
- estrarre il deposimetro dall'alloggiamento
- inserire e sigillare in una busta il deposimetro, l'imbuto e il contenitore con l'acqua di lavaggio dell'imbuto rimossi dall'alloggiamento
- identificare con apposito contrassegno la busta
- inserire nell'alloggiamento il nuovo deposimetro precedentemente condizionato ed identificato secondo quanto indicato al punto 1.2
- rimuovere il tappo e posizionare l'imbuto
- agganciare l'imbuto ai collari di tenuta

Le buste con i deposimetri rimossi vanno trasferite presso un locale dedicato all'interno dello stabilimento.

Sia in fase di installazione che in fase di prelievo, per ciascun deposimetro viene compilata la scheda riportata in Allegato 1.

1.2 Pre-lavaggio e condizionamento dei deposimetri

L'installazione dei deposimetri è preceduta da un pre-lavaggio e condizionamento degli stessi secondo le seguenti modalità:

Deposimetri ed imbuti in vetro - Silanizzazione

la silanizzazione è necessaria per inertizzare i siti attivi presenti nel vetro in modo da impedire l'aggrapparsi di eventuali analiti sulla vetreria; la reazione con i siti attivi del vetro è istantanea e non necessita di tempi di contatto prolungati.

La funzione del persolfato di ammonio è quella di ossidare eventuali tracce organiche residue.

Vanno silanizzati il deposimetro, l'imbuto e il cilindro in vetro da utilizzare per la filtrazione.

- effettuare un lavaggio preliminare con acqua corrente e detersivo basico per vetreria
- effettuare un paio di risciacqui con acqua bidistillata e asciugare in stufa per qualche minuto a 160°C
- lasciar raffreddare qualche minuto e risciacquare una volta con acetone, dopo il risciacquo smaltire l'acetone
- asciugare nuovamente in stufa a 160°C per qualche minuto

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 6 di 15
-----------------------	--	-----------------

- effettuare un lavaggio con una soluzione di Persolfato di Ammonio al 35% v/v (preparata sciogliendo 350 g di persolfato di ammonio in 1 litro di acido solforico concentrato) agitando
- recuperare il reagente in eccesso che può essere riutilizzato più volte (deve essere smaltito quando assume colorazioni anomale)
- risciacquare più volte con acqua corrente per eliminare completamente i residui di acido solforico
- risciacquare con acqua bi distillata e con acetone, asciugando in stufa a 160°C per qualche minuto
- sciacquare la vetreria con una soluzione di dimetilclorosilano al 5% in toluene facendo attenzione ad interessare tutte le superfici interne
- il reagente in eccesso deve essere recuperato e può essere utilizzato più volte (va smaltito quando assume colorazioni anomale)
- risciacquare abbondantemente con acqua corrente, successivamente con acqua ultrapura e infine con acetone
- riporre in stufa a 230°C per 2 ore
- dopo raffreddamentoappare sigillare la vetreria con fogli di alluminio e indentificarla

Deposimetri ed imbuto in polietilene:

- il lavaggio deve essere eseguito nel più breve tempo possibile dall'evacuazione del campione, per evitare lo stabilizzarsi di residui sulle superfici interne del deposimetro
- effettuare 4-5 lavaggi con acqua corrente riempiendo il deposimetro almeno a $\frac{1}{4}$ del volume,appare e agitare vigorosamente
- effettuare un lavaggio con una soluzione acidulata (5 gocce di acido nitrico concentrato su 1 litro d'acqua) pari ad almeno $\frac{1}{4}$ del volume del deposimetro,appare e agitare
- effettuare un paio di risciacqui con acqua corrente
- effettuare 2 lavaggi con acqua distillata pari ad almeno $\frac{1}{4}$ del volume, agitando
- lasciare asciugare naturalmente tramite capovolgimento in luogo asciutto e pulito

Verificare che non rimangano residui aderenti alle pareti interne del deposimetro; se necessario rimuoverli con uno scopino.

Se ciò non è possibile o in caso di danni/alterazioni, provvedere alla sostituzione.

A valle della fase di prelavaggio e condizionamento, i deposimetri vengono identificati, chiusi e conservati in attesa dell'installazione.

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 7 di 15
-----------------------	--	-----------------

2.0 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI POLVERI

Per ogni campagna deposimetrica compilare la relativa scheda e inserire i dati sul DataBase "Deposimetri".

Le operazioni da compiere per ciascun deposimetro sono:

- pesatura del deposimetro pieno
- condizionamento e pesatura delle membrane filtranti
- **filtrazione**
- essiccazione, condizionamento e pesatura delle membrane filtranti dopo filtrazione
- identificazione e conservazione della membrana filtrante con la polvere filtrata
- lavaggio del deposimetro
- pesatura del deposimetro vuoto
- conservazione del deposimetro
- inserimento e registrazione dei dati

2.1 Pesatura del deposimetro pieno

Il deposimetro va pesato su bilancia tecnica con portata max 15 Kg e precisione di 1 g. Pesare il deposimetro con tappo; non agitarlo e comunque attendere lo stabilizzarsi dell'acqua contenuta prima di registrare il peso.

2.2 Condizionamento e pesatura delle membrane filtranti

Prima di procedere al condizionamento, sostituire il gel di silice nell'essiccatore con uno nuovo o rigenerato.

Per le sole determinazioni di polveri e metalli:

- utilizzare membrane filtranti in nitrato di cellulosa (porosità 1.2 micron) oppure in microfibra di quarzo, con diametro da 142 o 150 mm
- **porre la membrana in una capsula di Petri in vetro senza coperchio** e condizionare la membrana in stufa a **105°C** per due ore e raffreddare in essiccatore per altre 2 ore
- pesare su bilancia analitica con precisione alla **terza** cifra decimale utilizzando, se necessario, il sistema di ionizzazione per eliminare le cariche elettrostatiche
- verificare la costanza del peso (**variazione inferiore a 1 mg**) altrimenti riporre nuovamente in essiccatore per **almeno 30 minuti**
- **ripetere le operazioni di essiccazione fino** a costanza di peso, quindi **registrare** il valore

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 8 di 15
-----------------------	--	-----------------

- dopo la registrazione del peso, conservare la membrana nella capsula di Petri con coperchio chiuso e porre in essiccatore

Per determinazioni di IPA e Diossine:

- utilizzare membrane filtranti in microfibra di quarzo con diametro da 142 o 150 mm
- porre la membrana in una capsula di Petri in vetro senza coperchio e condizionare la membrana in essiccatore a temperatura ambiente per almeno 2 giorni
- pesare su bilancia analitica con precisione alla terza cifra decimale
- verificare la costanza del peso (variazione inferiore a 1 mg) altrimenti sostituire il gel di silice nell'essiccatore con uno nuovo o rigenerato e riporre nuovamente in essiccatore per 4 ore
- ripetere le operazioni di essiccazione fino a costanza di peso, quindi registrare il valore
- dopo la registrazione del peso, conservare la membrana nella capsula di Petri con coperchio chiuso e porre in essiccatore

2.3 Filtrazione

Verificare che tutta l'attrezzatura sia accuratamente pulita.

Per la filtrazione utilizzare un sistema in depressione con pompa elettrica a membrana con portata di almeno 40 l/min, in grado di poter funzionare continuamente per 8-10 ore.

- predisporre l'attrezzatura
- posizionare accuratamente nell'imbuto buchner la membrana filtrante precedentemente condizionata e pesata utilizzando apposite pinzette
- inserire il cilindro in vetro e le guarnizioni di tenuta assicurandosi della loro perfetta aderenza
- versare un po' d'acqua ultrapura nel buchner per bagnare la membrana filtrante
- accendere la pompa aspirante e assicurarsi dell'integrità della membrana filtrante

Per la filtrazione travasare a più riprese il contenuto del deposimetro in un beker di vetro da 500 ml da utilizzare per versarne il contenuto nell'imbuto buchner.

Per assicurare una filtrazione quantitativa lo sversamento del contenuto deve essere fatto molto lentamente, in modo da non provocare schizzi e perturbazioni nell'imbuto buchner.

Far in modo di garantire un battente di liquido sulla membrana filtrante di max 1 cm di altezza per evitare di avere passaggio del liquido oltre il cilindro in vetro (tra le pareti del cilindro in vetro e le pareti dell'imbuto buchner non deve passare acqua).

Verificare che la membrana filtrante non vada a secco per prevenire rotture.

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 9 di 15
-----------------------	--	-----------------

Se in sospensione sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, toglierli manualmente utilizzando apposite pinzette: tutte le parti tolte devono essere lavate con acqua ultrapura.

Se la filtrazione non finisce in giornata, a fine turno provvedere a spegnere la pompa, coprire con un foglio di alluminio l'imbuto buchner e lasciare il deposimetro chiuso.

A fine filtrazione provvedere allo smontaggio dell'attrezzatura e al suo lavaggio.

La membrana filtrante va tolta dall'imbuto buchner con estrema attenzione, utilizzando apposite pinzette.

2.4 Essiccazione, condizionamento e pesatura delle membrane filtranti dopo filtrazione

Prima di procedere al condizionamento, sostituire il gel di silice nell'essiccatore con uno nuovo o rigenerato.

Per le sole determinazioni di polveri e metalli:

- lasciare asciugare qualche minuto la membrana sull'imbuto
- porre la membrana in una capsula di Petri in vetro senza coperchio e condizionare la membrana in stufa a 105°C per due ore e raffreddare in essiccatore per altre 2 ore
- pesare su bilancia analitica con precisione alla terza cifra decimale
- verificare la costanza del peso (variazione inferiore a 1 mg) altrimenti riporre nuovamente in essiccatore per almeno 30 minuti
- ripetere le operazioni di essiccazione fino a costanza di peso, quindi registrare il valore

Per determinazioni di IPA e Diossine:

- lasciare asciugare qualche minuto la membrana sull'imbuto
- porre la membrana in una capsula di Petri in vetro senza coperchio e condizionare la membrana in essiccatore a temperatura ambiente per almeno 2 giorni
- pesare su bilancia analitica con precisione alla terza cifra decimale
- sostituire il gel di silice nell'essiccatore con uno nuovo o rigenerato
- riporre la membrana nuovamente in essiccatore a temperatura ambiente per 4 ore
- verificare la costanza del peso (variazione inferiore a 1 mg)
- ripetere le operazioni di essiccazione fino a costanza di peso, quindi registrare il valore

2.5 Identificazione e conservazione della membrana filtrante con la polvere filtrata

Dopo la pesatura, le membrane filtranti vanno conservate integre e senza piegature racchiudendo ciascuna in un foglio di alluminio identificato con il numero del deposimetro e periodo di esposizione.

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 10 di 15
-----------------------	--	------------------

Le membrane così confezionate vanno poi conservate in una busta identificata con il periodo di riferimento della campagna deposimetrica.

Se devono essere eseguite analisi chimiche sulla polvere di una membrana, la sua confezione viene sigillata in una busta e conservata in frigorifero fino al suo invio al laboratorio esterno.

2.6 Lavaggio del deposimetro

Per le operazioni di lavaggio del deposimetro dopo la filtrazione riferirsi al punto “1.2 Pre-lavaggio e condizionamento dei deposimetri”.

2.7 Pesatura del deposimetro vuoto

Il deposimetro va pesato su bilancia tecnica con portata max 15 Kg e precisione di 1 g. Pesare il deposimetro con tappo. Registrare il peso.

2.8 Conservazione del deposimetro

Il deposimetro lavato ed asciugato va conservato nella busta con la quale è stato consegnato, assieme al suo imbuto e al contenitore dell'acqua di lavaggio dell'imbuto.

2.9 Inserimento e registrazione dei dati

Le pesature vanno riportate nel file “Registro Pesature Deposimetri”: se la differenza tra due pesi è accettabile (entro 0.0005 g) la relativa colonna viene automaticamente evidenziata con colore verde.

I dati finali vanno quindi registrati nella “Scheda Campagna Deposimetrica” del DataBase “Deposimetri”:

- periodo di riferimento della campagna
- data di prelievo
- ubicazione del deposimetro
- numero identificativo del deposimetro
- peso lordo e tara del deposimetro
- peso della membrana filtrante prima e dopo la filtrazione
- eventuali note ed osservazioni

Il DataBase consente poi di predisporre il rapporto di prova da inviare a RSGA.

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 11 di 15
-----------------------	--	------------------

3.0 ALLEGATI

Allegato n.1 - Scheda Identificativa Campione
Allegato n.2 - Registro Pesature Deposimetri
Allegato n.3 - Scheda Campagna Deposimetrica
Allegato n.4 - Rapporto di Prova

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 12 di 15
-----------------------	--	------------------

Allegato n.1 – Scheda Identificativa Campione

ACCIAIERIA ARVEDI – STABILIMENTO DI TRIESTE
MONITORAGGIO RICADUTE
TRAMITE RETE DEPOSIMETRICA

SCHEDA IDENTIFICATIVA CAMPIONE – SERVOLA (TS)			
Numero riferimento lay-out			
Numero palo ACEGAS			
Ubicazione			
Numero deposimetro			
INSTALLAZIONE			
Data			
Ora			
Nome operatore		Firma operatore	
NOTE:			
PRELIEVO			
Data			
Ora			
Nome operatore		Firma operatore	
NOTE:			
NOTA BENE			
<p>Deposimetro e imbuto in vetro: liberare il deposimetro dai collari di tenuta; estrarre l'imbuto e chiudere entrambe le aperture con un foglio di alluminio; chiudere il deposimetro con l'apposito tappo in vetro dotato di guaina in teflon; estrarre il deposimetro dall'alloggiamento; inserire e sigillare in una busta il deposimetro (mantenendolo in verticale) e l'imbuto; identificare con apposito contrassegno la busta; inserire nell'alloggiamento il nuovo deposimetro e rimuovere il tappo; inserire sul collo del deposimetro il collare in teflon di raccordo e infilarvi l'imbuto; agganciare l'imbuto ai collari di tenuta</p> <p>Deposimetro e imbuto in polietilene: Liberare il deposimetro dai collari di tenuta; estrarre l'imbuto e lavarlo spruzzando 100 ml di acqua distillata sul bordo interno e raccogliere il liquido in un apposito contenitore (da tenere separato dal deposimetro); chiudere con il tappo a vite il deposimetro; estrarre il deposimetro dall'alloggiamento; inserire e sigillare in una busta il deposimetro, l'imbuto e il contenitore con l'acqua di lavaggio dell'imbuto rimossi dall'alloggiamento; identificare con apposito contrassegno la busta; inserire nell'alloggiamento il nuovo deposimetro; rimuovere il tappo e posizionare l'imbuto; agganciare l'imbuto ai collari di tenuta</p>			
Destinazione Deposimetro		ARPA _____ Laboratorio AA _____	
Data arrivo al laboratorio		Ora arrivo al laboratorio	
Numero codice di registrazione del campione		Data codice campione	
Approvato dal Responsabile del Laboratorio		(Firma per approvazione)	

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 13 di 15
-----------------------	--	------------------

Allegato n.2 – Registro Pesature Deposimetri

Acciaieria Arvedi
STABILIMENTO DI TESTE

Quality

[illegible]

PESARE I DEPOSIMETRI SEMPRE SENZA TAPPO

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARD

QUA PO 09 Rev. N°3	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioni	Pag. 14 di 15
-----------------------	--	------------------

Allegato n.3 - Scheda Campagna Deposimetrica

Campagna Deposimetrica									
Periodo		Data Prelievo							
Agosto 2016		05/09/16							
Ubicazione	Dep.	1	IPA	Peso Deposimetro (g)		Peso Membrane (mg)			
Via Pitacco n°36	1	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			
Via Carpineto / Ratto Pileria	2	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			
Via Rossi, 40	13	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			
Portineria Operai	5	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			
Palazzina Qualità	4	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			
Via del Ponticello, 54	3	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			
Via Costalunga, 274	6	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lordo		Prima			
				Tara		Dopo			

QUA PO 09	Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri. Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioni	Rev. N° 3 del 10/015/18
-----------	---	----------------------------

PRATICA OPERATIVA STANDARDQUA PO 09
Rev. N°3Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri.
Prelievo, trattamento ed filtrazione dei campioniPag. 15
di 15

Allegato n.4 – Rapporto di Prova

AcciaieriaArvedi 

Stabilimento di Trieste

Via di Servola, 1

34145 - Trieste

Tel. 040.8989.274 - Fax 040.8989.276

RAPPORTO DI PROVA

Data: 10/05/2017

Richiedente: RSGA - Ing. D'Auria

Numero: 11402

Oggetto: Campagna Deposimetrica mese di Aprile 2017

Giorni di esposizione: 30

Data Prelievo	No. Dep.	Diam. Imb. (cm)	Ubicazione	Quantità Acqua raccolta (g)	Quantità Particolato Totale (mg)	Specifico Particolato (mg/m2/g)
03/05/2017	3	29.1	Palazzina Qualità	5'037	797.9	403.0
03/05/2017	4	29.1	Piazzale Rosmini	5'488	108.7	54.9
03/05/2017	6	29.1	Portineria Operai	6'058	564.9	285.3
03/05/2017	2	29.1	Via Carpineto / Ratto Pileria	2'997	124.9	63.1
03/05/2017	1	29.1	Via del Ponticello, 54	3'839	305.4	154.2
03/05/2017	13	29.1	Via Pilacco, 36	4'429	211.4	106.8
03/05/2017	5	29.1	Via Rossi, 40	4'737	137.3	69.3

Deposimetri n.1, 2, 4, 5, 13: presenza di materiale organico

CONTROLLO QUALITA'

*Furio Lupetin***Arvedi**

QUA PO 09

Deposimetri: determinazione del contenuto di polveri.
Prelievo, trattamento e filtrazione dei campioniRev. N° 3
del 10/015/18

Rapporto di validazione delle misure delle deposizioni di polveri totali effettuate da Acciaieria Arvedi nel comprensorio di Servola (Trieste)

Nell'ambito dell'attività di validazione di ARPA FVG sugli autocontrolli di Acciaieria Arvedi, relativamente alle deposizioni delle polveri totali, sono stati effettuati dei regolari confronti nelle due postazioni di misura di Portineria Operai (interno stabilimento) e via del Ponticello (esterno stabilimento). Data la variabilità del diametro dei campionatori i risultati sono confrontati come deposizione in mg/mq al giorno.

			misurazioni						calcoli		VALIDAZIONE									
coordinate			durata			Ø imbuto (cm)		polveri mg/filtro		polveri mg/(mq g)		err. Calc. <2%		validazione mg/(mq g)			diff	correl	paired t-test	
Anno	Mese	Ubicazione	inizio	fine	giorni	ARPA	ST	ARPA	ST	ARPA	ST	verifica ARPA	verifica ST	ΔARPA	Max	Esito	d	R ² progres.	t	p-value progres.
2016	Ottobre	Portineria Operai	3-ott	4-nov	32	29,0	29	239	233,1	112,8	110,4	112,8	110,3	-2%	70%	SI	-2,6			
2016	Ottobre	v. Ponticello 54	3-ott	4-nov	32	29,0	29	194	175,4	91,7	83,0	91,7	83,0	-9%	70%	SI	-8,7			
2016	Novembre	Portineria Operai	4-nov	5-dic	31	29,0	29	432	272,5	210,8	133,2	210,8	133,1	-37%	70%	SI	-77,8			
2016	Novembre	v. Ponticello 54	4-nov	5-dic	31	29,0	29	111	49,9	54,3	24,4	54,3	24,4	-55%	70%	SI	-30,0	0,77	-1,7	0,18
2016	Dicembre	Portineria Operai	5-dic	5-gen	31	29,0	29	111	58,9	54,3	28,8	54,3	28,8	-47%	70%	SI	-25,5	0,81	-2,2	0,09
2016	Dicembre	v. Ponticello 54	5-dic	5-gen	31	29,0	29	64	41,1	31,5	20,2	31,5	20,1	-36%	70%	SI	-11,4	0,85	-2,3	0,07
2017	Maggio	Portineria Operai	3-mag	5-giu	33	29,0									70%					
2017	Maggio	v. Ponticello 54	3-mag	5-giu	33	22,3	29	434	534,2	336,7	245,3	336,7	245,1	-27%	70%	SI	-91,6	0,95	-2,7	0,04
2017	Giugno	Portineria Operai	5-giu	3-lug	28	27,5	28	1175	1294,3	706,5	745,6	706,5	750,7	6%	70%	SI	44,2	0,97	-1,7	0,14
2017	Giugno	v. Ponticello 54	5-giu	3-lug	28	27,5	28	600	406,0	360,8	233,9	360,8	235,5	-35%	70%	SI	-125,3	0,95	-2,1	0,07
2017	Luglio	Portineria Operai	3-lug	2-ago	30	27,5	29,2	495	779,6	277,8	387,9	277,8	388,1	40%	70%	SI	110,3	0,91	-1,0	0,33
2017	Luglio	v. Ponticello 54	3-lug	2-ago	30	27,5	29,2	782	685,6	438,9	341,1	438,9	341,3	-22%	70%	SI	-97,6	0,90	-1,4	0,19
2017	Agosto	Portineria Operai	2-ago	4-set	33	27,5	29,2	547	750,4	279,1	339,4	279,1	339,6	22%	70%	SI	60,5	0,89	-1,1	0,31
2017	Agosto	v. Ponticello 54	2-ago	4-set	33	27,5	29,2	560	680,1	285,7	307,6	285,7	307,8	8%	70%	SI	22,0	0,89	-1,0	0,36
2017	Settembre	Portineria Operai	4-set	3-ott	29	27,5	29,2	510	426,0	296,1	219,2	296,1	219,4	-26%	70%	SI	-76,7	0,88	-1,2	0,24
2017	Settembre	v. Ponticello 54	4-set	3-ott	29	27,5	29,2	80	109,3	46,4	56,3	46,4	56,3	21%	70%	SI	9,8	0,89	-1,2	0,25
2017	Ottobre	Portineria Operai	3-ott	2-nov	30	27,5	28	190	224,5	106,6	120,7	106,6	121,5	13%	70%	SI	14,9	0,89	-1,1	0,28
2017	Ottobre	v. Ponticello 54	3-ott	2-nov	30	27,5	28	112	92,0	62,9	49,5	62,9	49,8	-21%	70%	SI	-13,1	0,89	-1,2	0,26
2017	Novembre	Portineria Operai	2-nov	4-dic	32	27,5	29,2	125	299,2	65,8	139,6	65,8	139,6	112%	70%	NO	73,9	0,88	-0,8	0,42
2017	Novembre	v. Ponticello 54	2-nov	4-dic	32	27,5	29,2	24	168,5	12,6	78,6	12,6	78,6	524%	70%	NO	66,0	0,88	-0,6	0,58
2017	Dicembre	Portineria Operai	4-dic	3-gen	30	27,5	28	239	220,8	134	118,7	134,1	119,5	-11%	170%	SI	-14,6	0,88	-0,6	0,54
2017	Dicembre	v. Ponticello 54	4-dic	3-gen	30	27,5	28	82	106,6	46	57,3	46,0	57,7	25%	270%	SI	11,7	0,88	-0,6	0,57

La numerosità dei 21 confronti ha permesso di effettuare considerazioni di tipo statistico sufficientemente robuste.

Il criterio di accettabilità delle determinazioni condotte da Acciaieria Arvedi è stato quello della differenza percentuale inferiore o uguale al 70% rispetto alle contestuali determinazioni di Arpa FVG¹ secondo la formula

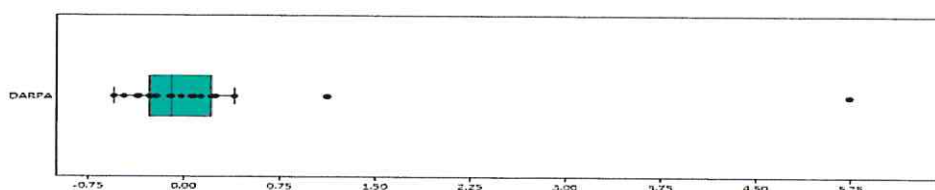
$$\Delta ARPA = \frac{|D_{AcciaieriaArvedi} - D_{ArpaFVG}|}{D_{ArpaFVG}} \leq 70\%$$

¹ Nota MATT del 21 luglio 2004 prot.13000/QdV con oggetto: Linee guida per la "validazione" dei dati analitici da parte degli enti di controllo (ARPA, Provincia, ecc.)

Analisi univariata delle differenze relative (Δ ARPA)

In base al criterio stabilito in fase di validazione (Δ ARPA $\leq 70\%$), tutti i confronti sono risultati accettabili tranne i risultati di Novembre 2017. In tale mese, a causa di fattori che non è stato possibile identificare, le differenze delle misure sono state molto elevate. Precisamente i valori misurati da Siderurgica Triestina sono stati molto più elevati di quelli di ARPA. Dall'analisi mediante metodo di Huber al 99% di probabilità è risultato che tali differenze risultano *outlier* statistici.

Una rappresentazione mediante Boxplot evidenzia visivamente la stessa conclusione.



Boxplot delle differenze Δ ARPA, con evidenziati i due outliers di Novembre 2017

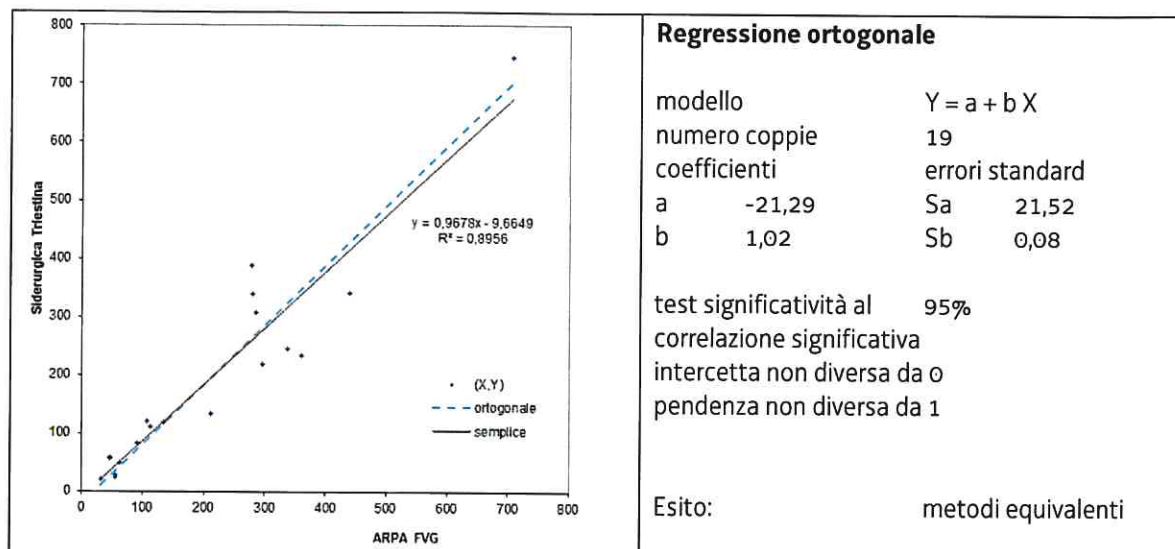
La validazione è stata protratta a dicembre 2017 per vedere se effettivamente gli esiti delle rilevazioni condotte a novembre fossero degli *outlier* oppure se ci fosse stata una variazione del processo di misurazione. Il dato di dicembre ha riconfermato l'accettabilità dei dati rilevati da Acciaieria Arvedi. Di conseguenza novembre può essere considerato ragionevolmente come un'anomalia e trattato separatamente. Le rimanenti 19 differenze tra i valori di ArpaFVG e quelli di Acciaieria Arvedi, dopo l'esclusione dei due *outlier*, sono risultate distribuite normalmente (Shapiro-Wilk $W = 0.9668$, $p(\text{normal}) = 0.71$). Queste differenze poi sono risultate essere non significativamente diverse da zero (Student's $t = -1.67$, $p(\text{mean}=0) = 0.11$; Wilcoxon $W = 134$, $p(\text{median}=0) = 0.12$).

I risultati prodotti da Acciaieria Arvedi e quelli di ARPA non sono significativamente differenti al 95% di probabilità. Complessivamente Acciaieria Arvedi ha sottostimato i valori in media del 10% rispetto ad Arpa FVG.

Analisi bivariata dei valori appaiati

Sono stati considerati i 19 dati appaiati dopo l'esclusione dei due *outlier*. I dati di Acciaieria Arvedi sono risultati significativamente correlati a quelli di Arpa FVG (correlazione di Pearson $r = 0.946$, probabilità di assenza di correlazione $p(\text{uncorrel}) < 0.01$; correlazione di Spearman $\rho = 0.900$, probabilità di assenza di correlazione $p(\text{uncorrel}) < 0.01$). L'analisi di equivalenza è stata eseguita mediante metodo della regressione ortogonale² (considerando entrambe le misure affette da errore). Si è così dimostrato che i due metodi a confronto (Arpa FVG vs Acciaieria Arvedi) possono essere considerati equivalenti.

² EQUIVALENCE, DEMONSTRATION OF. "GUIDE TO THE DEMONSTRATION OF EQUIVALENCE OF AMBIENT AIR MONITORING METHODS." (2010) <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf>.



Regressione lineare ortogonale e inferenza statistica associata.

Conclusioni

Nel corso della validazione in continuo delle misure di deposizione totali di polveri vi sono stati alcuni momenti in cui le differenze tra le contestuali determinazioni di Acciaieria Arvedi e Arpa FVG sono state quasi significative (in particolare per Maggio 2017) a causa di una sottostima sistematica da parte di Acciaieria Arvedi. Il confronto tra i laboratori sulla procedura di misurazione ha permesso di riallineare i risultati in modo efficace (indicativamente a partire da Giugno 2017). Successivamente, però, i valori delle deposizioni ottenute da Acciaieria Arvedi a Novembre sono risultati non accettabili in quanto molto maggiori rispetto ai contestuali dati rilevati da Arpa FVG. Poiché le contestuali determinazioni delle deposizioni di Dicembre sono nuovamente risultate accettabili, il caso di Novembre è stato considerato come un'anomalia del processo di validazione.

Nel complesso, pertanto, si ritiene di poter validare la modalità di determinazione delle deposizioni di polveri totali attualmente adottato da Acciaieria Arvedi secondo la metodica riportata in allegato.

Il Responsabile SOS Qualità dell'Aria

Fulvio Stel

(documento informatico sottoscritto con firma
digitale ai sensi del d.lgs. 82/2005)

Firmato da: STEL FULVIO
Motivo: SOC STATO - SOS Qualità dell'Aria
Luogo: Palmanova
Data: 29/01/2018 08:44:41

All. POS_099_LTS_e1_r0_determinazione_gravimetrica_delle_deposizioni_atmosferiche.pdf