

Prodotti di Deterioramento METODI DI ANALISI

Corso sulla Manutenzione di
DIPINTI MURALI · MOSAICI · STUCCHI

DIMOS parte II - modulo 3 - 1979

ISTITUTO CENTRALE PER IL RESTAURO

Parte	I	TECNICHE DI ESECUZIONE — MATERIALI COSTITUTIVI
modulo	1	Dispense: Tecniche di Esecuzione e Materiali Costitutivi.
modulo	2	Schede : Materiali Costitutivi : Prove di Qualità.
modulo	3	Dispense: Leganti, Fissativi, Pigmenti : Metodi di Riconoscimento.
modulo	4	Dispense: Tecnica delle Sezioni Stratigrafiche.
modulo	5	Testo e Diapositive (76): Tecnica di Esecuzione di un Dipinto Murale.
modulo	6	Testo e Diapositive (86): Mosaico, Tecniche di Esecuzione.
Parte	II	FATTORI DI DETERIORAMENTO
modulo	1	Dispense: Fattori di Deterioramento.
modulo	2	Dispense e Schede: Fattori Termoigrometrici : Metodi di Misura.
modulo	3	Dispense e Schede: Prodotti di Deterioramento : Metodi di Analisi.
modulo	4	Dispense e Schede: Biodeteriogeni : Esercizi di Laboratorio.
modulo	5	Testo e Diapositive: Danni Tipici.
Parte	III	METODI DI RILEVAMENTO — TECNICHE DI INTERVENTO

Cap. I	Analisi Qualitative	p. 1
	1 Preparazione dell'estratto acquoso del campione	
	2 Analisi qualitative dei singoli lami	
	3 Espressione dei risultati	
Cap. II	Analisi Quantitative con Strumentazioni Portatili	p. 9
	1 Preparazione del campione	
	2 Misura di conducibilità	
	3 Filtrazione	
	4 Dosaggio	
Cap. III	Analisi Chimiche di Laboratorio	p. 19
	1 Preparazione del campione	
	2 Generalità sui principali metodi d'analisi	
Cap. IV	Nota sul Rilevamento dell'Inquinamento Atmosferico	p. 25
	1 Rilevamento	
	2 Aspetti sui sistemi d'analisi	
Appendice	Schema di Relazione sui Risultati delle Analisi dei Prodotti di Deterioramento	p. 27
Allegato	Scheda delle Strumentazioni per la Analisi dei Prodotti di Deterioramento	

Redazione : Elisabetta Anselmi (EA)
 Antonio Levi (AL)
 Maurizio Marabelli (MM)
 Mara Nimmo (MN)
 Marisa Tabasso Laurenzi (MTL)

Disegni : Gabriella Serangeli

Coordinamento : Mara Nimmo

DIMOS - II.3

Cap. I	Analisi Qualitative	p. 1
	1 Preparazione dell'estratto acquoso del campione	
	2 Analisi qualitativa dei singoli ioni	
	3 Espressione dei risultati	
Cap. II	Analisi Quantitative con Strumentazioni Portatili	p. 9
	1 Preparazione del campione	
	2 Misura di conducibilità	
	3 Filtrazione della soluzione	
	4 Dosaggio dei singoli ioni	
Cap. III	Analisi Strumentali di Laboratorio	p. 19
	1 Determinazione del contenuto d'acqua	
	2 Generalità sui principali metodi d'analisi	
Cap. IV	Nota sul Rilevamento dell'Inquinamento Atmosferico	p. 25
	1 Procedure di rilevamento	
	2 Appunti sui sistemi d'analisi	
Appendice	Schema di Relazione sui Risultati delle Analisi dei Prodotti di Deterioramento	p. 47
Allegato	Schede delle Strumentazioni per le Analisi dei Prodotti di Deterioramento	

Scopo dell'indagine chimica è di fornire indicazioni utili all'individuazione di alcuni prodotti di deterioramento degli intonaci, e in particolare dei principali tipi di sali che possono formarsi per le cause descritte in maniera particolareggiata nella Parte II, mod. I del presente corso. Deterioramenti prodotti cioè sia da meccanismi fisici (soluzione, precipitazione, cristallizzazione e ricristallizzazione di sali) che da reazioni chimiche tra sostanze inquinanti, presenti nell'aria o comunque veicolate dall'acqua all'interno delle strutture murarie, e i materiali costitutivi del manufatto.

Naturalmente dell'utilità di tale tipo di indagine non si può de
cidere a priori, ma solo dopo che il manufatto in esame sia stato esau
rientemente studiato sotto il profilo termoigrometrico (v. DIMOS II, 2),
e ciononostante non si sia potuti pervenire a una precisa identificazio
ne della causa del danno e all'esatta valutazione della sua entità e
del suo stadio di sviluppo.

L'indagine chimica si effettua per mezzo di analisi di campioni prelevati dalla struttura in esame. Si ottengono così informazioni sia

sul tipo di ioni di sali solubili presenti nel campione (analisi qualitativa) che sulla loro quantità assoluta e relativa (analisi quantitativa). Le analisi quantitative richiedono almeno 100 mg di campione, mentre per quelle di tipo qualitativo sono sufficienti pochi milligrammi.

Affinchè i risultati delle analisi siano significativi è necessario che la campionatura segua criteri ben precisi. I problemi derivanti dalla presenza di sali solubili sono infatti diretta funzione dell'acqua presente nella struttura, nonchè dei modi in cui questa è distribuita e si muove all'interno della struttura stessa (v. DIMOS II, 1). I campioni andranno perciò prelevati tanto a differenti quote dal piano di calpestio quanto a diverse profondità.

Infine, per una corretta interpretazione dei risultati delle analisi chimiche, queste devono essere accompagnate dalle analisi dei materiali costitutivi dell'intonaco (v. DIMOS I, 3), da quelle relative ai prodotti dell'inquinamento atmosferico (soprattutto composti acidi dello zolfo e materiale particellato), nonchè dai risultati dei rilevamenti termoisgrometrici dell'ambiente e delle strutture murarie (v. DIMOS II, 2) e delle analisi microbiologiche (v. DIMOS II, 4).

Criteri per il Prelievo dei Campioni

Il prelievo va eseguito sia in corrispondenza delle zone che presentano le forme di alterazione di cui si vuole individuare la natura (efflorescenze, macchie, difetti di coesione, ecc.) che, per confronto, in zone non alterate.

A seconda del tipo di prelievo verrà adottato uno dei seguenti strumenti:

- prelievi in superficie: bisturi in acciaio con lama a taglio;

- prelievi fino a 10-15 mm di profondità: microcarotatrice con punta in acciaio al wolframio (v. scheda 1);

- prelievi fino a 5 m di profondità: carotatrice a motore con punte diamantate (v. scheda in DIMOS II, 2).

Una volta prelevato, il campione destinato all'analisi quantitativa va conservato in un contenitore di vetro a chiusura ermetica e della minima capienza per impedire l'evaporazione dell'acqua. Infatti, e in particolare nel caso di prelievi operati nella struttura muraria, la determinazione del contenuto d'acqua del campione contribuisce in misura sostanziale alla definizione del profilo termoisgrometrico delle murature (+)

E' della massima importanza che per ogni campione si diano informazioni precise sulla zona di prelievo. Andranno indicati sia l'altezza dal piano di calpestio che il livello di profondità raggiunta e tutti quegli elementi che possono meglio caratterizzare le zone stesse. All'atto del prelievo l'indicazione della zona va riportata sullo schema grafico della superficie in esame (v. DIMOS III), mentre sul registro di lavorazione si annoteranno i dati essenziali relativi all'ubicazione della struttura muraria e all'aspetto del deterioramento, nonchè il nome dell'operatore, il numero, la data e lo scopo del prelievo.

(+) Questo tipo di analisi, di norma eseguita nei laboratori chimici, va considerata nell'ambito delle indagini fisiche sull'ambiente e pertanto viene trattato nella Parte II, mod. 2.

prelevato con molta attenzione per evitare di assaporare anche parti sottostanti all'incrostazione, nelle quali il carbonato di calcio è ovviamente presente con caratteristiche morfologiche.

L'analisi di tipo qualitativo non presenta particolari difficoltà. L'incrostazione è costituita da normale vetreria di laboratorio. L'analisi è costituita da normale vetreria di laboratorio. Di seguito si riportano le procedure da seguire per l'analisi qualitativa dei campioni.

CAP. I

ANALISI QUALITATIVE

Premessa

L'analisi qualitativa dei sali solubili fornisce informazioni sul tipo di ioni presenti nel campione e indicazioni di massima circa l'abbondanza dei singoli ioni presenti.

Gli ioni di sali solubili in acqua per i quali normalmente si effettua l'analisi qualitativa sono:

- ammonio
- cloruro
- nitrato
- nitrito
- solfato.

Un caso a parte è costituito dal carbonato di calcio, praticamente insolubile in acqua, che in genere è presente nei campioni sia come materiale costitutivo sia, a volte, come incrostazione. Particolarmente in quest'ultimo caso è necessario che il campione da analizzare sia

prelevato con molta attenzione per evitare di asportare anche parti sottostanti all'incrostazione, nelle quali il carbonato di calcio è ovviamente presente come materiale costitutivo.

L'analisi di tipo qualitativo non presenta particolari difficoltà d'esecuzione. L'attrezzatura è costituita da normale vetreria di laboratorio e da reattivi facilmente reperibili. Di seguito si riporta un elenco degli strumenti e dei materiali necessari:

- piccolo mortaio d'agata o di porcellana
- provette (capacità max 10 cc)
- tubicini da saggio
- pipette Pasteur
- bacchette di vetro
- capillari
- capsule di porcellana ($\emptyset$ int. 1 cm) o piastre di porcellana bianca
- piccoli imbuto di vetro
- carta da filtro per quantitativa "a fascia blu"
- acqua distillata o deionizzata
- acido cloridrico diluito (2N)
- acido nitrico diluito (2N)
- acido acetico diluito (2N)
- acido solfamico
- soluzione di cloruro di bario al 10% in acqua
- soluzione di nitrato d'argento (0,1 N)
- soluzione di idrossido di sodio (2N)
- reattivo di Nessler
- reattivo di Griess
- zinco in polvere.

1 PREPARAZIONE DELL'ESTRATTO ACQUOSO DEL CAMPIONE

Per un'analisi qualitativa sono sufficienti pochi milligrammi di campione, finemente polverizzato e reso omogeneo in un piccolo mortaio, d'agata o di porcellana, così da facilitare la dissoluzione in acqua dei sali solubili.

- Si pone la metà del campione disponibile in una provetta della capacità massima di 10 cc, conservando il resto per un eventuale controllo.

- Si aggiungono circa 2 cc di acqua distillata o deionizzata, e si agita con una bacchetta di vetro per facilitare la dissoluzione del materiale.

- Si attende qualche minuto finché la parte insolubile del campione non si è depositata sul fondo della provetta. La soluzione deve essere limpida, altrimenti è necessario filtrarla usando un piccolo imbuto ed un disco di carta a pori molto piccoli (carta da filtro "a fascia blu"). Per trasferire la soluzione sul filtro si usa una pipetta Pasteur.

- La provetta contenente la parte insolubile del campione va conservata per l'analisi dei carbonati (v. 2.6).

- La soluzione limpida viene divisa in 5 parti uguali, di cui due vanno poste in tubicini da saggio e le altre in capsule o in piastre di porcellana.

Per un migliore controllo delle reazioni è necessario fare contemporaneamente anche delle reazioni di "bianco". A tale scopo, per ogni tipo di analisi, va eseguita anche una reazione che utilizzi soltanto acqua, la stessa acqua impiegata per la preparazione della soluzione, oltre ai reattivi necessari. Il risultato della reazione di "bianco" va confrontato con quello ottenuto usando la soluzione del campione in esame.

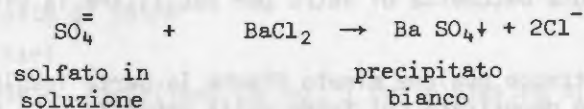
2 ANALISI QUALITATIVA DEI SINGOLI IONI

2.1 Solfati (SO_4^{2-})

Si usa una delle soluzioni poste in tubicino da saggio; ad essa si aggiungono 1 o 2 gocce di acido cloridrico diluito (HCl 2N) ed 1 o 2 gocce di una soluzione al 10% di cloruro di bario (BaCl_2).

Un precipitato bianco di solfato di bario (BaSO_4), insolubile in acido nitrico diluito (HNO_3 2N), indica la presenza di solfati.

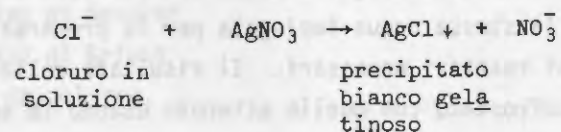
La reazione può essere schematizzata come segue:

2.2 Cloruri (Cl^-)

Si usa la seconda soluzione posta in tubicino da saggio; alla quale si aggiungono 1 o 2 gocce di acido nitrico diluito (HNO_3 2N) ed 1 o 2 gocce di una soluzione 0,1 di nitrato di argento (AgNO_3).

Un precipitato bianco azzurrognolo, gelatinoso, di cloruro d'argento (AgCl), solubile in ammoniaca, indica la presenza di cloruri.

La reazione è la seguente:

2.3 Nitriti (NO_2^-)

Si adopera una delle soluzioni poste in capsulina o in piastra di porcellana. Si aggiungono 1 o 2 gocce di acido acetico diluito

(CH_3COOH 2N) ed 1 o 2 gocce di "reattivo di Griess".

Un colore rosa più o meno intenso indica la presenza di nitriti.

2.4 Nitrati (NO_3^-)

Si sfrutta la stessa reazione descritta al par. 2.3, trasformando però prima i nitrati in nitriti. Vi sono due modi di procedere, a seconda dei risultati ottenuti con l'analisi precedente.

2.4.1 Assenza di nitriti. Se la reazione dei nitriti è negativa si può procedere alla ricerca dei nitrati sulla stessa soluzione aggiungendo, dopo il reattivo di Griess, una piccola quantità (una punta di spatola) di zinco in polvere.

Lo zinco, in presenza dell'acido acetico, sviluppa idrogeno il quale trasforma (riduce) in nitriti i nitrati eventualmente presenti. Man mano che si formano, i nitriti reagiscono con il reattivo di Griess: una colorazione rosa più o meno intensa indica ora la presenza di nitrati.

2.4.2 Presenza di nitriti. Se la reazione dei nitriti è positiva, si procede con l'analisi della seconda soluzione posta in capsulina o piastra di porcellana, nella quale è però necessario distruggere i nitriti presenti che, altrimenti, interferirebbero nel riconoscimento dei nitrati. A tale scopo si aggiunge la minima quantità di acido solfamico (un singolo cristallino!), controllando, separatamente, su una piccola parte della soluzione se i nitriti sono stati completamente distrutti (si ripete a questo scopo la reazione descritta al par. 2.3). Nel caso che i nitriti fossero ancora presenti, si procede per aggiunte successive di piccolissime quantità di reattivo, in modo da evitare un eccesso di acido solfamico nella soluzione.

Dopo aver eliminato i nitriti, si effettua la ricerca dei nitrati, come al punto 2.4.1, aggiungendo alla soluzione 1 o 2 gocce di acido acetico diluito (CH_3COOH 2N) e 1 o 2 gocce di reattivo di Griess

(non si dovrà avere colorazione rosa perchè i nitriti sono stati distrutti), ed infine una piccola quantità di zinco in polvere.

Lo sviluppo di un colore rosa più o meno intenso indica la presenza di nitrati.

2.5 Ione Ammonio

Si aggiunge alla terza soluzione posta in capsulina o su piastra di porcellana un ugual volume di soluzione 2N di idrossido di sodio. Una goccia della sospensione risultante viene posta, mediante un capillare, su carta da filtro, e vi si aggiunge una goccia di reattivo di Nessler.

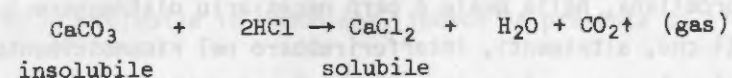
In presenza di ione ammonio si otterrà una macchia più o meno intensa di colore giallo-arancione.

2.6 Carbonati (CO_3^{2-})

Alla parte insolubile di campione depositatasi sul fondo della provetta si aggiungono 1 o 2 gocce di acido cloridrico concentrato (HCl).

Lo sviluppo di bollicine di gas (CO_2) nella soluzione indica la presenza di carbonati (CO_3^{2-}).

La reazione è la seguente:



3 ESPRESSIONE DEI RISULTATI

Metodo corrente è di indicare con una crocetta (+) la presenza dello ione cercato, e con un trattino (-) la sua assenza. Si può convenzionalmente indicare l'abbondanza relativa dello ione con un numero proporzionale di segni +.

Esempio:

camp. n°	Solfati	Cloruri	Nitriti	Nitrati	Carbonati
1	++	+	-	+	+
2	+++	+	-	+	+
3	ecc.				

- = assenza dello ione

+ = concentrazione dello ione ai limiti della sensibilità del saggio

++ = presenza dello ione

+++ = presenza dello ione in quantità notevoli

ecc. = presenza dello ione come componente principale.

(MM-MTL)

Il testo non è leggibile.

Comp. n°	Cond. n°	Cond. n°	Cond. n°	Cond. n°	Cond. n°
1	2	3	4	5	6
...	...	...	...	...	...

Il testo non è leggibile.

Il testo non è leggibile.

Il testo non è leggibile.

Il testo non è leggibile.

Il testo non è leggibile.



CAP. II

ANALISI QUANTITATIVE CON STRUMENTAZIONI PORTATILI

Il testo non è leggibile.

Premessa

Questo tipo di analisi serve a stabilire la quantità degli ioni dei sali solubili presente nel campione, e consente di determinare la percentuale di acqua in esso contenuta.

Nella maggior parte dei casi, il dosaggio degli ioni può essere effettuato per mezzo di strumentazioni portatili, di uso piuttosto semplice e di facile lettura, senza ricorrere a quelle più complesse apparecchiature di laboratorio di cui al Cap. III; per la determinazione del contenuto d'acqua l'attrezzatura di laboratorio è invece essenziale.

Gli ioni che si possono analizzare quantitativamente con strumen

tazioni portatili sono:

- ammonio
- cloruro
- nitrato
- nitrito
- solfato.

Un'indicazione approssimativa della quantità dei sali solubili to tali viene inoltre fornita dalla misura della conducibilità dell'estrat to acquoso del campione.

Le fasi dell'analisi sono le seguenti:

- i. preparazione del campione, pesata e preparazione della soluzione;
- ii. misura della conducibilità;
- iii. filtrazione della soluzione;
- iv. dosaggio dei singoli ioni.

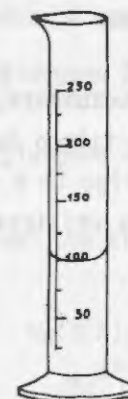
1 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE, PESATA E PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE

Il campione viene finemente macinato in un piccolo mortaio di agata o di porcellana, al fine di omogeneizzarlo e di facilitare la dissoluzione dei sali solubili in acqua.

Si pesano circa 100 mg di campione, facendo uso di una bilancia portatile con sensibilità di ≈ 3 mg.

Il peso così determinato è comprensivo dell'umidità contenuta nel campione, che non può essere essiccato in condizioni controllate se non in laboratorio.

Il campione pesato viene posto in un becker da 250 cc. Si aggiungono 100 cc di acqua distillata o deionizzata, misurati con un cilindro graduato.



La misura del volume è corretta quando il fondo del menisco sfiora la linea dei 100 cc.

2 MISURA DELLA CONDUCTIBILITA'

Ultimate le operazioni di cui al paragrafo precedente, si agita la sospensione con una bacchetta di vetro e, dopo circa 5 minuti, se ne misura la conducibilità con un conduttimetro portatile (v. scheda 2). Si riprende l'agitazione per circa 5 minuti, si lascia riposare per altrettanto tempo e si ripete la misura conduttimetrica. Si continua in tal modo finché 2 successive misure di conducibilità non scartino più di $2-3 \mu\text{S}$ (Micro-Siemens)⁽⁺⁾.

Il valore finale della conducibilità permette di valutare il contenuto di sali solubili presenti; la percentuale di sali solubili riferita al campione iniziale viene calcolata impiegando la seguente formula, ricavata empiricamente:

$$\% \text{ sali solubili} = \frac{6,88}{\text{peso camp. in mg}} \times \mu\text{S}$$

(+) Siemens (S) = unità di misura di conducibilità elettrica;
micro-Siemens (μS) = unità di misura corrispondente a 10^{-6} S.

3 FILTRAZIONE DELLA SOLUZIONE

Dopo aver effettuato la misura della conducibilità, la soluzione viene filtrata mediante un imbuto di vetro e un filtro da quantitativa "a fascia blu".

Si deve ottenere una soluzione limpida, da utilizzarsi per le analisi successive.

4 DOSAGGIO DEI SINGOLI IONI

Il dosaggio dei cationi e degli anioni dei sali solubili, presenti nella soluzione acquosa di una determinata quantità di campione (v. par.1) opportunamente filtrata (v. par.3), può essere eseguito con strumentazioni portatili. Le apparecchiature (kits) descritte nella scheda 3 sono in grado di fornire risultati immediati tramite semplici procedure di analisi. Le operazioni, salvo varianti che vedremo caso per caso, sono le seguenti:

- reazione, secondo condizioni esattamente stabilite, di un determinato volume della soluzione con un volume prefissato di uno o più reattivi;
- misura dell'intensità della colorazione derivante da tale reazione, che è proporzionale alla concentrazione dello ione analizzato, per mezzo di apposite scale colorimetriche.

L'analisi può essere anche eseguita in modo più accurato ricorrendo a metodi spettrofotometrici (v. schede 4 e 5).

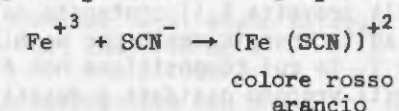
4.1 Cloruri

Tra i vari kits disponibili viene consigliato quello della Merck con scala colorimetrica a scorrimento (v. scheda 3), tarata da 0 a 500 milligrammi per litro (mg/l) o parti per milione (p.p.m.) di ione cloruro. I reattivi specifici contenuti nel kit sono il solfocianuro mercurico ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) e il nitrato ferrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).

La procedura d'analisi è la seguente:

- si aggiungono 2 gocce di solfocianuro mercurico ai 5 cc di soluzione della provetta A, si tappa e si agita;
- si aggiungono 2 gocce di nitrato ferrico, sempre nella provetta A, si tappa e si agita.

Le reazioni che si sviluppano sono:



- Si inserisce nel comparatore la provetta A accanto alla B, che contiene unicamente la soluzione, e si fa scorrere sotto quest'ultima la scala colorimetrica;
- si comparano le colorazioni, traguardando dall'alto le due provette, e quando appaiono simili si legge sulla scala, in corrispondenza della colorazione trovata, il valore della concentrazione dei cloruri.

Nitriti e nitrati in concentrazione superiore rispettivamente a circa 100 e a circa 1000 p.p.m. possono interferire.

Poiché la soluzione di partenza è stata preparata estraendo il campione con 100 cc di acqua, la percentuale di cloruri si può così calcolare:

$$\% \text{ cloruri} = \text{valore conc. cloruri (mg/l)} \times 10 / \text{peso del campione in mg}$$

Data la bassa precisione della misura il % calcolato va espresso con le sole cifre intere.

4.2 Nitrati - Nitriti

Per il dosaggio dei nitrati e dei nitriti si consiglia l'apparecchiatura Hach con scala colorimetrica rotante (v. scheda 3). Nel kit, oltre alle due capsule di reattivi, Nitra-ver V per i nitrati + nitriti

e Nitriver III per i nitriti, vi sono due scale colorimetriche, tarate da 0 a 40 mg/l di azoto per i nitrati, e da 0 a 0,35 mg/l di azoto per i nitriti. Con questa apparecchiatura si dosano prima nitrati + nitriti e successivamente i soli nitriti.

Le operazioni per il dosaggio dei nitrati + nitriti sono le seguenti:

- si versa nelle due provette, fino al segno corrispondente a 5 cc, la soluzione da analizzare;

- si aggiunge nella provetta A il contenuto della capsula di Nitriver V, si tappa e si agita energicamente per un minuto.

Con il Nitriver V, la cui composizione non è precisata dalla ditta fornitrice, i nitriti vengono ossidati e dosati come nitrati.

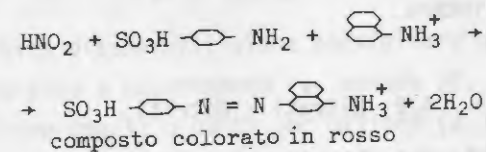
- Si inserisce la provetta A nell'apposito comparatore e, dopo aver atteso un minuto, se ne confronta la colorazione con quella della provetta B, facendo ruotare dietro quest'ultima la scala colorimetrica per i nitrati;

- quando si giudicano simili le colorazioni delle due provette, si legge sulla scala, in corrispondenza della colorazione trovata, il valore della concentrazione.

Per la misura dei soli nitriti si seguono le stesse operazioni descritte sopra, servendosi naturalmente dell'apposita scala colorimetrica e del reattivo specifico per i nitriti (Nitriver III). E' inoltre necessario attendere dieci minuti prima di comparare il colore delle due provette.

Il Nitriver III è costituito da una miscela di acido solfanilico e α -naftilamina che sviluppa, per reazione con i nitriti, una colorazione dal rosa al rosso a seconda della loro concentrazione.

La reazione è la seguente:



Devono essere assenti in soluzione ione ferrico e ione rameico; d'altra parte l'estrazione dei campioni con acqua distillata non porta in soluzione composti metallici, normalmente insolubili in acqua⁽⁺⁾.

Dato che per l'estrazione del campione si sono adoperati 100 cc di acqua, la percentuale dei nitrati e dei nitriti si può così calcolare:

$$\text{valore conc. azoto nitrico} + \text{nitroso} - \text{valore conc. azoto nitroso} = \text{valore conc. azoto nitrico}$$

$$\% \text{ nitrati} = \frac{\text{valore conc. azoto nitrico (mg/l)} \times 44}{\text{peso del camp. in mg}}$$

$$\% \text{ nitriti} = \frac{\text{valore conc. azoto nitroso (mg/l)} \times 33}{\text{peso del camp. in mg}}$$

Il risultato va espresso con una cifra decimale.

4.3 Ione Ammonio

Un kit semplice e pratico è quello della Hach con scala colorimetrica rotante (v. scheda 3), tarata da 0 a 0,3 mg/l, o p.p.m., di azoto ammoniacale.

Le operazioni che consentono il dosaggio dello ione ammonio sono le seguenti:

- si aggiungono nella provetta A, contenente 5 cc di soluzione da analizzare, tre gocce di reattivo di Nessler;

- si chiude la provetta con l'apposito tappo e si agita energicamente;

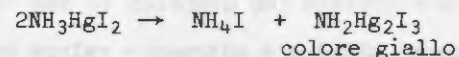
- si attendono dieci minuti;

- si alloggiano le due provette nel comparatore e si confrontano le colorazioni, facendo ruotare la scala colorimetrica dietro di esse;

- quando le due colorazioni appaiono simili, si legge il valore della concentrazione in corrispondenza del settore colorimetrico trovato.

(+) E' bene sottolineare che campioni contenenti residui di soluzioni acide o alcaline dello ione ammonio non possono essere analizzati con i metodi qui riportati, a causa della loro reattività con i componenti del rame e del ferro.

Il reattivo di Nessler è iodomercurato potassico (K_2HgI_4) che, combinandosi con l'ammonio, sviluppa la seguente reazione:



Devono essere assenti in soluzione ione ferroso, ferrico e rameico. Nitriti e nitrati in concentrazioni superiori a ca. 50 p.p.m. possono interferire; mentre calcio, magnesio e sodio interferiscono solo se in concentrazioni superiori a 500 p.p.m.

Se per l'estrazione del campione si sono adoperati 100 cc di acqua, la percentuale dello ione ammonio può essere così calcolata:

$$\% NH_4^+ = \frac{\text{valore conc. azoto ammoniacale (mg/l)} \times 13}{\text{peso del camp. in mg}}$$

Il risultato va espresso con una cifra decimale.

4.4 Solfati

Il metodo adottato per il dosaggio dei solfati si discosta sensibilmente dalle analisi colorimetriche usate per gli altri ioni, in quanto consiste nel misurare la luce assorbita da una fase dispersa in soluzione: misura turbidimetrica (v. scheda 4).

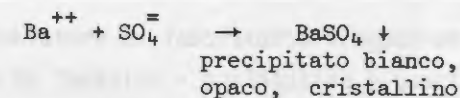
I solfati in soluzione vengono fatti precipitare per mezzo di un reattivo e la sospensione in acqua del precipitato viene stabilizzata. L'assorbimento subito da un fascio di luce monocromatica nell'attraversare la sospensione è proporzionale alla concentrazione dei solfati.

Per la misura si può utilizzare uno spettrofotometro (v. scheda 4), servendosi della scala tarata in valori di concentrazione di ione solfato (da 0 a 150 mg/l).

Il procedimento di analisi consiste nelle seguenti fasi:

- si versa nel contenitore 1, fino al segno corrispondente a 25 cc, una parte della soluzione filtrata;
- si versa nel contenitore 2, fino al segno corrispondente a 25 cc, un'altra parte della soluzione filtrata;
- si inserisce il contenitore 2 nell'alloggiamento dello spettrofotometro e si effettua la prova di "bianco";
- si aggiunge nel contenitore 1 il reattivo (capsula di Sulfaver); si attende 30 secondi, si tappa e si agita energicamente per miscelare polvere e soluzione, quindi si attende 5 minuti;
- si toglie il contenitore 2 e si inserisce nello spettrofotometro il contenitore 1;
- si legge direttamente sulla scala dello strumento il valore della concentrazione dei solfati in mg/l, o in p.p.m.

La reazione di precipitazione è la seguente:



La capsula di Sulfaver contiene un sale di bario che è il reattivo precipitante, un regolatore del pH e uno stabilizzatore della sospensione di solfato di bario.

Se per l'estrazione del campione si sono adoperati 100 cc di acqua, la percentuale di solfati si può così calcolare:

$$\% \text{ solfati} = \frac{\text{valore conc. solfati (mg/l)} \times 10}{\text{peso del camp. in mg}}$$

Il risultato va espresso con una cifra decimale.

(MM-MTL)

CAP. III

ANALISI STRUMENTALI DI LABORATORIO

Le apparecchiature di laboratorio vengono utilizzate per alcuni tipi di misure e di indagini - qualitative e quantitative - che non possono essere eseguite con apparecchiature portatili, come nel caso della determinazione del contenuto d'acqua del campione, oppure per ottenere risultati più accurati.

Per quanto riguarda l'identificazione ed il dosaggio degli ioni dei sali solubili si possono impiegare:

a) metodi spettrofotometrici. Attualmente sono disponibili anche apparecchiature automatiche in grado di eseguire analisi in serie di molti campioni (es.: Autoanalyzer Technicon);

b) metodi per titolazione di ioni (es.: metodo coulombometrico per l'analisi dei cloruri).

I risultati della determinazione dei sali solubili con metodi di laboratorio vengono in genere riferiti al peso secco del campione, se però li si vuole confrontare con quelli ottenuti con metodi portatili

è necessario riferirli al peso del campione umido.

Per una migliore comprensione dei processi di deterioramento, è inoltre importante identificare tutti i differenti tipi di sali presenti nel campione. A tale scopo viene utilizzata l'analisi per diffrazione dei raggi X, che permette il riconoscimento qualitativo e semi-quantitativo dei composti cristallini presenti (le sostanze amorfe e vetrose non vengono rilevate). Va notato che, poichè la diffrazione dei raggi X permette di individuare sali a diverso grado di idratazione, per analisi eseguite con questo metodo il contenuto d'acqua del campione non va assolutamente modificato.

La successione delle analisi da effettuare in laboratorio può essere la seguente:

- a) determinazione del contenuto d'acqua, su una parte del campione;
- b) determinazione dei sali solubili, sul campione secco;
- c) diffrazione X, su un'altra parte del campione. Va tenuto presente che questo tipo di analisi, non alterando le caratteristiche chimiche del campione, ne permette l'eventuale riutilizzazione per successive analisi quantitative.

Nei paragrafi che seguono vengono date indicazioni operative per l'analisi a); circa gli altri metodi, operabili solo da tecnici specializzati, si danno le informazioni essenziali.

1 DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO D'ACQUA

L'eliminazione dell'acqua contenuta nel campione è essenziale nel corso di analisi quantitative eseguite con strumenti di laboratorio. Tale operazione consente infatti una lettura più accurata dei rapporti percentuali tra i sali presenti nel campione e una comparazione più precisa tra i vari campioni.

La misura della percentuale d'acqua è inoltre molto utile per comprendere i meccanismi di deterioramento attraverso la conoscenza del "profilo igrometrico" della muratura (v. DIMOS II, 2).

Per la misura sono necessari questi strumenti:

- una stufa termostatabile
- un essiccatore (recipiente di vetro a chiusura ermetica contenente gel di silice)
- una bilancia con sensibilità di 0,1 mg
- un pesafiltro di vetro.

L'analisi consta di tre fasi e viene convenzionalmente eseguita come segue:

I

- Porre il pesafiltro e relativo coperchio nella stufa regolata a 105°C e lasciarveli per qualche ora;
- estrarli dalla stufa e farli raffreddare nell'essiccatore;
- chiudere rapidamente il pesafiltro, porlo accanto alla bilancia per 10 min. circa affinché possa mettersi in equilibrio con l'umidità ambientale, e pesarlo con la precisione del decimo di mg (P_1).
- Ripetere l'intero ciclo di operazioni fino a costanza di peso: due pesate successive non devono differire più di 0,3 mg.

II

- Inserire il campione (=100 mg) nel pesafiltro, tappare rapidamente e pesare (P_2).

III

- Aprire il pesafiltro contenente il campione, porlo nella stufa regolata a 105°C e lasciarlo essiccare per qualche ora;
- trasferire il pesafiltro aperto nell'essiccatore e lasciarlo raffreddare;
- tappare rapidamente e pesare, ripetendo l'operazione fino a raggiungere un peso costante (P_3): due pesate successive non devono differire tra loro più di 0,3 mg.

Il contenuto percentuale di acqua del campione viene riferito al peso del campione secco, o al peso umido, calcolandolo nel seguente modo:

$$\% \text{ H}_2\text{O (riferita al camp.secco)} = \frac{P_2 - P_3}{P_3 - P_1} \times 100$$

$$\% \text{ H}_2\text{O (riferita al camp.umido)} = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_1} \times 100$$

dove: P_1 = pesafiltro

P_2 = pesafiltro + campione + acqua

P_3 = pesafiltro + campione

Il risultato va espresso con una cifra decimale.

2 GENERALITA' SUI PRINCIPALI METODI DI ANALISI

2.1 Sistema "Autoanalizzatore"

Il sistema utilizza un metodo spettrofotometrico basato sugli stessi principi teorici già accennati a proposito delle analisi con strumenti portatili (v. scheda 4).

Le apparecchiature del tipo Autoanalyzer Technicon (v. scheda 5), dotate di sistema autoanalizzatore, sono in grado di eseguire analisi quantitative a flusso continuo di quaranta campioni, in modo completamente automatico e sequenziale.

La misura della concentrazione viene espressa tramite indicazione grafica registrata che può essere trasformata direttamente in valore numerico.

2.2 Metodo Coulombometrico

Un metodo largamente utilizzato per l'analisi dei cloruri, di tipo non spettrofotometrico, è quello coulombometrico (v. scheda 6).

La misura consiste praticamente in una titolazione dei cloruri, effettuata con passaggio di corrente tra due elettrodi d'argento immersi nella soluzione.

2.3 Diffrazione dei Raggi X

Questo tipo di indagine permette di studiare la struttura delle sostanze cristalline e di individuare i diversi componenti cristallini (fasi cristalline) presenti in una miscela di sostanze solide.

Si definiscono cristalline le sostanze nelle quali gli atomi (o gli ioni) costituenti sono distribuiti nello spazio secondo determinati criteri di simmetria e di ordine. Questa distribuzione ordinata della materia nello spazio individua un "reticolo" cristallino nel quale appunto sono riconoscibili alcuni elementi di simmetria (assi, piani, ecc.), e che possiamo considerare ottenuto dalla ripetizione, nelle tre direzioni di un sistema di coordinate cartesiane, di un'unità fondamentale detta "cella elementare"; in questa cella elementare i costituenti chimici sono nel rapporto stechiometrico corrispondente alla formula chimica della sostanza e sono inoltre presenti tutti gli elementi di simmetria del reticolo cristallino. Tali elementi di simmetria si riflettono, in maniera più o meno facilmente visibile, a livello macroscopico nei cristalli formati dalla sostanza stessa.

Quando la materia non si distribuisce ordinatamente nello spazio, ma in maniera casuale e statisticamente omogenea, si hanno sostanze amorfe o vetrose.

L'analisi per diffrazione dei raggi X (v. scheda 7) richiede una quantità di campione intorno ai 100 mg, ma con opportuni accorgimenti si può scendere anche intorno ai 10 mg.

La minima quantità rilevabile di sostanza cristallina dipende dal suo grado di cristallizzazione: per sostanze ben cristallizzate si rilevano concentrazioni a partire da qualche per cento, per quelle mal cristallizzate si rilevano concentrazioni a partire dal 10% circa.

(MM-MTL)

I metodi di rilevamento degli inquinanti atmosferici sono numerosi e variamente impiegabili nei sistemi di controllo della qualità dell'aria. Tali metodi si dividono in due principali categorie, a seconda che il rilevamento avvenga in maniera continua o discontinua, con tecniche di analisi automatica e non.

Gli inquinanti che vengono presi in considerazione sono essenzialmente:

- i. composti dello zolfo;
- ii. ossidi di azoto;
- iii. materiale particellare.

Tali sostanze si trovano in quantità assai variabili nell'aria atmosferica, per cui le caratteristiche dei sistemi di rilevamento sono spesso differenti in funzione degli scopi da raggiungere.

i. Composti dello zolfo

Idrogeno Solforato. La misura dell'idrogeno solforato contenuto nell'aria trova un ostacolo nel doverlo determinare a livelli di concentrazione estremamente bassi.

La determinazione dell'idrogeno solforato può essere effettuata sfruttando la reattività dell' H_2S per formare sospensioni o, su supporti solidi, macchie di sali solforati, utilizzabili per il rilevamento della sua concentrazione per via fotometrica. Tale tecnica ha visto dapprima l'impiego dello ione argento, poi dello ione mercurio, per quanto il metodo al blu di metilene appare, seppure più complesso, di maggiore affidabilità.

Questi metodi, inizialmente sviluppati per determinazioni non automatiche, sono stati in seguito modificati per consentire tecniche di analisi automatica; i metodi elettrochimici e quelli che, dopo aver realizzato con opportuni mezzi la necessaria specificità, sfruttano il principio del rilevatore a fotometria di fiamma, sono stati invece concepiti per l'analisi automatica continua.

Anidride Solforosa. Per la determinazione dell'anidride solforosa sono stati impiegati molti metodi, manuali od automatici, con i quali è possibile effettuare sia un prelievo esteso a prefissati periodi di tempo, sia una misura istantanea della concentrazione dell'inquinante sul campione considerato.

L'ampia diversificazione delle tecniche di analisi è legata alle caratteristiche della SO_2 : provoca luminescenza quando ne avviene la combustione in atmosfera ricca di idrogeno; origina reazioni ossidative valutabili per via volumetrica, colorimetrica ed elettrochimica; è facilmente ossidata ad acido solforico cui è possibile applicare ogni metodo di titolazione degli acidi forti e degli ioni solfato; con opportuni reattivi può dare origine a prodotti colorati suscettibili di determinazione fotometrica.

Fra i metodi manuali più usati figurano quelli previsti nel rego-

lamento per l'esecuzione della legge 13 Luglio 1966, n.615; fra gli automatici quelli ad emissione di fiamma, i colorimetrici basati sulla reazione di West-Gaeke ed un certo numero di metodi elettrochimici. Sono state anche impiegate alcune tecniche che utilizzano la spettrofotometria diretta in fase gassosa.

Anidride Solforica. La vita della SO_3 gassosa, originata nell'atmosfera dall'anidride solforosa secondo reazioni più o meno rapide, è comunque breve perchè con il vapor d'acqua si trasforma immediatamente in acido solforico, che persiste poi in sospensione allo stato di aerosol.

Per la sua determinazione quasi tutti i metodi esistenti si basano sulla raccolta di tale aerosol in adatti filtri di carta o di vetro, con precipitatori elettrostatici, ecc.; l'analisi chimica generalmente basata su determinazione acidimetrica o dei solfati totali, non può dare un risultato specifico in quanto vi rimane comunque bloccato anche il materiale particellare presente nell'aria.

La sua particolare reattività non permette ancora, al pari di altri inquinanti, di poterne descrivere un metodo specifico, anche se con alcuni metodi non automatici, riferendosi all'analisi della sola SO_3 , si è cercato di eliminare le interferenze più grossolane.

Zolfo Totale. La determinazione dello zolfo totale è generalmente eseguita con analizzatori automatici, in genere utilizzando i rilevatori a fotometria di fiamma.

ii. Ossidi di azoto

Vengono di norma considerati come inquinanti atmosferici i soli NO ed NO_2 , ovvero la loro somma indicata con NO_x .

I metodi per la determinazione degli ossidi di azoto sono basati su reazioni o proprietà specifiche delle due sostanze le quali possono

pertanto essere rilevate selettivamente; analogamente, convertendo per ossidazione o riduzione una specie in quella reattiva, si può giungere alla determinazione degli NO_x . Dei metodi per la determinazione dell' NO_2 , quelli spettrofotometrici in soluzione sono tra i più diffusi; per misure di tipo automatico esistono anche interessanti apparecchiature basate sui metodi elettrochimici o sulla spettrofotometria in fase gassosa. La determinazione di NO è essenzialmente effettuata secondo tecniche automatiche basate su analizzatori a chemiluminescenza, anche se non mancano interessanti apparecchiature funzionanti su altri principi.

Di più scarso impiego risultano invece quei pochi metodi per la determinazione degli NO_x basati su reazioni comuni ad entrambe le specie costituenti.

iii. Materiale particellare

Il materiale particellare aerodisperso ha una composizione chimica molto variabile e consiste di assembramenti multimolecolari costituiti da cristalli salini, goccioline di acido e di liquidi eterogenei, aggregati solidi, cellule viventi, ecc.

Le proprietà dinamiche, ottiche ed elettriche dipendono dalle dimensioni delle particelle: quelle inferiori a 0,1 micron hanno un comportamento simile alle molecole; con diametro maggiore a 1 micron hanno già una sensibile velocità di sedimentazione che diventa notevole solo quando superano i 10 micron.

I metodi di misura delle polveri sospese sono numerosi e basati su principi diversi, con risultati variamente espressi in dipendenza degli scopi per cui si effettua la misura (massa per unità di volume d'aria, numero di particelle per unità di volume, massa per superficie di raccolta per unità di tempo, classificazione delle particelle in funzione delle dimensioni, ecc.).

Le misure possono essere eseguite con "metodi di deposizione" che

rilevano tutti i costituenti, sia solidi che liquidi, depositati su superfici od entro raccoglitori durante un dato periodo di tempo.

La raccolta del particellato può essere anche fatta su un filtro, con successiva determinazione della massa per pesata, tale semplice metodo non si presta però a determinazioni automatiche e continue.

Degli altri metodi due soli sono basati su fenomeni direttamente dipendenti dalla massa del particellato e si prestano al monitoraggio automatico: l'assorbimento di raggi e la variazione di frequenza di un cristallo vibrante.

Ogni altro criterio proposto (riflettanza o trasmissione di macchie di polvere su filtro, metodi nefelometrici, ecc.) risente in modo più o meno determinante delle dimensioni e della composizione del particellato per cui si possono ottenere risultati in termini di massa su volume esclusivamente con l'adozione di fattori di taratura empirici, sulla cui validità esistono notevoli motivi di incertezza.

1. PROCEDURE DI RILEVAMENTO

Lo scopo della misura dell'inquinamento atmosferico nel settore dei beni culturali e ambientali è duplice:

1. correlare la presenza di componenti chimici abnormi in strutture deteriorate di manufatti storico-artistici con eventuali prodotti dell'inquinamento atmosferico, al fine di chiarire i meccanismi di formazione, concentrazione e reazione dei componenti stessi;

2. misurare livello, qualità e quindi "grado di pericolosità" dell'inquinamento, così da poter individuare, in base ai dati ottenuti, gli interventi necessari per ridurre al minimo, quando ciò sia possibile, l'incidenza dell'inquinamento stesso sulle strutture predette.

Le varie misure da operarsi allo scopo devono essere effettuate nell'ambiente a immediato contatto del manufatto, curando la massima ripetibilità delle procedure adottate.

Nel caso di oggetti al chiuso è consigliabile eseguire i rilevamenti, in modo parallelo e sincrono, all'interno e all'esterno degli

ambienti stessi (cioè all'aperto), per le necessarie correlazioni. I prelievi dell'aria devono essere compiuti, salvo casi particolari, almeno ad 1 metro dal suolo, per evitare di misurare massimi non rappresentativi di polverosità.

A causa dei larghi margini di errore dei metodi di prelievo (sino a 10-15%) e soprattutto a causa della forte incidenza che i fattori meteorologici esercitano sull'inquinamento, i rilevamenti dovrebbero essere protratti per almeno 20-30 giorni, con ripetizione degli stessi per il clima italiano, nelle stagioni estate/inverno. Per ogni giorno è bene distinguere un periodo notturno ed uno diurno ovvero anche, in ambienti confinati, un periodo di apertura ed uno di chiusura al pubblico. In casi particolari può essere utile registrare ora per ora, con apparecchiature particolari, la concentrazione nell'aria di un particolare inquinante (per es. SO_2). Tali apparecchiature, per la loro sensibilità e automazione, richiedono una taratura accurata e controlli da parte di personale specializzato.

Per alcune determinazioni sono preferibili apparecchiature semplici e robuste che permettano prelievi automatici a tempi prefissati (normalmente ogni 12 o 24 ore) e siano scomponibili in moduli facilmente trasportabili.

In questo caso le analisi vere e proprie verranno eseguite in laboratorio, ma in un tempo immediatamente successivo, ad evitare alterazioni o inquinamenti dei campioni.

Una metodica recentemente messa a punto presso l'I.C.R. è l'analisi dei cloruri, solfati, nitriti, nitrati, ione ammonio solubili presenti nel particellato eseguita sull'estratto acquoso del particellato stesso, raccolto su filtro.

A questo scopo è stata utilizzata un'apparecchiatura spettrofotometrica automatica (v. Autoanalyzer Technicon, Cap. III), i cui limiti di sensibilità sono: per i cloruri 1 mg/l, per i solfati 1 mg/l, per i nitriti 0,01 mg/l, per i nitrati 0,01 mg/l, per lo ione ammonio 0,01 mg/l.

Per quanto riguarda tuttavia l'analisi sul posto dell'anidride solforosa e dei prodotti gassosi acidi dell'atmosfera, esistono apparecchiature in commercio perfettamente collaudate che permettono di e-

seguire prelievi e analisi sequenziali e programmati. Senza entrare nel merito delle singole apparecchiature, se ne riassumono le caratteristiche essenziali:

- trasportabilità e robustezza; assenza di accessori voluminosi o pericolosi;
- facilità di taratura;
- possibilità di lunga autonomia e di registrazione in continuo dei risultati;
- sensibilità intorno a 1 p.p.b. (10^{-3} p.p.m.) di SO_2 (per SO_2 o per i componenti gassosi acidi espressi come SO_2).

È essenziale adottare strumenti e metodi di analisi "normalizzati", che corrispondano cioè ai criteri esposti nella letteratura specializzata.

I prelievi devono essere corredati dall'indicazione del giorno, ora solare e minuto dell'inizio e della fine, nonché da una serie di indicazioni meteorologiche, necessarie per l'interpretazione dei dati.

Queste sono: temperatura oraria dell'aria; umidità relativa oraria dell'aria; pressione atmosferica nelle 24 ore; vento prevalente nelle 24 ore (e inoltre sua direzione e durata, nonché velocità massima con direzione e ore relative); mm. di pioggia nelle 24 ore; ed ancora: grado di nuvolosità, presenza di brina, pioggia, nebbia, caligine, specificando l'arco di tempo in cui tali fenomeni avvengono (notte-primo mattino, giorno, pomeriggio, sera-notte).

I dati orari della temperatura e dell'umidità relativa dell'aria possono essere rilevati con termoigrometri registratori posti vicino agli apparecchi di prelievo, mentre le altre informazioni possono essere ottenute, nelle principali città, dalle stazioni meteorologiche dell'Aeronautica. I termoigrometri registratori devono essere tarati di volta in volta ed almeno una volta al mese con strumenti più precisi; inoltre, quando devono funzionare all'aperto, vanno collocati in capanne meteorologiche e comunque al riparo dalla pioggia e dall'insolazione diretta.

I rilevamenti dell'inquinamento devono essere corredati da ogni

indicazione che possa essere utile per la comprensione dei risultati, come la segnalazione di fonti occasionali d'inquinamento (per es. cantieri vicini, in un raggio di qualche centinaio di metri, montaggio e smontaggio di ponteggi, pulizia dell'ambiente con modalità che determinino aumenti consistenti della polverosità dell'aria), la registrazione degli orari di afflusso dei visitatori, apertura e chiusura di porte o finestre, ecc.

Dati di precedenti campagne per il rilevamento dell'inquinamento atmosferico possono essere richiesti a istituti e laboratori come l'Istituto Superiore di Sanità, Laboratori provinciali d'Igiene e Profilassi, Istituto d'Igiene, ecc.

Un archivio aggiornato sui rilevamenti dell'inquinamento atmosferico nelle principali città d'Italia esiste presso l'Istituto Superiore di Sanità.

Per quanto riguarda le analisi vere e proprie, conviene, per motivi pratici, scegliere solo le più significative, che sono:

- polverosità dell'aria, espressa in γ/m^3 aria ($1\gamma = 1 \text{ mg}/1000$);
- acidità del particolato atmosferico, espressa come $H_2SO_4\%$ o come $\gamma H_2SO_4/m^3$ aria;
- solfati, cloruri, nitrati, nitriti del particolato, espressi come $SO_4^{=}$, Cl^- , NO_3^- , NO_2^- % ovvero γ/m^3 aria;
- anidride solforosa dell'aria, espressa in $\gamma SO_2/m^3$ aria, o in p.p.m. aria;
- ossidi di zolfo ($SO_2 + SO_3$), espressi come sopra in SO_2 ;
- ossidi di azoto ($NO + NO_2$), espressi come sopra in NO_2 ;
- determinazione dei gas acidi dell'aria, espressi come sopra in SO_2 .

I campionamenti dell'aria da analizzare devono essere eseguiti, come già si è detto, seguendo scrupolosamente le metodologie standard, sia per quanto riguarda le torri di gorgogliamento, sia per quanto riguarda la velocità di aspirazione dell'aria. I volumi dell'aria prelevata, espressi in m^3 , devono essere corretti, con apposite formule, per

riferirli alla t di $25^\circ C$ e alla pressione atmosferica di 1013 millibar.

Ad integrazione delle indagini suddette, potrà essere utile operare prelievi di polvere, oltre che sulla superficie degli oggetti in studio, sul piano di calpestio dell'ambiente e della zona circostante, nonché su superfici vicine e alla stessa quota degli oggetti.

Un'ulteriore indicazione potrà essere fornita dall'analisi di diffrazione X dei componenti cristallini contenuti nelle polveri e nel particolato dell'aria.

Al termine delle analisi, i risultati dovranno costituire un insieme coerente di dati in grado di offrire, in modo sintetico e pratico, insieme ad altri dati chimico-fisici, un'indicazione sul livello di "aggressività" dell'ambiente (interno e/o esterno).

Non essendo stata ancora progettata una definizione del grado di pericolosità di un'aria inquinata per quanto riguarda le opere d'arte, si riporta, a titolo d'esempio, una tabella (tab. 3.1), elaborata dal punto di vista sanitario, che riassume i livelli massimi consentiti dei principali inquinanti dell'aria al di fuori dei perimetri industriali (livelli distinti per concentrazioni medie e di punta). E' bene ricordare che i valori medi della tabella rappresentano già condizioni estremamente dannose per tempi lunghi e per sistemi privi di meccanismi di autoprotezione e rigenerazione, come sono di fatto materiali e strutture costituenti i beni culturali.

Si acclude una seconda tabella (tab. 3.2) con le principali unità di misura e i relativi fattori di conversione.

Nei seguenti paragrafi si daranno le indicazioni essenziali circa i principi teorici e le tecniche applicative che presiedono ai vari sistemi disponibili sul mercato per le analisi dei composti inquinanti.

TABELLA 3.1

Massimi Livelli Consentiti dei Principali Inquinanti dell'Aria

Inquinanti	Concentrazioni di punta 1013 millibar 25°C			Concentrazioni medie 1013 millibar 25°C	
	p.p.m. (mg/m ³)	durata del prelievo minuti	frequenza in 8 ore	p.p.m. (mg/m ³)	durata del prelievo ore
Ossidi di zolfo espressi come SO ₂	0,30 (0,79)	30	1	0,15 (0,39)	24
Cloro (Cl ₂)	0,20 (0,58)	"	"	"	"
Acido cloridrico	0,20 (0,30)	"	"	0,03 (0,05)	24
Composti di fluoro espres- si come fluoro	0,06	"	"	(0,02)	24
Solfuro di idrogeno (idro- geno solforato)	0,07 (0,10)	"	"	0,03 (0,04)	24
Sostanze organiche totali esprese come esano. Deri- vanti da raffinaria	80,00	"	"	40,00	24
Ossidi di azoto (NO ₂)	0,30 (0,56)	"	"	0,10 (0,19)	24
Ossido di carbonio	50,00 (57,24)	"	"	20,00 (22,89)	8
Composti di piombo (Pb)	(0,05)	"	"	(0,01)	8
Polveri inerti sospese	(0,75)	120	"	(0,30)	24
Silice libera cristallina contenuta nelle polveri esprese come SiO ₂	(0,10)	120	"	(0,02)	24

I valori di pressione e di temperatura, riportati nella testata della tabella, si riferiscono alle condizioni di equivalenza fra le concentrazioni esprese come rapporti di volumi (p.p.m.) e come rapporti peso-volume di aria (mg/m³).

Come "concentrazioni medie" degli inquinanti si intendono i valori risultanti dai rispettivi prelevamenti effettuati in modo continuativo ed a portata costante per la durata prescritta, oppure, nei casi in cui il metodo analitico non consenta l'esecuzione di prelevamenti lunghi, la media dei risultati di più determinazioni di durata minore eseguite successivamente nell'arco di tempo prescritto. Come "concentrazioni di punta" si intendono i valori risultanti da prelevamenti effettuati in modo continuativo ed a portata costante per la durata prescritta. Come "frequenza" si intende il numero di volte (stabilite in una per ogni otto ore) in cui le immissioni possono raggiungere i valori massimi indicati.

Sotto la voce "ossidi di zolfo" si intende la somma SO₂ + SO₃ espressa come SO₂.

Sotto la voce "ossidi di azoto" si intende la somma NO + NO₂ espressa come NO₂.

Sotto la voce "polveri inerti sospese" si intende compreso qualunque materiale particolato ad eccezione di quello avente azione tossica specifica.

da: ISGEA, "Codice dell'Ambiente", Giuffrè, Milano 1977.

TABELLA 3.2

Fattori di Conversione

Unità Conosciuta	Unità Cercata					
	p.p.m. vol.	p.p.m. massa	µg/m ³	mg/m ³	µg/l	lb/cu. ft
p.p.m. vol.	1	PM : 28,8	PM : 0,02404	PM : 24,04	PM : 24,04	PM : 385,1 x 10 ⁶
p.p.m. massa	28,8 : PM	1	1,198 x 10 ⁻³	1,198	1,198	7,48 x 10 ⁻⁶
µg/m ³	0,02404 : PM	8,347 x 10 ⁻⁴	1	10 ⁻³	10 ⁻³	6,442 x 10 ⁻⁵
mg/m ³	24,04 : PM	0,8347	1000	1	1	0,06442
µg/litro	24,04 : PM	0,8347	1000	1	1	0,06442
Pound/cubic foot	385,1 x 10 ⁶ : PM	133,7 x 10 ³	1,602 x 10 ¹⁰	1,602 x 10 ⁷	1,602 x 10 ⁷	1

PM = massa molecolare

da: J.P. D  trie, "La Pollution Atmosph  rique", Dunod, Paris 1968.

2 APPUNTI SUI SISTEMI D'ANALISI

2.1 Sostanze Gassose

I metodi di rilevamento delle concentrazioni inquinanti gassose si basano su diversi principi, essenzialmente riconducibili a criteri fotometrici, elettrochimici, gascromatografici, spettrofotometrici, per titolazione, potenziometrici, a chemiluminescenza, ecc.

Tali metodi sono spesso sia di tipo manuale che automatico, e presentano in genere diversi vantaggi e svantaggi, sia per la sensibilità che per l'adattamento a situazioni specifiche.

2.1.1 Metodi Fotometrici. Tali metodi si basano sul principio secondo il quale la reazione con opportune sostanze di un gas presente nell'aria atmosferica produce sospensioni in un mezzo fluido o macchie su superfici solide, utilizzabili per una determinazione fotometrica; infatti la trasmissione dell'energia luminosa attraverso il materiale considerato risulta inversamente proporzionale alla concentrazione del gas in esame.

Le apparecchiature, automatiche e non automatiche, impiegate per tali misurazioni si riferiscono alla valutazione dell'acido solfidrico, dell'anidride solforosa e degli ossidi di azoto.

In particolare per l'acido solfidrico si possono utilizzare i seguenti metodi, basati su diversi reagenti:

- all'acetato di piombo (anche automatico)
- al blu di metilene (anche automatico)
- al cloruro di mercurio
- al blu di molibdeno
- al solfuro di argento
- al nitroprussiato.

Sono molto diffusi, anche per le possibilità di analisi automatica, i sistemi fotometrici all'acetato di piombo e al blu di metilene, con i quali si può giungere a limiti di rilevabilità rispettivamente di 0,05-0,02 p.p.m. e 0,002 p.p.m.

Sono stati anche proposti metodi a fluorescenza, secondo i quali, per la misura del composto prodotto dalla reazione con H_2S , è adottata la tecnica fluorimetrica; è possibile in tal modo giungere ad una sensibilità di 0,005 p.p.m.

Altre tecniche, applicate in fase gassosa, sono in grado di rilevare anche i solfuri organici che, sebbene con diversi coefficienti, assorbono alla medesima lunghezza d'onda; con tali metodi, che sfruttano misure spettroscopiche all'I.R., si può giungere a determinare livelli di concentrazione non troppo bassi (10 p.p.m.).

In merito alla determinazione dell'anidride solforosa vengono impiegati metodi fotometrici assai diversi, tra i quali possiamo ricordare in particolare le seguenti tecniche di analisi non automatica:

- alla fussina-formaldeide
- al tetracloromercurato di sodio (West and Gaeke)
- all'acido fosforico (Stratmann)
- al blu di metil-timolo (M.T.B.)
- al bario cloroanilato
- agli ioni ferrici
- al sodio nitroprussiato.

Tra i sistemi automatici è disponibile una vasta serie di analizzatori spettrofotometrici. Tali analizzatori funzionano sulla base di principi differenti, riassumibili come segue.

Gli strumenti operanti per spettrofotometria in soluzione correlano direttamente la concentrazione della SO_2 presente nel campione di aria con l'assorbanza ottica di adatte soluzioni reagenti. La formazione del composto colorato può avvenire in modo diverso, ma la reazione attualmente più sfruttata è quella tra acido idrossimetilsolfonico e p-rosanilina, secondo il metodo di West-Gaeke.

È possibile reperire strumenti che utilizzano la tecnica dispersiva e, in particolare, la non dispersiva dalla regione dell'I.R. a quella dell'U.V.

C'è da osservare che gli spettrofotometri basati sull'utilizzo

de l'assorbimento del gas su soluzione diluita di alcoli, dove i nitri ti che si formano vengono poi determinati con una reazione colorimetri ca degli azocomposti.

Tra le apparecchiature di analisi automatica per NO_2 ricordiamo:

- analizzatori fotometrici in soluzione
- analizzatori spettrofotometrici a derivata seconda
- analizzatori a spettrometria di correlazione.

Esistono numerosi tipi di analizzatori fotometrici in soluzione, per i quali è importante una giusta scelta dei reagenti, a seconda che siano a funzionamento sequenziale o continuo.

In merito al monossido di azoto (NO), essendo un gas con caratte ristiche chimiche abbastanza inerti, non è possibile ricorrere ai meto di di analisi tradizionali per via umida e si preferisce, dopo averlo ossidato, determinarlo con i metodi colorimetrici specifici del biossi do di azoto.

Dato che l' NO_2 è però sempre presente nell'aria atmosferica, per evitarne l'interferenza si può ricorrere: ad un sistema di analisi in serie (assorbimento e misura di NO_2 , ossidazione e misura assoluta di NO come NO_2), oppure ad un sistema in parallelo (il dato relativo al NO viene eseguito per differenza delle misure assolute separate di NO_2 e NO_x , intendendo questi ultimi come somma del monossido e del biossido).

Le tecniche studiate per l'ossidazione di NO in NO_2 hanno propo sto reagenti in fase liquida, solida e gassosa. I primi sono in gene re usati per i metodi non automatici, dato che le analisi strumentali devono poter produrre una risposta veloce; gli ossidanti solidi e gas sosi hanno invece questo requisito ma risentono dell'umidità, al di fuori di un certo campo specifico.

Gli ostacoli a tali metodi di rilevamento derivano dall'incomple ta ossidazione di NO , dall'assorbimento contemporaneo di NO_2 , dalla for mazione di nitriti per reazione tra NO e NO_2 e da quella di nitrati per l'ossidazione dell' NO_2 .

della sola legge di Lambert-Beer non si prestano facilmente alla misura degli inquinanti atmosferici quando le loro concentrazioni sono tali da comportare variazioni, nell'intensità luminosa al fotomoltiplicato re, confrontabili con il rumore di fondo dello strumento stesso.

Nella spettrofotometria a derivata seconda invece, la sensibilità è notevolmente aumentata perchè viene a dipendere dalla velocità con cui cambia il coefficiente di assorbimento della sostanza in esame, al variare della lunghezza d'onda.

Poichè questi strumenti non misurano direttamente una intensità luminosa ma piuttosto la sua variazione intorno ad una lunghezza d'on da prestabilita, viene eliminato in partenza ogni disturbo derivante da variazioni di intensità luminosa della sorgente, da fenomeni di dif frazione legati allo "scattering" da polveri e, in genere, da tutti quei fenomeni non rigidamente dipendenti dalla lunghezza d'onda, in un piccolo intervallo di essa.

Il limite di rilevabilità può raggiungere valori di 0,01 p.p.m.

Altri tipi di analizzatori spettrofotometrici esistenti sono quel li a fluorescenza U.V., a bioluminescenza, a nuclei di condensazione, a maschera di correlazione, a rilevatore con fotometria di fiamma, a ionizzazione. Gli analizzatori con rilevatore a fotometria di fiamma sono particolarmente adatti alla misura dei diversi composti solforati, tra i quali l' SO_2 , adottando la separazione dei composti solforati me diante l'impiego di colonne cromatografiche.

I metodi fotometrici utilizzati per la determinazione delle con centrazioni del biossido d'azoto sono basati sul metodo di Saltzman e su quello di Jacobs-Hochheiser.

Il primo metodo è stato oggetto di numerosi studi che, a comincia re dallo stesso Saltzman, portarono a formulare diverse varianti, per lo più impiegate nell'analisi strumentale, aventi lo scopo di ridurre le interferenze, di migliorare le reazioni e ridurre il costo dei rea genti.

Anche il metodo di Jacobs-Hochheiser è molto diffuso; esso preve

Per analisi di tipo automatico vengono impiegati analizzatori fotometrici in soluzione che, per quanto detto precedentemente, possono misurare anche NO_2 e quindi gli NO_x per mezzo di un convertitore; tali rilevamenti possono essere effettuati anche con gli analizzatori spettrofotometrici a derivata seconda, i quali in particolare misurano anche NH_3 .

I metodi fotometrici impiegati per l'analisi non automatica degli ossidi di azoto possono essere ricondotti ai seguenti tipi:

- tubi indicatori
- all'acido fenoldisolfonico
- al 2,6 - xilenolo
- alla p-nitroanilina ed azulene
- con reattivo di Nessler.

Le tecniche di analisi automatica sono in genere effettuate con gli apparecchi già descritti per la misura dell' NO_2 , nei quali un sistema di ossidazione dell' NO ed NO_2 in ingresso li converte in analizzatori di NO_x .

2.1.2 Metodi Elettrochimici. Il metodo elettrochimico per l'analisi non automatica dell'idrogeno solforato fu inizialmente realizzato con tecniche potenziometriche tradizionali; la comparsa degli elettrodi a membrana specifici per lo ione solfuro ha permesso di eliminare quasi totalmente il problema delle interferenze, determinando ad esempio amperometricamente i solfuri.

Gli analizzatori elettrochimici automatici sono numerosi e basati su principi diversi; tra essi si possono citare quelli:

- a colla di concentrazione
- con elettrodo a membrana
- amperometrici e coulombometrici
- a trasduttore
- conduttimetrici.

Il rilevamento non automatico dell'anidride solforosa avviene at

traverso metodi elettrochimici essenzialmente basati sulla ossidazione con H_2O_2 e determinazione conduttimetrica diretta, ovvero mediante il sistema polarografico.

In merito alle tecniche di analisi automatica emergono i seguenti analizzatori:

- a titolazione acido-base
- potenziometrici
- conduttimetrici
- amperometrici e coulombometrici
- con trasduttore.

Gli analizzatori a titolazione forniscono più propriamente la misura dell'acidità forte presente nell'aria, ma hanno qualche problema di interferenze; ciò non si riscontra negli analizzatori potenziometrici perché impiegano, come rivelatori, gli elettrodi specifici per ioni.

Con apparecchi conduttimetrici si misura la conducibilità della soluzione assorbente, contenente acqua ossigenata, nella quale la SO_2 si scioglie e viene ossidata ad H_2SO_4 .

La coulombometria è un metodo di analisi comune a molti inquinanti atmosferici e, in generale, si basa sulla misura della quantità di elettroni necessaria ad ossidare o ridurre una certa sostanza; si tende a non più mantenere la distinzione tra metodi coulombometrici e amperometrici, e ad usare quest'ultimo termine perché, in definitiva, lo strumento esegue in entrambi i casi una misura di corrente.

Gli analizzatori a trasduttore elettrochimico si basano sull'impiego di un sistema amperometrico di misura in seguito alla ossidazione di SO_2 su un elettrodo sensibile, evitando la normale tecnica per via umida. Il rilevamento dello zolfo totale con analizzatori elettrochimici si basa sulla misura di una somma di potenze (quali H_2S , SO_2 e mercaptani), o altrimenti formando una somma di tutti i composti come SO_2 .

Gli analizzatori elettrochimici messi a punto per la determinazione degli ossidi di azoto (NO , NO_2 ed NO_x) sono numerosi ma presenta

no l'inconveniente di risentire dell'interferenza delle sostanze ossidanti o riducenti presenti nell'aria; per aumentare la specificità si ricorre quindi all'impiego di filtri.

Vengono impiegate, per misure automatiche, le tecniche coulombometriche e amperometriche, e quelle a membrana polarografica.

2.1.3 Metodi Gascromatografici. L'utilizzazione di questi metodi di separazione per il rilevamento dei composti reattivi dello zolfo ha presentato qualche difficoltà a causa della tenacia con cui (in parti colare H_2S e SO_2) vengono adsorbiti sulle fasi stazionarie e sulle pareti delle colonne gascromatografiche.

Tale tecnica viene impiegata nella determinazione dell'acido solfidrico e dell'anidride solforosa, associata ai rilevatori a fotometria di fiamma.

Sempre con la limitazione dovuta alla sensibilità non molto alta, il metodo gascromatografico è stato applicato anche alla misura degli ossidi di azoto.

2.1.4 Metodi per Titolazione. Tali metodi vengono impiegati per una determinazione non automatica dell'anidride solforosa, secondo le seguenti tecniche:

- ossidazione con H_2O_2 e titolazione acido-base
- titolazione con individuazione del punto finale per via fotometrica
- titolazione e individuazione del punto finale per via elettrochimica
- dosaggio in presenza di ammoniaca.

2.1.5 Metodi di Determinazione dell'Aerosol di H_2SO_4 . Per il rilevamento dell'anidride solforica esistono tecniche non automatiche che misurano in pratica l'aerosol di H_2SO_4 , con o senza precedente separazione di altre sostanze.

2.1.6 Metodi di Chemiluminescenza. L'impiego di tale tecnica, specifi-

ca per il rilevamento dell'ossido di azoto, utilizza prevalentemente la misura dell'emissione della luce che si produce nella reazione tra l'ossido e l'ozono; è evidente l'adattabilità di tale metodo alla misura degli ossidi di azoto ed alla possibilità di risalire, per differenza, anche alla concentrazione del biossido presente nel campione.

2.2 Materiale Particellare

I metodi di rilevamento delle polveri risultano differenti sia come tecniche, che come principi di funzionamento.

Diamo di seguito un cenno ai sistemi non automatici ed automatici impiegati in tali misure.

2.2.1 Metodi con Campionamento e Misura Separati. I metodi di campionamento sono spesso riferiti a periodi di tempo di 24 ore e si basano sull'aspirazione dell'aria attraverso un filtro in fibra di vetro (metodi a grande volume), oppure attraverso una membrana o un filtro di carta (metodi a basso volume).

I due metodi presentano diversità di comportamento rispetto alle particelle sedimentabili per cui possono portare a risultati tra loro non concordanti.

La successiva misura della massa raccolta può essere eseguita in maniera gravimetrica, dopo opportuni condizionamenti, oppure per riflettanza della luce.

2.2.2 Metodi a Riflettanza o Trasmittanza di Luce. Con questa tecnica l'aria è campionata a basso volume, attraverso un nastro di carta sulla quale forma una macchia su cui incide un raggio luminoso, che fornisce la possibilità di eseguire una misura ottica.

Vi sono limitazioni dovute alla taratura dato che, in funzione del tipo di materiale raccolto, il colore della macchia può essere molto diverso anche a parità di massa.

2.2.3 Metodi a Trasferimento di Carica Elettrica. L'aria viene introdotta in strumenti particolari (tubi di eccitazione) nei quali, a causa della frizione reciproca e contro le pareti, le particelle di polvere si caricano elettrostaticamente; la carica viene raccolta dal circuito analitico dove è amplificata e misurata.

2.2.4 Metodi per Diffrazione della Luce. Il campione d'aria viene attraversato da un fascio di luce e la concentrazione delle polveri si misura con un fotomoltiplicatore, secondo l'attenuazione o la diffrazione del fascio luminoso.

2.2.5 Metodi a Radiazioni Beta. In questo tipo di apparecchi, il cui campionamento a basso volume viene effettuato attraverso un filtro di carta o in fibra di vetro, la massa delle particelle raccolte viene sottoposta ad un fascio di radiazioni provenienti da una sorgente di raggi beta; la radiazione viene misurata con un contatore di tipo Geiger Mueller.

2.2.6 Metodi a Cristallo di Quarzo Vibrante. Tali tecniche prevedono la precipitazione elettrostatica delle particelle di polvere sulla superficie di un cristallo di quarzo piezoelettrico, oscillante alla sua frequenza di risonanza; tale frequenza varia in funzione della massa precipitata sulla piastrina.

2.2.7 Metodo a Nuclei di Condensazione. Questa tecnica di analisi, già citata nel campo degli analizzatori dell' SO_2 , viene applicata anche per la misura del materiale particellare.

Le apparecchiature sono costituite da un convertitore e da un rilevatore dei nuclei; si ottengono nebbie la cui trasmittanza è proporzionale al numero dei nuclei di condensazione presenti.

(AL-MM)

Nota Bibliografica

1. Un testo di informazione generale sul problema è:
- G.Elias, F.Siniscalco, "L'Inquinamento dell'Aria, Sorgenti, Effetti e Difese", PEG, Milano, 1972.
2. Due testi generali che descrivono i componenti della polluzione atmosferica, i relativi meccanismi di azione e formazione, nonché l'incidenza dei fattori meteorologici sul fenomeno dell'inquinamento, sono:
- C.E.Junge, "Air Chemistry and Radioactivity", Academic Press, New York, 1963.
- A.C.Stern, "Air Pollution", 3 voll., Academic Press, New York, 1968.
3. Un testo di tabelle e di analisi, assai interessante per la massa di risultati che espone e mette a confronto, è:
- R.G.Bond, C.P.Straub, "Handbook of Environmental Control", vol.I "Air Pollution", CRC Press, Cleveland, 1974.
4. Una normativa per il prelievo e l'analisi degli inquinanti atmosferici è riportata in:
- ISGEA, "Codice dell'Ambiente", 2 voll., Giuffrè, Milano, 1977.
In particolare alcuni riferimenti nel testo sono:

- determinazione del particolato o della polverosità dell'aria	pp. 3691-3697
- determinazione dell'anidride solforosa	" 3697-3701
- determinazione degli ossidi di zolfo	" 3701-3705
- determinazione degli ossidi di azoto	" 3722-3729
- determinazione dell'acido cloridrico	" 3709-3712
5. Uno studio sull'analisi degli inquinanti atmosferici, in riferimento al processo di deterioramento dei monumenti veneziani (in particolare sono messe a confronto analisi stagionali di SO_2 , particolato, acidità del particolato, cloruri e solfati del particolato) e sulle metodiche applicate è riportato in:
- V.Fassina, "Serie di Misure Temporali di Materiale Particellare di SO_2 in Venezia", in Inquinamento, 4, 4, 1977.
Il metodo analitico per la determinazione dell'acidità del parti-

cellato è riportato in dettaglio in:

- B.T.Commins, "Determination of Particulate Acid in Town Air", in The Analyst, 88, pp. 364-367, 1963.

6. Un testo di informazione generale sui problemi dell'inquinamento atmosferico riferiti al deterioramento delle opere d'arte è:

- F.Guidobaldi, "Inquinanti Atmosferici e Possibili Effetti sui Materiali Artistici e Archeologici", in Quaderno CNR n°26, Roma, 1974.

APPENDICE

SCHEMA DI RELAZIONE SUI RISULTATI DELLE ANALISI DEI PRODOTTI DI DETERIORAMENTO

AVVERTENZE

Al termine di ogni indagine è opportuno che il Laboratorio che ha effettuato le analisi rediga una relazione e la documenti, se occorre, con grafici e/o fotografie.

La relazione deve contenere tutte le informazioni in possesso del Laboratorio; queste si possono riunire in: dati di identificazione, dati relativi all'indagine, documentazione.

La relazione deve essere datata e contraddistinta da un numero progressivo, corrispondente a quello del registro delle relazioni; su tale registro dovranno anche essere annotati i dati di identificazione e il motivo della richiesta.

I dati di identificazione riguardano, oltre al Laboratorio responsabile delle indagini, l'Ente che l'ha richiesta, il manufatto in esame e il luogo di provenienza.

I dati relativi all'indagine, a loro volta, vengono suddivisi in tre parti. Nella prima, d'introduzione alle analisi, viene descritto il motivo della richiesta e indicato lo scopo delle indagini; nella seconda parte, che si riferisce all'esecuzione delle analisi, se ne descrivono i tipi e le metodologie di applicazione, nonché i prelievi per esse utilizzati. La terza parte, di conclusione, prevede l'esposizione, la disamina e il commento dei risultati.

La documentazione, comprendente grafici (mappe dei punti di prelievo, diffrattogrammi, ecc.) e/o fotografie del manufatto, e le tabelle su cui sono riportate le descrizioni dei prelievi e i risultati delle analisi, deve essere allegata alla relazione affinché i dati possano essere agevolmente consultati e confrontati tra loro e con il testo.

Ogni allegato, infine, deve riportare l'intestazione del Laboratorio, il numero della relazione e la data.

SCHEMA DI RELAZIONE

Relazione n° _____ data _____

INTESTAZIONE DEL LABORATORIO

Data prelievi _____

Esecutore _____

Data analisi _____

Esecutore _____

Richiedente

Indicare tutti i dati per l'identificazione dell'Ente che ha richiesto l'indagine.

Manufatto

Tipo _____

Data _____

Titolo _____

Autore/attribuzione _____

Provenienza

Indicare il luogo dove si trova o dal quale proviene il manufatto in esame.

Comune _____

Provincia _____

Edificio _____

Ambiente _____

Orientamento del manufatto (se solidale a strutture architettoniche)

Motivazione dell'Indagine

Indicare quali sono i motivi che hanno determinato la richiesta (alterazioni dello strato pittorico e/o dell'intonaco; danni alle strutture; ecc.); specificare l'entità e l'aspetto del deterioramento (efflorescenze; sollevamenti; distacchi; ecc.).

Fare riferimento alle eventuali indagini già eseguite (termoigrometriche; sul contenuto d'acqua delle murature; sui materiali costitutivi dell'intonaco e dello strato pittorico; biologiche; sull'inquinamento atmosferico) e ad eventuali relazioni di precedenti interventi.

Scopo dell'Indagine

Indicare quali sono le informazioni che si richiedono alle analisi, ad esempio: presenza di determinati sali solubili in relazione alla definizione dello stato di conservazione o all'influenza che essi hanno in alcuni processi di deterioramento.

Prelievi

Ogni prelievo, eseguito dopo aver elaborato un programma sistematico, deve essere accuratamente identificato e descritto, come nel seguente esempio:

TABELLA n° ____

Prelievi

n°	P(cm)	Q(m)	n° all.	descrizione	altri dati
----	-------	------	---------	-------------	------------

dove:

- n° = numero progressivo del prelievo;
 P = profondità alla quale si esegue il prelievo, espressa in centimetri;
 Q = quota, ovvero altezza dal piano di calpestio, alla quale viene fatto il prelievo, espressa in metri;

n° all. = riferimento al n° della fotografia o del grafico allegati, su cui è riportato il numero del prelievo nel punto esatto dove è stato effettuato;

descrizione = indicazioni sulla costituzione del prelievo (efflorescenza; pellicola pittorica; intonaco; ecc.); con l'aggiunta di tutti gli elementi che servono a caratterizzare meglio la zona (restaurata; con sollevamenti; lacunosa; ecc.);

altri dati = tutte le informazioni riguardanti il prelievo (sua precedente utilizzazione per altre analisi, ecc.).

Tipi di Analisi

Indicare quali sono le analisi effettuate (qualitative e/o quantitative) e quale di volta in volta la metodologia adottata.

Descrivere per ogni analisi lo strumento usato e le modalità di preparazione del campione.

Risultato delle Analisi

I risultati di ciascun prelievo vanno riportati su apposite tabelle, distinte per tipo di analisi.

Esempio:

TABELLA n° ____

Analisi Quantitative (%)

n°prel.	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁼	CO ₃ ⁼	altri ioni	altri dati ⁽¹⁾
1	0,5	1,3	-	0,1	3,5	-		
2	ecc.							

(1) Qualora sia stata eseguita l'analisi del contenuto d'acqua è opportuno riportarne il risultato, espresso in %.

Nelle tabelle relative ai risultati dell'analisi qualitativa e dell'analisi per diffrazione dei raggi X, la presenza di uno ione o di una fase cristallina viene indicata da segni +, il cui numero è proporzionale alla loro abbondanza. Cfr. i seguenti esempi.

TABELLA n° ____
Analisi Qualitativa

n° prel.	Solfati (SO ₄ ²⁻)	Nitriti (NO ₂ ⁻)	Nitrati (NO ₃ ⁻)	Cloruri (Cl ⁻)	Carbonati (CO ₃ ²⁻)	Altri ioni
1	++	-	+	+	+	
2	+++	+	+	+	+	
3	ecc.					

TABELLA n° ____
Analisi per Diffrazione dei Raggi X

n° prel.	calcite	gesso	feldspati	ecc.	n° all. ⁽¹⁾
2	+++	++	+		
5	++	-	+		
6	ecc.				

dove:

- = assenza dello ione o della fase cristallina;
- + = concentrazione ai limiti della sensibilità del metodo;
- ++ = presenza;
- +++ = presenza in quantità notevoli;
- +++ = presenza come componente principale.

(1) A scopo esemplificativo è opportuno allegare i diffrattogrammi particolarmente significativi.

N.B. In taluni casi, specie quando si tratti di dare conto di situa-

zioni complesse, può essere utile riunire in un'unica tabella sinottica i risultati delle varie analisi per ciascun campione o per gruppi di campioni omogenei.

Discussione dei Risultati

Riportare e commentare tutte le osservazioni che si desumono dalle informazioni acquisite, come ad esempio:

- eventuale relazione tra la quota o la profondità del prelievo e il contenuto dei vari ioni o dei sali solubili totali;
- eventuale presenza di punti di concentrazione anomala di particolari ioni;
- indicazioni o ipotesi sull'origine dei vari sali analizzati.

Conclusioni

Confrontare le conclusioni dedotte dalle analisi chimiche, con quelle fornite dalle altre analisi (fisiche; biologiche; dell'inquinamento atmosferico; ecc.), in modo da ottenere un quadro complessivo e completo dello stato del manufatto e delle cause del suo deterioramento. Valutare le conseguenze che possono derivare da tali conclusioni. Indicare eventuali ulteriori analisi da effettuare, precisandone lo scopo e le modalità.

Dare delle direttive su come operare per ridurre o annullare alcune cause (chiusura di porte e/o finestre; controllo delle fonti di calore e/o di luce; eliminazione di infiltrazioni d'acqua; ecc.).

Documentazione

Consisterà degli allegati a cui si è fatto più sopra riferimento, nonché di ogni altro dato o documento grafico ritenuto utile per una migliore informazione sul problema trattato.

(EA)

NOTE

SCHEMATA RELAZIONE

Il piano è un'attività che si svolge in un'area definita, con un obiettivo preciso, e che si svolge in un'area definita, con un obiettivo preciso, e che si svolge in un'area definita, con un obiettivo preciso.

Discussione dei Risultati
L'obiettivo è stato raggiunto, e i risultati sono stati positivi. L'obiettivo è stato raggiunto, e i risultati sono stati positivi. L'obiettivo è stato raggiunto, e i risultati sono stati positivi.

Conclusioni
L'obiettivo è stato raggiunto, e i risultati sono stati positivi. L'obiettivo è stato raggiunto, e i risultati sono stati positivi. L'obiettivo è stato raggiunto, e i risultati sono stati positivi.

© Istituto Centrale per il Restauro - 1979
Comas Grafica s.r.l.
00149 Roma - Via E. Pallini, 9
Ristampa 3ª