



Consiglio Nazionale delle Ricerche

Istituto di Geoscienze e Georisorse – IGG

SEDE

Istituto di Chimica dei Composti Organometallici – ICCOM

Unità Organizzativa di Supporto di Pisa

Area Ricerca CNR di Pisa - via G. Moruzzi, 1 - 56124 Pisa

Campionamento ed analisi di Hg in fluidi geotermici con metodo Giggenbach modificato

METODO IGG-ICCOM/CNR-1

(M1)

**Autori: Alessandro Lenzi^{1,3}, Antonio Caprai¹, Alessandro D’Ulivo²,
Massimo Onor², Marco Mascherpa², Marco Paci³, Alessandro Bettini³**

¹C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via Giuseppe Moruzzi, 1-56124 Pisa (I)

²C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, S.S. di Pisa - Via Giuseppe Moruzzi, 1 - 56124 Pisa (I)

³Enel Green Power, Via Andrea Pisano, 120 - 56122 Pisa (I)

Metodo: IGG-ICCOM/CNR-1 (M1)
Revisione: 0
Edizione: 01.01.2017

Sommario

1.	SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE.....	4
2.	DOCUMENTI DI RIFERIMENTO.....	4
3.	DEFINIZIONI	5
4.	PRINCIPIO DEL METODO.....	6
4.1	APPLICABILITÀ DEL METODO	6
5.	APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO E PREREQUISITI	7
5.1	CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO	7
5.2	REQUISITI GENERALI	7
5.3	SONDA DI PRELIEVO	8
5.4	FIALE PER IL PRELIEVO	9
5.5	CONNESSIONI	10
5.6	FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE	10
5.7	MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO.....	10
6.	REAGENTI.....	11
6.1	GENERALITÀ.....	11
6.2	REAGENTI IMPIEGATI.....	11
6.3	PROCEDURA PER LA PREPAZIONE DELLE SOLUZIONI DI CATTURA.	12
6.3.1	GENERALITÀ'	12
6.3.2	PREPARAZIONE DELLE FIALE DI ASSORBIMENTO	13
7.	PROCEDURA DI CAMPIONAMENTO	13
7.1	CAMPIONAMENTI DA BOCCAPOZZO E DA TUBAZIONI IN PRESSIONE	13
7.1.1	SPURGO E REGIMAZIONE	14
7.1.2	PRELIEVO	14
7.2	CAMPIONAMENTI DA APERTURE NEL TERRENO, DA SORGENTI DI EMISSIONE AREALE, POLLE	15
7.2.1	SPURGO E REGIMAZIONE	15
7.2.2	PRELIEVO	15
7.3	PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA.....	15
7.4	REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	16
7.5	PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI.....	16
7.5.1	Determinazione con CV-AAS	16
7.5.2.	Determinazione diretta con DMA-80 [16].....	16
7.6	ANALISI	17

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

8.	ESPRESSIONE DEI RISULTATI.....	17
8.1	CALCOLO DELLA MASSA REATTIVI E FLUIDI CAMPIONATO.....	17
8.2	CONTENUTO MERCURIO TOTALE.....	17
9.	CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI.....	18
9.1	limite di rivelabilità o limite di rilevazione	18
9.2	Range analitico	19
9.3	Intervallo di confidenza e incertezza di tipo A	19
9.4	Stima dell'accuratezza del metodo in assenza di campioni di riferimento con il metodi del confronto tra metodi e analisi statistica ANOVA (test di Fisher [15])	20
9.5	ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE	22
10.	RAPPORTO DI PROVA	25
	APPENDICE A: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO	26

Campionamento ed analisi di Hg in fluidi geotermici con metodo Giggenbach modificato

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente documento specifica un metodo manuale per la determinazione della concentrazione in massa di mercurio presente in fluidi endogeni. Il procedimento costituisce un'estensione del Metodo Giggenbach [1] per il campionamento e l'analisi di fluidi di origine vulcanica e/o geotermica [2].

Il metodo è stato validato nell'intervallo di concentrazione totale di mercurio da 0.02 a 0.1 mg/kg in fluidi geotermici e può essere applicato per:

- Prelievo di fluidi trasportati in un collettore vapore o dalla testa-pozzo di pozzi geotermici
- Prelievo da sorgenti a pressione ambiente o leggera sovrappressione
- Effluenti gassosi provenienti da altre fonti

Il metodo è alternativo al procedimento di condensazione/separazione che si riconduce al metodo Ellis e Mahon [3] permettendo di eliminare le apparecchiature in acciaio che quest'ultimo richiede riducendo al minimo il rischio di adsorbimento di mercurio nei materiali utilizzati per il prelievo [4]

2. DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

Il presente metodo fa riferimento a disposizioni, articoli scientifici e metodiche contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi sono citati nei punti appropriati del testo e vengono di seguito elencati. Per quanto riguarda i riferimenti datati, successive modifiche o revisioni apportate a dette pubblicazioni valgono unicamente se introdotte nel presente metodo come aggiornamento o revisione. Per i riferimenti non datati vale l'ultima edizione della pubblicazione alla quale si fa riferimento (compresi gli aggiornamenti).

- [1] *A Simple Method for the Collection and Analysis of Volcanic Gas Samples*, Giggenbach, Bulletin Volcanologique, March 1975, Volume 39, Issue 1, pp 132-145
- [2] *Volcanic and Geothermal Gases and Low-enthalpy Natural Manifestations Methods of Sampling and Analysis by Gas Chromatography*, Caprai A., Journal of Applied Sciences 5 (1): 85-92, 2005
- [3] *Chemistry and Geothermal Systems (Energy science and engineering)*, Feb 1978, by A.J. Ellis and W.A.J. Mahon
- [4] *Gas-phase adsorption losses of elemental mercury in cold-vapor atomic absorption spectrometry*, R. Scott Daniels, Donald C. Wigfield, Analytica Chimica Acta, Volume 248, Issue 2, 1 August 1991, Pages 575-577
- [5] EPA 7470A:1990 "Mercury in liquid waste (manual cold-vapor technique)"

- [6] EPA. 1998. "Method 7473 (SW-846): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry," Revision 0
- [7] ASTM D-6722-11, Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis
- [8] ASTM D-7623-10 (2015), Standard Test Method for Total Mercury in Crude Oil Using Combustion-Gold Amalgamation and Cold Vapor Atomic Absorption Method
- [9] ASTM D1066-11, "Standard Practice for Sampling Steam"
- [10] EPA 6010C:2007 "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry"
- [11] EPA 29: "Determination of metals emissions from stationary sources"
- [12] EN 1483 "Water quality – Determination of mercury"
- [13] JCGM 100:2008 "Evaluation of Measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)
- [14] Student, 'The Probable Error of a Mean', Biometrika, Vol. 6, No. 1 (Mar., 1908), pp. 1-25
- [15] R. A. Fisher, M. A., 'Application of Student's distribution', Metron, 5: 90-104 (1925)
- [16] D'Ulivo Rapporto Tecnico prot. 3638 del 18/12/2014 "Determinazione del mercurio totale in N. 15 campioni liquidi provenienti dal campionamento su centrale geotermica", C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, S.S. di Pisa - Via Giuseppe Moruzzi, 1 - 56124 Pisa (I)
Caprai e D'Ulivo rapporto tecnico prot. 2572 del 05/11/2016 "Messa a punto di trappole chimiche per il campionamento e la determinazione del mercurio nel vapore geotermico, C.N.R. – Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse, C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, S.S. di Pisa - Via Giuseppe Moruzzi, 1 - 56124 Pisa (I)
- [17] Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, Version 2.3.3, 2014-02-24, <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>

3. DEFINIZIONI

Ai fini del presente metodo, si applicano le definizioni seguenti:

Analita: elemento o specie chimica di cui è misurata la quantità o concentrazione

Mercurio: mercurio elementare e mercurio nelle specie chimiche che lo contengono.

Mercurio totale: somma delle concentrazioni o delle quantità di mercurio nell'effluente gassoso, indipendentemente dallo stato fisico (solido, liquido, gassoso) o forma di aggregazione in cui si presenta il composto (disciolto in gocce, adsorbito su solido o liquido etc.) e dalla specie chimica che lo contiene (mercurio elementare e mercurio nelle specie chimiche che lo contengono).

Boccapozzo: la bocca pozzo rappresenta l'interfaccia impiantistica di un pozzo minerario con la superficie. Essa in genere è costituita da una "master valve" (valvola principale per la chiusura del pozzo) e da una serie di valvole di laminazione per la regolazione della portata.

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

Campionamento rappresentativo: campionamento a portata costante per il quale sono create delle condizioni chimico fisiche al prelievo che non alterano la composizione del campione o che consentono comunque l'assorbimento dell'analita e dei suoi composti nel sistema di fissaggio.

Assorbitore: dispositivo in cui l'analita (nel caso specifico il mercurio totale) è trasferito e stabilizzato in una soluzione di assorbimento.

Rubinetto Rotaflo® o screwcock: rubinetto a due vie con valvola a spillo a tenuta conica composto di due sezioni che convergono al rubinetto: tubo di ingresso (angelo) e tubo di ricezione gas.

4. PRINCIPIO DEL METODO

Il fluido proveniente da un collettore vapore, da una bocca pozzo in pressione o da emettitori areali o concentrati è portato a pressione ambiente o prelevato a pressione ambiente e trasferito in una fiala sotto vuoto. Come assorbitore è impiegata una ampolla di vetro del volume approssimativo di 250 ml dotata di rubinetto del tipo ROTAFLO® le cui dimensioni di dettaglio sono specificate al paragrafo 5.4. Nella ampolla è posta la soluzione di fissaggio in matrice di NaOH 4M come descritto al paragrafo 6.3.

Una volta terminato il campionamento, la soluzione di fissaggio può essere conservata all'interno delle fiale di prelievo senza ulteriori trattamenti ed analizzata successivamente in laboratorio. Nel caso sia necessario un trasferimento della soluzione di prelievo questa può essere raccolta in idonei contenitori di conservazione e sottoposta alle successive analisi. In entrambi i casi il periodo di conservazione totale non deve superare le due settimane.

Le soluzioni di fissaggio ottenute sono analizzate in laboratorio mediante due tecniche analitiche indipendenti. Nel caso del presente metodo sono state utilizzate:

- (i) Spettrofotometria di assorbimento atomico accoppiato alla tecnica di generazione di vapori freddi di mercurio, secondo metodo EPA 7470 (1990) [5]
- (ii) Metodo CNR con analisi diretta del campione mediante strumento DMA-80 (Milestone) conforme ai metodi standard US EPA 7473 [6], ai metodi ASTM D-6722-11 [7] e ASTM D-7623-10 [8].

I dati di campionamento e analisi sono combinati, e i risultati espressi in nanogrammi di mercurio totale per grammo di fluido (ng/g) o, in modo equivalente, in mg/kg.

NOTA: Altri metodi sono consentiti previa dimostrata equivalenza con i metodi suddetti per superamenti di un test di FISHER [15] (test t di Student) a due medie.

4.1 APPLICABILITÀ DEL METODO

Il procedimento è valido per il campionamento del fluido emesso da fonti di emissione costante o con basse fluttuazioni di concentrazione. Le tipologie di fonti sono essenzialmente di due tipi:

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

- a. Condotte in pressione o bocca pozzo per il trasporto di fluidi endogeni
- b. Sorgenti di emanazione puntuali dal terreno e sorgenti gassose in polle d'acqua,

Nel caso in cui sia presente fluido in pressione questo viene prelevato tramite una linea di depressurizzazione come quella riportata in Fig. 1a. Sulla linea è posto uno stacco a 'T' munito di rubinetto che consente la connessione degli assorbitori al punto di erogazione del fluido ed il campionamento a pressione atmosferica (fig. 1b).

La presenza di NaOH in soluzione di fissaggio consente il trasferimento quantitativo dei gas acidi presenti nella frazione non condensabile del fluido endogeno consentendo il prelievo di volumi significativi di questo dell'ordine di 3-5 litri a c.n (273,15 K e 101,325 kPa).

La soluzione di fissaggio è costituita da NaOH 4 M contenente ipoclorito di sodio 0,3 M. La soluzione permette di ossidare e fissare il mercurio nelle varie forme in cui l'elemento può essere presente. Il metodo consente anche l'utilizzo di reagenti alternativi come KMnO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Il metodo è stato testato e validato oltre che per le soluzioni precedenti anche per soluzioni di ipoclorito 0,1 e 0,2 M.

NOTA: per elevate concentrazioni di H_2S è raccomandabile, al fine di garantire una misura affidabile, l'uso della soluzione 0,3 M di NaOCl.

5. APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO E PREREQUISITI

5.1 CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO

Il presente metodo, data la tipologia di prelievo del campione, di tipo discontinuo, non può essere applicato in casi in cui sia richiesto un prelievo isocinetico. L'eventuale presenza di particolato dovrà essere eliminata con un filtro in testa alla linea di prelievo o essere desunta dai risultati delle analisi utilizzando specifici marcatori chimici del particolato. Il metodo si applica al prelievo di vapore in pressione in condotte, da bocca-pozzo o da gas da emanazioni puntiformi dal suolo.

5.2 REQUISITI GENERALI

L'apparecchiatura di campionamento consiste di:

- Una sonda per il prelievo del fluido ad alta pressione e la sua depressurizzazione: **sonda di tipo A** (fig. 1a)
- Una sonda di prelievo per fluido a pressione ambiente: **sonda di tipo B** (fig.2)
- Una serie di fiale contenenti la soluzione di fissaggio, poste sotto vuoto per il prelievo del fluido (fig.3).
- Un sistema di raffreddamento a bagno acqua/ghiaccio con cui raffreddare gli assorbitori.

I materiali delle apparecchiature costituenti il sistema di campionamento dovranno essere quelli riportati al paragrafo 5.7.

5.3 SONDA DI PRELIEVO

Le sonde di prelievo sono essenzialmente di due tipi a seconda del fatto che il prelievo sia effettuato da punti di prelievo in pressione (**sonda di tipo A**) o pressione ambiente (**sonda di tipo B**)

La sonda di tipo A (fig. 1a) costituisce una linea di depressurizzazione e prelievo composta da due spezzoni di tubo in PTFE del diametro interno di 20 mm. Il tubo è rafforzato con una maglia esterna di acciaio INOX per il contenimento delle dilatazioni dovute alle elevate temperature e alla pressione. I due spezzoni sono uniti a un raccordo a tre vie di tipo 'T' in acciaio INOX (figura 1b) munito di valvola di scarico sul ramo centrale, collegata ad un tubo in acciaio INOX di tipo olivato per il raccordo alla tubazione in silicone durante il prelievo. La parte terminale della sonda di prelievo scarica all'atmosfera tramite un silenziatore. La sonda è connessa alla tubazione di trasporto vapore tramite un raccordo munito di attacco rapido. Brevemente la descrizione dei materiali:

Diametro del tubo interno e materiale TUBI MASCHIO/MASCHIO ½" (1,27 cm) FILETTATI GAS CONICO (ANIMA PTFE 13 mm RIVESTITA IN ACCIAIO INOX)

Diametri dei raccordi e filettatura RACCORDO A T INOX FEMMINA ½" (1,27 cm) FILETTATA GAS CONICO P 50 BAR

Diametri della valvola e filettatura VALVOLA A SFERA INOX FEMMINA ½" (1,27 cm) FILETTATA GAS CONICO P 50 BAR + NIPPLO ACCIAIO INOX MASCHIO/MASCHIO FILETTATO GAS CONICO

Tipo di raccordo olivato PRESA OLIVATA DN14 INOX MASCHIO ½" (1,27 cm) FILETTATO GAS CONICO

Tipo di raccordo ad innesto rapido ATTACCO RAPIDO INOX (TIPO VR) FEMMINA 1" (DOTATA DI APPOSITA GUARNIZIONE) / FEMMINA ½" (1,27 cm) FILETTATA GAS CONICO

Il silenziatore (diametro esterno 2" = 5,08 cm) è dotato di attacco rapido maschio 1" (2,54 cm) da collegare alla parte finale del tubo (scarico) su cui è montato un attacco rapido femmina.

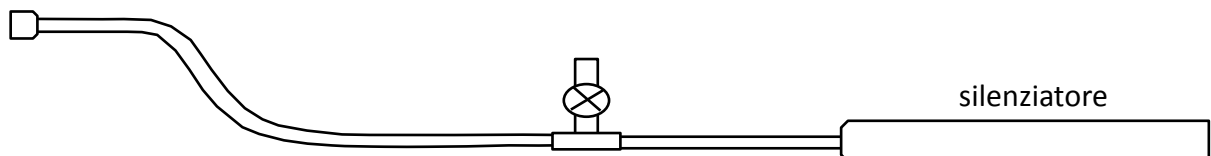


Figura 1a: sonda di prelievo munita di raccordo a T: sonda di tipo A

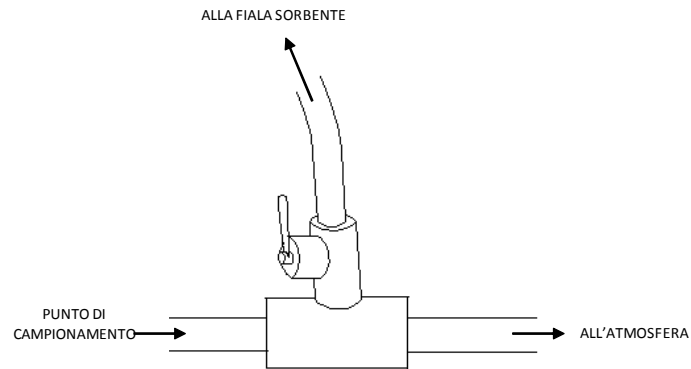


Figura 1b: raccordo a T

La sonda di tipo B (fig.2) è costituita da un tubo in quarzo di sufficiente lunghezza da poter essere introdotto nel terreno. Il quarzo è necessario sia per assicurare la tenuta alle alte temperature sia per minimizzare eventuali effetti di assorbimento.

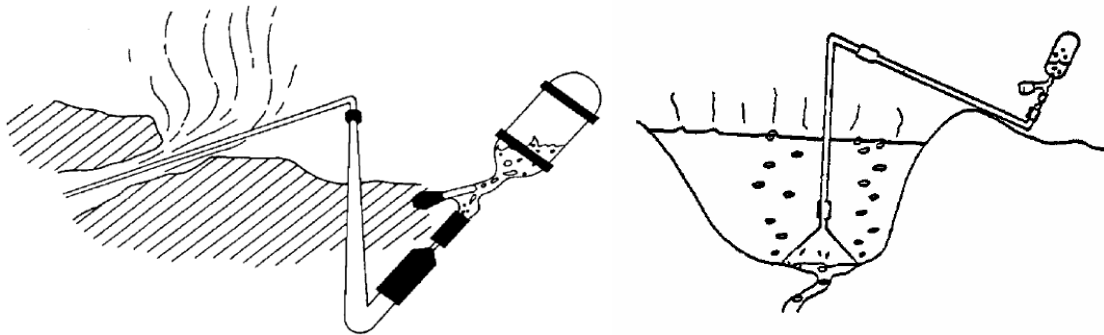


Figure 2: disposizione per il prelievo da bocca nel terreno o polla d'acqua/fango: sonda di tipo B

5.4 FIALE PER IL PRELIEVO

Le fiale sono del tipo 'GIGGENBACH' da 100-250 ml di volume munite di valvola a spillo di tipo ROTAFLO® (figura 3)

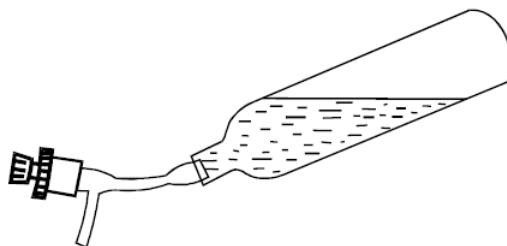


Figura 3: schema tipico di una fiala di prelievo 'GIGGENBACH'

5.5 CONNESSIONI

La fiala è collegata alla sonda di prelievo, sia essa di tipo A o di tipo B, tramite un raccordo in PTFE di diametro interno 10 mm. Le connessioni sono costituite da spezzoni di tubo in silicone. Le connessioni in silicone che collegano la fiala alla sonda di prelievo devono essere brevi e la superficie a contatto con il fluido deve essere inferiore a 2 cm². Le suddette connessioni in silicone devono essere sostituite a valle di ciascun campionamento per evitare assorbimenti e successivi rilasci di mercurio campionato.

Allo scopo di assicurare la tenuta del raccordo in silicone sul tubo in PTFE è necessario serrare la connessione con ' fascette stringi-cavo ' in plastica. Indicazioni per la scelta dei materiali per le connessioni tra le diverse parti dell'apparecchiatura di campionamento sono fornite al paragrafo 5.7 e devono essere utilizzate per le parti a contatto con l'effluente gassoso contenente mercurio.

NOTA: la riduzione al minimo tecnicamente possibile della superficie di contatto con il silicone è necessaria a causa della sua comprovata affinità per il mercurio [4]

5.6 FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE

Il materiale dei flaconi di conservazione per le soluzioni di assorbimento è indicato in 5.7. I flaconi di conservazione per la soluzione di permanganato (ove sia utilizzata questa come soluzione di fissaggio) devono essere oscurati e conservati al riparo dalla luce per evitare la maggiore formazione di MnO₂.

5.7 MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con l'effluente gassoso contenente il mercurio, o con liquidi contenenti mercurio, devono essere costituite dai materiali riportati in Tabella 1.

Tabella 1 – Materiali per l'apparecchiatura di campionamento.

Parte della apparecchiatura	Materiale	Note
Sonda di campionamento di tipo A	PTFE	
Sonda di campionamento di tipo B	QUARZO	

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

Assorbitore fiala GIGGENBACH	Vetro borosilicato	
Raccordi di connessione	Silicone (con una superficie interna esposta totale < 2 cm ²)	
Tubi di connessione tra sonda di prelievo di tipo A e fiala GIGGENBACH	PTFE	
Flaconi di conservazione provvisti di tappo	Polietilene a bassa densità (LDPE) Polietilene ad alta densità (HDPE)	

6. REAGENTI

6.1 GENERALITÀ

Utilizzare esclusivamente reagenti di grado analitico riconosciuto e acqua distillata o deionizzata (Resistività >18,2 MΩ/cm), tutti a basso contenuto di mercurio.

AVVERTENZA: Utilizzare i reagenti in conformità ai regolamenti appropriati sulla salute e la sicurezza.

6.2 REAGENTI IMPIEGATI

Utilizzare i reagenti per le soluzioni di fissaggio e per la pre-pulizia dell'apparecchiatura di campionamento riportati di seguito:

- NaOH: pellets ad elevate purezza (es. Fluka, ACS)
- Soluzione 10% NaOCl ad elevate purezza (es. Fluka, puriss. p.a.)
- Potassio permanganato a basso contenuto di Hg (max 0.000005 %)
- (NH₄)₂S₂O₈ ad elevata purezza (es. Carlo Erba, ACS, per analisi)
- Cloruro di idrossilammonio (HONH₃Cl), 12% m/v ad elevata purezza
- Acqua deionizzata (Resistività >18,2 MΩ/cm)

In ogni caso, scelte alternative prevederanno l'utilizzo di reagenti ad alto grado di purezza per analisi al minimo contenuto di mercurio tra quelli disponibili. In qualsiasi caso dovranno essere verificati i contenuti di mercurio nei bianchi dei reattivi (vedi par. 6.3.1)

6.3 PROCEDURA PER LA PREPAZIONE DELLE SOLUZIONI DI CATTURA.

6.3.1 GENERALITA'

Le soluzioni di assorbimento sono costituite da:

Soluzione 0.3M di ipoclorito di sodio in 4M NaOH:

Preparata da 180 ml di soluzione al 10% NaClO (Fluka Analytical, d=1.25 g/mL) a cui sono aggiunti 160 g di NaOH (Fluka, puriss. p.a., pellets) portando a volume di 1 litro con acqua deionizzata(*). Possono essere utilizzate anche concentrazioni 0,1 e 0,2 M di NaClO.

In alternativa possono essere utilizzate le seguenti soluzioni di cattura:

Soluzione 0.3M di persolfato ammonico in 4M NaOH:

Preparata da 68.4 g di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Carlo Erba, ACS per analisi) a cui sono aggiunti 160 g di NaOH (Fluka, purissimo per analisi, pellets) portando a volume di 1 litro con acqua deionizzata(*).

Soluzione 0.2M di permanganato di potassio in 4M NaOH:

Preparata da 31,6 g di KMnO_4 (a basso contenuto di mercurio Hg <0.000005) a cui sono aggiunti 160 g di NaOH (Fluka, purissimo per analisi, pellets) portando a volume di 1 litro con acqua deionizzata(*).

NOTA: (*) = Resistività >18,2 M Ω /cm)

Le soluzioni di fissaggio sono ottenute per lenta aggiunta di 160 g NaOH in pellets a circa 600 ml di acqua. Successivamente, dopo raffreddamento, sono aggiunti 60 ml, oppure 120 ml, oppure 180 ml di soluzione al 10% di reattivo ossidante NaOCl, per la preparazione rispettivamente delle soluzioni 0,1, 0,2 o 0,3 M NaOCl. Successivamente le soluzioni sono portate a volume di 1 litro. Per l'utilizzo degli ossidanti alternativi $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 si faccia riferimento a quanto sopra riportato.

Il tempo massimo di conservazione della soluzione di assorbimento prima del campionamento è una settimana.

Concentrazione di mercurio nei bianchi delle soluzioni di cattura

Per una verifica della purezza dei reattivi le concentrazioni di Hg sono state misurate direttamente con strumentazione Milestone DMA-80. E' opportuno che le concentrazioni nei bianchi non si discostino per più del 30% dalle seguenti concentrazioni:

Reattivo in soluzione 4M di NaOH	Hg misurato nelle soluzioni di cattura (§) ($\mu\text{g/L}$)
-------------------------------------	--

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

0.3M NaClO	< 0,1
0.3M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	< 0,1
0.2M KMnO ₄	< 0,1

(§) Misura diretta dei bianchi con DMA80, vedi Nota 2, par. 7.5.2

AVVERTENZA: le soluzioni dovranno essere conservate al buio ed in flaconi muniti di tappo che permetta lo sfiato dei gas prodotti nella decomposizione delle soluzioni stesse (ossigeno).

6.3.2 PREPARAZIONE DELLE FIALE DI ASSORBIMENTO

Le fiale, opportunamente lavate preliminarmente al fine di eliminare tracce di mercurio secondo quanto riportato in APPENDICE A, sono pesate sotto vuoto e registrato il peso P_0 (il contributo al peso dovuto dell'aria è eliminato pesando sotto vuoto). Le fiale sotto vuoto sono connesse ad un tubo di Tygon® ad uso medico tramite raccordo in silicone alla presa olivata. Il vuoto nelle fiale è utilizzato per aspirare le soluzioni di fissaggio. Tramite il rubinetto ROTAFLO® sono aspirati circa 80 ml di soluzione di fissaggio (1/3 del volume della fiala). Immediatamente dopo il caricamento della fiala questa viene nuovamente messa sotto vuoto per favorire l'allontanamento dei gas disciolti nella soluzione di fissaggio. Il vuoto che viene raggiunto è di circa 20 mbar dovuto alla tensione di vapore della soluzione di fissaggio. Successivamente la fiala è nuovamente pesata e registrato il peso di fiala + soluzione di fissaggio: P_1 .

La fiala così preparata è conservata al riparo dalla luce sino al momento del campionamento. Onde evitare perdite di vuoto e decomposizioni delle soluzioni di fissaggio, le fiale devono essere utilizzate entro le 72 ore successive.

7. PROCEDURA DI CAMPIONAMENTO

Nei paragrafi seguenti sono descritte le operazioni da condurre preliminarmente e durante il campionamento nei due casi, rispettivamente, di prelievo da apparecchiature in pressione o da emettitori a pressione ambiente.

7.1 CAMPIONAMENTI DA BOCCAPOZZO E DA TUBAZIONI IN PRESSIONE

I campionamenti descritti in questo capitolo si effettuano alla bocca-pozzo di pozzi produttivi, in corrispondenza delle attrezzature poste a valle della valvola di intercettazione e manovra e sulle tubazioni di adduzione vapore, separatori acqua/vapore (parte vapore) o similari.

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

Il campionamento si esegue spillando il fluido in pressione da valvole poste su prese di prelievo normate ASTM 1066 [9], munite di rubinetti o flange. Prima di ogni operazione aprire completamente le valvole sulla tubazione onde condizionare il punto di prelievo liberandolo da eventuali depositi. Per ottenere ciò è necessario spurgare il vapore alla massima portata consentita per almeno 5 minuti. Al termine di questa prima fase di condizionamento chiudere le valvole sulla tubazione di prelievo.

Per facilitare il prelievo è consigliabile porre in serie alla valvola un connettore ad attacco rapido.

7.1.1 SPURGO E REGIMAZIONE

Prima di procedere al prelievo connettere la sonda di tipo A (tubo di teflon armato a tre vie) alla tubazione. Aprire nuovamente e completamente la valvola vapore e lasciare fluire il vapore nella sonda per almeno 15 minuti in modo da consentirne il riscaldamento e l'auto-pulizia.

Terminato l'intervallo di tempo di stabilizzazione, la valvola di prelievo dello stacco a 'T' è aperta completamente e flussata con vapore per almeno 10 minuti.

Laminare leggermente il flusso con il secondo rubinetto posto sul raccordo a 'T' per adeguarlo alle necessità del prelievo.

7.1.2 PRELIEVO

A termine delle operazioni di spurgo e regimazione la fiala di prelievo è collegata allo stacco tenendo il rubinetto ROTAFLO® in basso rispetto al corpo valvola in modo che il gas entri nella fiala (figura 3) attraversando la fase liquida di fissaggio. Il prelievo avviene aprendo il rubinetto ROTAFLO®, flussando ad una portata che eviti un riscaldamento eccessivo della fiala. L'eccessivo riscaldamento provoca un rallentamento della reazione, esotermica, fra i componenti CO₂ e H₂S con l'idrossido di sodio. E' consigliabile condurre un prelievo che permette di vedere gorgogliare circa 5 bolle di fluido al secondo. Procedere al prelievo fino a visibile diminuzione del flusso di gas all'interno dell'ampolla. Durante il prelievo la fiala dovrà essere raffreddata con stracci imbevuti di acque fredde (disponibilità di un contenitore contenente acqua e ghiaccio).

Sulle tubazioni dei vapordotti è auspicabile la presenza di prese di campionamento secondo lo standard della norma ASTM D1066 [9]. Nel presente manuale si fa quindi riferimento ad esse. La procedura è applicabile al campionamento da boccapozzo e da tubazioni con pressioni da qualche bar fino a circa 100 bar

7.2 CAMPIONAMENTI DA APERTURE NEL TERRENO, DA SORGENTI DI EMISSIONE AREALE, POLLE

Il campionamento prevede l'individuazione di un punto sul terreno o a livello della polla, nel quale possa essere inserito un imbuto rovesciato, per la regimazione del gas, o una sonda in quarzo nel caso di prelievo da fumarole o sorgenti ad alta temperatura. Prima di procedere al prelievo inserire la sonda (imbuto o sonda in quarzo) e lasciare defluire il gas per 15 minuti in modo da consentire il riscaldamento e l'auto-pulizia della sonda.

7.2.1 SPURGO E REGIMAZIONE

Laminare leggermente il flusso con un rubinetto, nel caso sia presente un forte flusso di gas e adeguarlo alle necessità del prelievo.

7.2.2 PRELIEVO

A termine delle operazioni di spurgo e regimazione la fiala di prelievo è collegata allo stacco tenendo il rubinetto ROTAFLO® in basso rispetto al corpo valvola in modo che il gas (figura 3) attraversi la fase liquida di fissaggio. Il prelievo avviene aprendo il rubinetto ROTAFLO®, flussando ad una portata che non permetta un riscaldamento troppo elevato della fiala. E' consigliabile adottare un flusso di campionamento che permetta di vedere gorgogliare circa 5 bolle di fluido al secondo. Procedere al prelievo fino a visibile diminuzione del flusso di gas all'interno dell'ampolla. Durante il prelievo la fiala dovrà essere raffreddata con stracci imbevuti di acque fredda (disponibilità di un contenitore contenente acque e ghiaccio). Il campionamento procede esattamente come al paragrafo precedente, ponendo particolare attenzione ad evitare eventuali richiami di aria e/o liquidi (nel caso di polle).

7.3 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA

Tutte le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con il mercurio devono essere pulite prima del campionamento seguendo il protocollo di appendice A.

Le seguenti parti devono essere pulite:

- Sonda (tubo interno);
- Tubi di connessione;
- Assorbitori;
- Contenitori di conservazione dei reagenti di cui al capitolo 6.

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

La procedura di lavaggio è applicata a tutte le apparecchiature utilizzate.

Per verificare la qualità della procedura di lavaggio è necessario conservare le soluzioni di lavaggio e verificare periodicamente il contenuto di mercurio residuo.

Si consiglia di preparare le soluzioni di lavaggio all'inizio di ogni campagna sperimentale.

La qualità dei reagenti utilizzati deve essere conforme a quanto riportato al paragrafo 6.2.

7.4 REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni prelevati vengono mantenuti in ambiente al riparo dalla luce ed analizzati in tempi brevi, generalmente entro due settimane dal campionamento. Il tubo di prelievo delle fiale, da cui poi verrà spillato il campione per l'analisi, sarà accuratamente lavato con acqua deionizzata (Resistività >18,2 M Ω /cm) e isolato dall'atmosfera con una guaina protettiva.

7.5 PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI

Le analisi dovranno essere eseguite dopo le operazioni di pesatura degli assorbitori nelle stesse condizioni delle pesate effettuate dopo la fase di riempimento. Per gli assorbitori di tipo Giggenbach rimuovere la guaina protettiva sul tubo di prelievo (vedi 7.4)

7.5.1 Determinazione con CV-AAS

Nel caso di utilizzo di soluzioni di fissaggio KMnO₄/NaOH prima della determinazione con CV-AAS, il permanganato in eccesso presente è ridotto con cloruro di idrossilammonio (soluzione al 12% m/v), aggiungendone alcuni millilitri (1 ml alla volta) fino a completa decolorazione delle soluzione di assorbimento e dissoluzione del precipitato di MnO₂

7.5.2. Determinazione diretta con DMA-80 [16]

Prima di prelevare il campione dall'assorbitore (vedi 7.4.) si procede al lavaggio accurato del tubo di campionamento con acqua deionizzata (Resistività >18,2 M Ω /cm) e si spillano alcuni ml di soluzione di cattura, per l'*avvinamento* del tubo, che verranno scartati. Si procede quindi a prelevare la soluzione di cattura che verrà raccolta in matraccio esente da contaminazioni di mercurio per le successive analisi. Si usano tipicamente volumi di campione di 0.1-0.2 ml e una cella in quarzo per minimizzare il valore dei bianchi di Hg. E' stato verificato che NaOH interferisce con la determinazione diretta del Hg. Nel caso in cui il prelievo abbia rispettato le prescrizioni di cui ai punti 7.1.2 e 7.2.2 nessun pretrattamento è necessario per l'analisi diretta con DMA-80.

NOTA 1: Per la valutazione della concentrazione del mercurio nei bianchi (soluzioni di cattura formate da NaOH + Ossidante) è necessario acidificare con HCl prima dell'analisi per neutralizzare NaOH che interferisce

NOTA 2: Le pendenze delle curve di calibrazione delle soluzioni di cattura (NaOH + Ossidante, di cui al paragrafo 6.3.1) dopo acidificazione sono confrontabili con quella ottenuta da una soluzione standard di mercurio in acqua. Questo indica che gli ossidanti usati non interferiscono nella determinazione del Hg.

7.6 ANALISI

Le soluzioni trattate secondo il paragrafo 7.5, potranno essere analizzate in conformità alle seguenti metodiche:

- EN 1483 "Water quality – Determination of mercury" [12]
- EPA 7470A:1990 "Mercury in liquid waste (manual cold-vapour technique)" [5]
- EPA 6010C:2007 "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry" [10]
- EPA 29: "Determination of metals emissions from stationary sources" [11]

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

8.1 CALCOLO DELLA MASSA REATTIVI E FLUIDI CAMPIONATO

La quantità di reattivo caricata in fiala è calcolata dalla differenza del peso della fiala contenente le soluzioni di fissaggio (P_1) rispetto al peso a vuoto della fiala (P_0):

$$m_{reattivi} = P_1 - P_0$$

La quantità di fluido campionato è calcolata dalla differenza di peso della fiala a fine campionamento rispetto alla fiala con reattivi:

$$m_{fluido} = P_2 - P_1$$

8.2 CONTENUTO MERCURIO TOTALE

$$[Hg]_{nel\ fluido} = [Hg]_{analisi} \times \frac{P_2 - P_0}{P_2 - P_1}$$

dove:

$[Hg]_{nel\ fluido}$ = concentrazione di Hg misurata nel fluido; Media di tre campionamenti replicati (ng/g);

$[Hg]_{analisi}$ = concentrazione di mercurio determinata nella soluzione di fissaggio (ng/g);

P_0 = peso iniziale fiala sotto vuoto (g);

P_1 = peso fiala con reattivi sotto vuoto (g);

P_2 = peso fiala a fine campionamento (reattivi + fluido campionato) (g);

9. CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI

Per la validazione del presente metodo sono stati eseguiti dei test statistici in collaborazione tra CNR e Enel Green Power. Tali test di inter-calibrazione hanno permesso di individuare i valori di riferimento per la quantificazione di:

- Limite di rilevabilità (LOD o DL);
- Range analitico
- Incertezza di ripetibilità o incertezza di tipo A (JCGM 100:2008 "Evaluation of Measurement data – Guide to the expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [13]), denominata nel presente metodo Intervallo di confidenza al 95% (IC95%)
- Stima della accuratezza tramite confronto tra metodi indipendenti e validazione con test di Fisher [15] (ANOVA)

Le caratteristiche prestazionali del metodo sono state condotte in assenza di campioni di riferimento a causa della tipologia di campione utilizzato, costituito da fluido endogeno ad alta temperatura e pressione o derivante da emanazioni dal terreno. La possibilità di testare campioni prelevati con metodiche diverse ed analizzati con tecniche analitiche diverse ha comunque permesso il confronto tra test condotti sullo stesso campione di fluido.

9.1 limite di rivelabilità o limite di rilevazione

Il limite di rilevabilità (LOD) è stato stimato dal limite strumentale assoluto (LOD analitico, 1 pg Hg nel caso di determinazione con DMA 80 "tri-cells") e riportato alle quantità di fluido endogeno normalmente prelevate, considerando una diluizione arbitraria del 50% dovuta alla soluzione di cattura. Utilizzando 0.1 ml di soluzione di cattura il valore del LOD così calcolato è risultato di 0.02 µg/kg. Valori inferiori del LOD possono essere raggiunti aumentando il volume di soluzione analizzato. Il valore di LOD analitico, calcolato secondo la definizione IUPAC [17] è riportato in riferimento [16].

9.2 Range analitico

E' stato adottato un criterio conservativo assegnando, come limite inferiore del range, il detection limit (LOD) di paragrafo 8.2.1 e, come valore superiore, quello dei campioni a più elevata concentrazione, analizzati durante le campagne sperimentali di messa a punto del metodo. Il range analitico è risultato compreso tra 0.02 a 0.1 mg/kg per analisi di 0.1 mL delle soluzioni di cattura con DMA80 "tri-cells"

9.3 Intervallo di confidenza e incertezza di tipo A

L'intervallo di confidenza è definito come l'ampiezza dell'intervallo delle possibili misure nell'intorno della media osservata che corrisponde ad una predefinita probabilità di presentarsi (solitamente la percentuale richiesta è del 95%. Si parla di copertura 95% ma possono essere considerati anche intervalli diversi come 64%, 90% etc.). Nel presente metodo l'incertezza è calcolata come incertezza di ripetibilità (incertezza di tipo A secondo JCGM 100:2008 "Evaluation of Measurement data – Guide to the expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [13]) e la funzione di distribuzione della media è assunta seguire una funzione di distribuzione del tipo Student [14].

Nel caso specifico sono stati condotti prelievi da collettori in pressione presso due centrali geotermoelettriche utilizzando fiale di prelievo tipo Giggenbach con tre diverse soluzioni di fissaggio in NaOH ed un metodo utilizzato da EGP/CNR che prevede il prelievo con fiale da 1 L preventivamente poste sotto vuoto e successivo fissaggio con soluzione acida di KMnO₄. I 4 tipo di prelievo sono così sintetizzati:

1. Fiala Giggenbach/NaOH e KMnO₄ 0,2 M come ossidante
2. Fiala Giggenbach/NaOH e NH₄S₂O₈ 0,3 M come ossidante
3. Fiala Giggenbach/NaOH e NaClO (0,1, 0,2 e 0,3 M) come ossidante
4. Fiala sotto vuoto e aggiunta di KMnO₄ (0.21 M KMnO₄)/H₂SO₄(1.8 M H₂SO₄) come ossidante dopo il prelievo

Per ognuna delle configurazioni sono stati eseguiti 6 prelievi e calcolato l'intervallo di confidenza dalla stima della incertezza di ripetibilità (incertezza di tipo A secondo JCGM 100:2008 "Evaluation of Measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) [13]) secondo le seguenti definizioni:

INCERTEZZA DI TIPO A

$$U = t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

In cui è stato scelto come fattore di copertura il valore di $t_{95\%}$ di una distribuzione Student a n-1 gradi di libertà (n corrispondente al numero di misure). In base a questa definizione abbiamo utilizzato come intervallo di confidenza il parametro sotto riportato:

INTERVALLO DI CONFIDENZA

$$IC_{95\%} = 2t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

Il valore $t_{95\%}$ corrisponde alla variabile ausiliaria t delle distribuzione Student a cui è associato l'intervallo $[-t_{95\%}; +t_{95\%}]$ che sottenda ad una probabilità del 95%. I parametri s e n sono rispettivamente la deviazione standard sperimentale ed il numero delle misure:

DEVIAZIONE STANDARD SPERIMENTALE

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Il termine \bar{x} corrisponde alla media aritmetica:

MEDIA ARITMETICA:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Per l'intervallo di confidenza si è utilizzato una statistica con funzione di distribuzione della media di tipo *Student* [14].

In Tabella D.1 si riporta l'IC_{95%} in valore assoluto e percentuale (quest'ultimo ottenuto dividendo l'IC assoluto per il valor medio) derivanti dai suddetti campionamenti effettuati da EGP/CNR.

TEST DEL 18/03/2016	Soluzione di assorbimento KMnO4/H2SO4	Soluzione di assorbimento ipoclorito 0.1 M CNR	Soluzione di assorbimento ipoclorito 0.2 M CNR	Soluzione di assorbimento ipoclorito 0.3 M CNR
LE PRATA	20,9	21,7	31,6	19,7
	23,9	24,7	33,8	18,5
		21,7	38,2	21,1
	24,0			
	21,3	21,1	29,5	
		23,3		24,3
media aritmetica (ng/g)	22,5	22,5	33,3	20,9
madiana (ng/g)	22,6	21,7	32,7	20,4
deviazione standard sperimentale (ng/g)	1,6	1,5	3,7	2,5
IC _{95%} /2 (ng/g)	2,6	1,8	6,0	4,0
Espressione del risultato (ng/g)	22,5	22,5	33,3	20,9
IC _{95%} /2	11,5%	8,0%	17,9%	19,1%
IC _{99%} /2	21,1%	13,3%	32,8%	35,0%

Tabella D.1 – Analisi statistica per individuazione Intervallo di Confidenza per accettabilità repliche.

9.4 Stima dell'accuratezza del metodo in assenza di campioni di riferimento con il metodi del confronto tra metodi e analisi statistica ANOVA (test di Fisher [15])

In assenza di campioni di riferimento si sono confrontati internamente i risultati ottenuti con 4 tipologie di prelievo come riportato al paragrafo 8.2.1. I valori ottenuti su più replicati di una stessa metodologia di prelievo ed analisi sono stati utilizzati per calcolare i parametri statistici principali

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

tra cui, la media, la deviazione standard sperimentale, l'intervallo di confidenza al 95%. Dal valore medio misurato per ogni metodo è stato calcolato il recupero percentuale ed utilizzato questo come una prima stima di accuratezza. I valori ottenuti (tabella D.2) hanno permesso la seguente stima della accuratezza percentuale:

TEST DEL 28/10/2015	Soluzione di assorbimento KMnO ₄ /H ₂ SO ₄ (ng/g)	Soluzione di assorbimento persolfato/NaOH (ng/g)	Soluzione di assorbimento ipoclorito 0,1M/NaOH (ng/g)	Soluzione di assorbimento KMnO ₄ /NaOH (ng/g)
RADICONDOLI	30,4	18,3	22,6	20,6
		14,8	21,9	23,7
	29,4	19,3	18,7	18,9
	27,7	20,6	22,3	21,0
	28,0			
media (ng/g) (A)	28,9	18,2	21,4	21,1
mediana (ng/g)	28,7	18,8	22,1	20,8
deviazione standard sperimentale (ng/g)	1,2	2,5	1,8	2,0
IC _{95%} /2 (ng/g)	2,0	3,9	2,9	3,2
Espressione del risultato (ng/g)	28,9	18,2	21,4	21,1
media totale (ng/g) (B)	22,4			
Recovery% (A/B X 100)	129	81	96	94

Tabella D.2 – Analisi statistica per individuazione del recupero percentuale come stima della accuratezza

I risultati permettono di ipotizzare una accuratezza stimata inferiore al 30%

Confronto tra i metodi

I dati ottenuti sono stati confrontati con il test di Fisher [15] (ANOVA). Prima del confronto, per ogni gruppo dei campioni prelevati si sono scartati gli OUTLIERS. Per l'individuazione di questi si è posto, come criterio generale, l'eliminazione dei valori che superavano la mediana per valori maggior dell'intervallo di confidenza calcolato sui campioni stessi. Si è posto cioè OUTLIER il valore per il quale era soddisfatta la relazione:

$$OUTLIER \text{ se } |x - med| > \frac{IC_{95\%}}{2}$$

L'intervallo di confidenza è stato calcolato secondo la relazione:

$$IC_{95\%} = 2 t_{95\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

In cui s ed n sono rispettivamente la deviazione standard sperimentale del gruppo di valori analizzati e n è il numero di campioni prelevati ed analizzati:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad n = \text{numero di campioni}$$

Il test di Fisher [15] di validazione ha permesso di stabilire che i prelievi con fiale Giggenbach sono internamente coerenti (test ANOVA positivo) e differiscono significativamente (presentano uno scostamento ricorrente) rispetto al prelievo con $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Questo fenomeno è da ricondurre ad una differenza di accuratezza tra i metodi (vedi grafico sotto riportato)

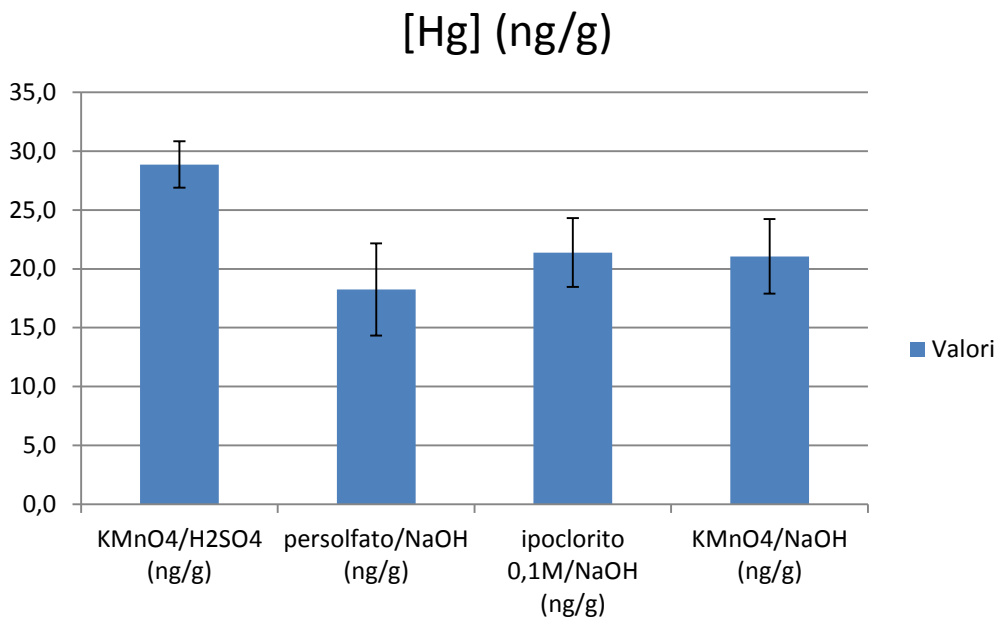


Fig. 4: Confronto tra i valori medi ottenuti con vari metodi di prelievo. Il primo tipo di prelievo, effettuato con fiala sotto vuoto e soluzione di fissaggio costituita da miscela $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ discosta significativamente (test Fisher non superato) dagli altri metodi costituiti dal metodo Giggenbach modificato con reattivi persolfato, ipoclorito e permanganato alcalino rispettivamente.

9.5 ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE

Nel presente paragrafo sono indicati i criteri suggeriti per la valutazione delle misure ottenute nel caso di tre replicati. Un metodo ritenuto idoneo dal gruppo di lavoro che si è occupato del presente metodo per l'accettazione dei tre replicati e l'individuazione di outliers è quello che si basa sull'Intervallo di Confidenza al 99% ricavato in occasione di specifiche campagne di misura. Si tenga presente che in questo modo l'intervallo di confidenza $\text{IC}_{99\%}$ può essere valutato periodicamente utilizzando un numero di replicati 'statisticamente' consistente (suggerito almeno 6 replicati) e sulla base di tale intervallo di confidenza giudicare l'accettabilità di misure condotte con un numero ridotto di replicati (tipicamente 3).

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

Come già sottolineato il parametro da considerare per l'individuazione di outliers è lo $IC_{99\%}$ ricavato secondo le seguenti relazioni:

$$IC_{99\%} = 2 t_{99\%} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Dove:

- IC_{99} è l'intervallo di confidenza al 99% delle misure utilizzate per l'analisi statistica (tabella D.1)
- s è la deviazione standard sperimentale delle misure:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

- x_i è la misura i-esima effettuata
- \bar{x} è la media aritmetica delle misure
- n è il numero di misure effettuate ($n=6$ in tabella D.1)
- $IC_{99\%}$ è dato dalla seguente formula:

$$IC_{99\%}\% = \frac{IC_{99\%}}{\bar{x}} \times 100$$

Con questa definizione, una volta misurato un intervallo di confidenza percentuale in un apposito studio statistico sul metodo (da ripetere periodicamente) questo può essere utilizzato per ricavare l'intervallo di confidenza assoluto atteso derivante da un numero di repliche del campione per cui è nota la mediana:

$$IC_{99\%} = \frac{IC_{99\%}\%}{100} med$$

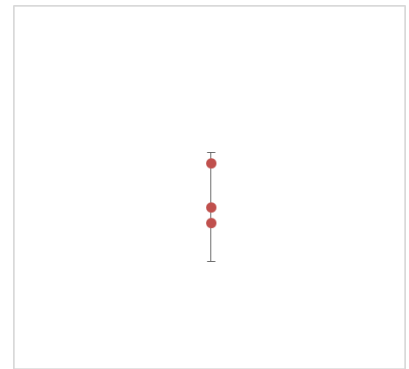
Un eventuale outlier è individuato se si verifica la condizione:

IGG-ICCOM/CNR-1 METHOD

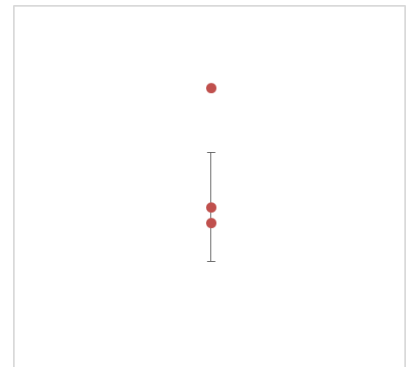
$$|x_i - med| > \frac{IC_{99\%}}{2}$$

Dove med è la mediana dei tre replicati. Secondo i criteri di selezione dei campioni ritenuti accettabili secondo quanto riportato sopra e al paragrafo 5.5 si possono verificare i seguenti casi:

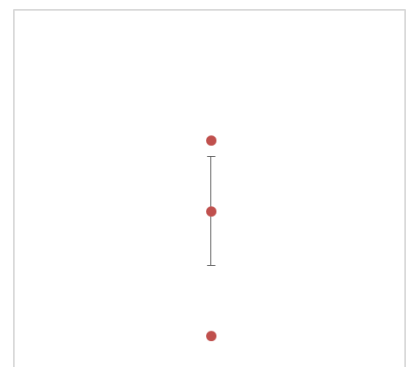
Caso 1: le tre repliche dimostrano un'efficienza di cattura confrontabile (nessun outlier). In questo caso i tre dati sono valutati statisticamente mediante il metodo di cui sopra e, se la valutazione è positiva, il risultato (in concentrazione) si esprime come media delle tre repliche.



Caso 2: solo due repliche dimostrano un'efficienza di cattura positiva (un solo outlier): il risultato sarà espresso come media dei due risultati rimasti.



Caso 3: in cui sono presenti 2 outliers. In questo caso il risultato sarà espresso dall'unico valore rimasto.



10. RAPPORTO DI PROVA

Il rapporto di prova deve contenere almeno le informazioni seguenti:

- a) Riferimento al presente metodo;
- b) Identificazione e numero del/dei campione/i;
- c) Descrizione di impianto e processo;
- d) Condizioni operative dell'impianto;
- e) Posizione dei punti di campionamento;
- f) Numero di punti di campionamento, numero di repliche e identificazione dei punti di prelievo;
- g) Tempo di campionamento e condizioni operative di prelievo;
- h) Volume/i di campionamento;
- i) Tipo di assorbitori;
- j) Tipo di soluzione di assorbimento;
- k) Procedimento di analisi (agente di riduzione, iniezione manuale o in flusso);
- l) Contenuto di mercurio totale come concentrazione in massa;
- m) Qualsiasi scostamento dalla presente norma.

APPENDICE A: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO

A.1 Generalità

La pulizia deve essere eseguita in laboratorio in conformità alla buona pratica di laboratorio. Nella presente appendice sono fornite alcune opzioni per la pulizia di apparecchiatura, assorbitori e flaconi di conservazione.

A.2 Linea di prelievo

Dopo ogni misurazione, risciacquare la linea di campionamento, i tubi di connessione e gli assorbitori (fiale), con una soluzione di HNO_3 al 10% m/m.

AVVERTENZA La quantità di mercurio presente nella soluzione di lavaggio potrà essere utilizzata per verificare la bontà del campionamento. Se in occasione di campionamenti preliminari è stato appurato che tale aliquota non assorbe quantità rilevabili di mercurio, tale soluzione può essere trascurata.

A.3 Assorbitori e contenitori di conservazione reagenti e campioni

La procedura di lavaggio degli assorbitori e dei contenitori di conservazione reagenti può essere suddivisa in 5 step consecutivi:

1. Prelavaggio con 50 ml soluzione di HNO_3 al 10% (basso tenore di Hg), agitando per circa 5 minuti.
2. Risciacquare con acqua demineralizzata q.b.
3. Lavaggio con 50 ml soluzione di assorbimento (2% KMnO_4 b.t. Hg, 10% H_2SO_4 b.t. Hg), agitando per circa 10 minuti.
4. Eventuale conservazione delle soluzioni di lavaggio in bottiglie P.E, avendo cura di identificare i gorgogliatori ed i relativi lavaggi (per eventuali controlli analitici).
5. Risciacquare gli assorbitori con 2 ml di soluzione di cloruro di idrossilammonio (HONH_3Cl), 10% m/m.
6. Risciacquare più volte con H_2O deionizzata (*)

NOTA: (*) = Resistività $>18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$