



# 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 campionatori sotto vuoto**

### **METODO IGG-ICCOM/CNR -2 (M2)**

**Autori: Alessandro Lenzi<sup>1,3</sup>, Antonio Caprai<sup>1</sup>, Alessandro D’Ulivo<sup>2</sup>,  
Massimo Onor<sup>2</sup>, Marco Mascherpa<sup>2</sup>, Marco Paci<sup>3</sup>, Alessandro Bettini<sup>3</sup>**

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

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

<sup>3</sup>Enel Green Power, Via Andrea Pisano, 120 - 56122 Pisa (I)

Metodo: IGG-ICCOM/CNR -2 (M2)

Revisione: 0

Edizione: 09.01.0217

## 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 .....	7
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.....	11
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	Soluzione intermedia di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5,4M - soluzione A .....	12
6.3.2	Soluzione intermedia di KMnO <sub>4</sub> 64 g/l – soluzione B .....	12
6.3.3	Soluzione di assorbimento (KMnO <sub>4</sub> 2% m/m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% m/m) .....	12
6.4	REAGENTI PER IL RISCIAQUO DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO .....	13
7.	PROCEDURA DI CAMPIONAMENTO .....	13
7.1	CAMPIONAMENTI DA BOCCAPOZZO E DA TUBAZIONI IN PRESSIONE .....	13
7.1.1	SPURGO E REGIMAZIONE .....	13
7.1.2	PRELIEVO .....	14
7.2	CAMPIONAMENTI DA APERTURE NEL TERRENO, DA SORGENTI DI EMISSIONE AREALE, POLLE D'ACQUA.....	14
7.2.1	SPURGO E REGIMAZIONE .....	14
7.2.2	PRELIEVO .....	14
7.3	Raccolta delle soluzioni di assorbimento dagli assorbitori.....	15
7.4	PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA.....	15
7.5	REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI.....	16

## IGG/CNR-2 METHOD

7.6	PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI.....	16
7.6.1	Determinazione con CV-AAS .....	16
7.6.2.	Determinazione diretta con DMA-80 .....	16
7.7	ANALISI .....	16
8.	ESPRESSIONE DEI RISULTATI.....	17
8.1	CALCOLO DELLA MASSA REATTIVI E FLUIDI CAMPIONATO.....	17
8.2	CONTENUTO MERCURIO TOTALE.....	17
9.	CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI.....	17
9.1	limite di rivelabilità o limite di rilevazione inferiore.....	18
9.2	range analitico .....	18
9.3	intervallo di confidenza e incertezza di tipo A.....	18
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]).....	19
9.5	Accettabilità delle repliche .....	19
10.	RAPPORTO DI PROVA .....	21
	APPENDICE A: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO .....	23

# Campionamento ed analisi di Hg in fluidi geotermici con campionatori sotto vuoto

## 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 EPA 29 [11] 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. Il metodo può essere applicato per:

- Prelievo di fluidi trasportati in un collettore vapore, 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 Elliss e Mahon [3] permettendo di eliminare le apparecchiature in acciaio che quest'ultimo richiede riducendo al minimo il rischio 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

## IGG/CNR-2 METHOD

- [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.

**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 1000 ml dotata di doppio rubinetto del tipo ROTAFLO® le cui dimensioni di dettaglio sono specificate al paragrafo 5.4. Una volta terminato il campionamento, all'interno dell'assorbitore viene iniettata una soluzione fissaggio contenente  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  come descritto al paragrafo 6.3.

La soluzione di fissaggio è raccolta in idonei contenitori di conservazione descritti al paragrafo 5.7 senza ulteriori trattamenti ed analizzata successivamente in laboratorio. 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] e 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 milligrammi di mercurio totale per chilogrammo di fluido (mg/kg).

NOTA: Altri metodi sono consentiti e dovrà essere dimostrata la loro equivalenza con i metodi suddetti attraverso il superamento 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:

- 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 soluzione di fissaggio è costituita da permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) in ambiente acido per acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La soluzione permette di ossidare e fissare il mercurio nelle varie forme in cui l'elemento può essere presente.

## 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.

### 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 e 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 della tubazione in silicone durante il prelievo. La parte terminale della sonda di prelievo scarica all'atmosfera tramite un silenziatore. La sonda è raccordata 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.

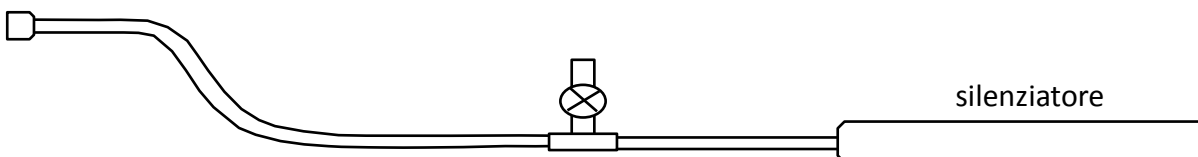


Figura 1a: sonda di prelievo munita di raccordo a T: sonda di tipo A



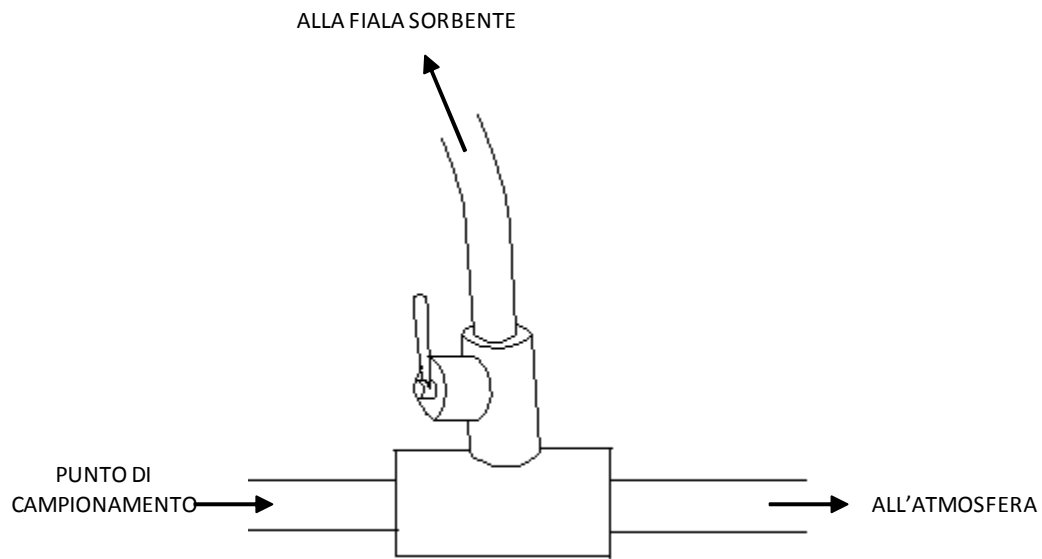


Figura 1b: raccordo a T

La sonda di tipo B (fig.2) è costituita da un tubo in quarzo di sufficiente lunghezza da poter essere introdotto nel terreno o da un imbuto rovesciato in vetro da collocare, nel caso di polle d'acqua, sopra il punto di gorgogliamento del gas. Il quarzo nel primo caso ed il vetro nel secondo sono necessari sia per assicurare la tenuta alle alte temperature sia per minimizzare eventuali effetti di assorbimento.

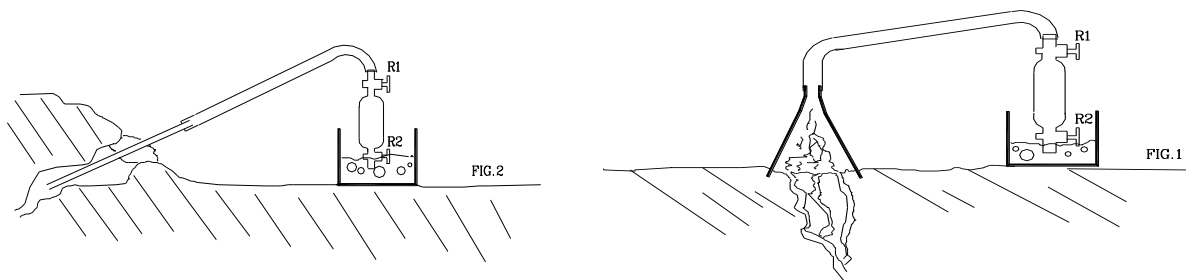


Figure 2: disposizione per il prelievo da bocca nel terreno o da polla: sonda di tipo B

## 5.4 FIALE PER IL PRELIEVO

Le fiale sono del tipo a doppio rubinetto ROTAFLO® da 1000 ml (figura 3)

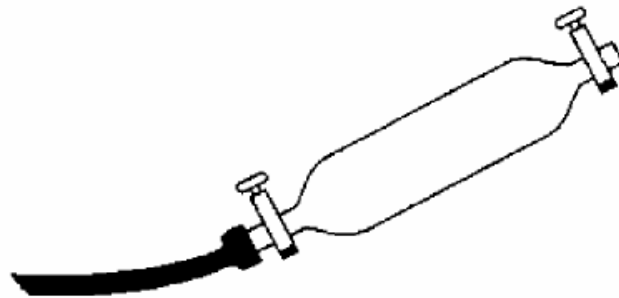


Figura 3: schema tipico di una fiala di prelievo da 1000 ml dotata di doppio rubinetto

### 5.5 CONNESSIONI

La fiala è raccordata 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 cm<sup>2</sup>. 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 opportuno 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 devono essere oscurati e conservati al riparo dalla luce per evitare la maggiore formazione di MnO<sub>2</sub>.

NOTA: 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)

## 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 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata..**

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/VETRO	
Assorbitore fiala da 1000 ml munita di doppio rubinetto ROTAFLO® e setto	Vetro borosilicato	
Raccordi di connessione	Silicone (con una superficie interna totale < 2 cm <sup>2</sup> )	
Tubi di connessione tra sonda di prelievo fiala di campionamento	PTFE	
Flaconi di conservazione provvisti di tappo	Polietilene a bassa densità (LDPE) Polietilene ad alta densità (HDPE)	

## 6. REAGENTI

### 6.1 GENERALITÀ

La soluzione utilizzata per l'assorbimento del mercurio gassoso è costituita da una soluzione di permanganato di potassio/acido solforico (KMnO<sub>4</sub> 2% m/m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% m/m).

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:

- Potassio permanganato (KMnO<sub>4</sub>) a basso contenuto di Hg (max 0.000005 %)
- Acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 95-97% a basso contenuto di Hg (max 0.005 ppm)
- Acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) 65% a basso contenuto di Hg
- Cloruro di idrossilammonio (NH<sub>2</sub>OH·HCl), 10% m/m

## IGG/CNR-2 METHOD

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

NOTA: (\*) = Resistività >18,2 MΩ/cm)

### 6.3 PROCEDURA PER LA PREPAZIONE DELLE SOLUZIONI DI CATTURA.

#### 6.3.1 SOLUZIONE INTERMEDIA DI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,4M - SOLUZIONE A

1. Trasferire cautamente e sotto agitazione 300 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato (96 % p/p) in un matraccio tarato della capacità di 1000 ml contenente circa 500 ml di acqua deionizzata (Resistività >18,2 MΩ/cm).
2. Portare a volume e miscelare completamente. La miscela così preparata, di concentrazione approssimativamente **5,4 M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** (528.5 g/l) è denominata **soluzione A**. Questa soluzione sarà successivamente utilizzata per la preparazione della **soluzione finale di KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**.

#### 6.3.2 SOLUZIONE INTERMEDIA DI KMnO<sub>4</sub> 64 g/l – SOLUZIONE B

3. Dissolvere fino a saturazione, sotto continua agitazione, 70 g di KMnO<sub>4</sub> cristallino in un matraccio graduato della capacità di 1000 ml contenente circa 950 ml di H<sub>2</sub>O.
4. Portare a volume con H<sub>2</sub>O lasciando nel matraccio il corpo di fondo presente.
5. Filtrare su filtri in fibra di vetro allo scopo di prevenire la degradazione della miscela a causa della riduzione autocatalitica del KMnO<sub>4</sub> in presenza di MnO<sub>2</sub> e conservare in bottiglie di vetro scure.
6. La soluzione finale ottenuta, satura di KMnO<sub>4</sub> (63.9 g/l), è denominata **soluzione B**.

#### 6.3.3 SOLUZIONE DI ASSORBIMENTO (KMnO<sub>4</sub> 2% M/M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% M/M)

Miscelare 335 ml di soluzione A (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) con 625 ml di soluzione B (KMnO<sub>4</sub>) e portare a volume di 1 l. La miscela così ottenuta costituisce una soluzione 0.253M di KMnO<sub>4</sub> e 1.8M di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

NOTA 1: Conservare al buio.

NOTA 2: La soluzione deve essere preparata entro i tre giorni precedenti il campionamento.

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)

### 6.4 REAGENTI PER IL RISCIACQUO DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO

Per il risciacquo degli assorbitori deve essere utilizzata una soluzione di cloruro di idrossilammonio ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ), 10% m/m.

AVVERTENZA: Seguire i requisiti di salute e sicurezza per l'uso del cloruro di idrossilammonio.

Per la procedura di lavaggio si rimanda all'Appendice A.

## 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.

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 consentire il riscaldamento e l'auto-pulizia della sonda.

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 al dispositivo 'T' in modo che il gas entri nella fiala. Il prelievo avviene aprendo/chiedendo alternativamente il rubinetto ROTAFLO®, flussando ad una portata che eviti un riscaldamento eccessivo della fiala. Durante il prelievo la fiala dovrà essere raffreddata (disponibilità di un contenitore contenente acqua e ghiaccio).

Sulle tubazioni dei vapordotti è auspicabile la presenza di prese di campionamento secondo lo standard dalla norma ASTM D1066 [9]. Nel presente manuale si fa quindi riferimento ad esse.

La procedura di prelievo è applicabile al campionamento da boccapozzo e da tubazioni con pressioni di qualche bar fino a circa 100 bar.

**AVVETENZA:** è assolutamente obbligatorio l'utilizzo della sonda di tipo A (fig. 1a) e del dispositivo 'T' (fig. 1b).

## 7.2 CAMPIONAMENTI DA APERTURE NEL TERRENO, DA SORGENTI DI EMISSIONE AREALE, POLLE D'ACQUA

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 o,. Prima di procedere al prelievo inserire la sonda (sonda in quarzo o imbuto) 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 alla sonda di prelievo in modo che il gas possa entrare nella fiala. Il prelievo avviene aprendo/chiudendo alternativamente il rubinetto ROTAFLO®, flussando ad una portata che eviti un riscaldamento eccessivo della fiala. Durante il prelievo la fiala dovrà essere raffreddata (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 RACCOLTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO DAGLI ASSORBITORI

1. Lasciar termostatare le fiale. Annotare la temperatura dell'ambiente ( $T_{\text{fiala}}$ ) in cui esse si trovano.
2. Annotare la pressione ( $P_{\text{fiala}}$ ) all'interno delle fiale con un misuratore a trasduttore piezoelettrico avendo cura di avere il minimo «volume morto» tra rubinetto della fiala e sonda di misura. La quantità di gas scambiato non deve superare lo 1‰.
3. Introdurre 18 ml di soluzione 0.253M  $\text{KMnO}_4$  - 1.8M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (§ 6.3.3) ogni 1000 ml di gas campionato.
4. Porre le fiale in un miscelatore basculante o agitare manualmente ad intervalli di 10 minuti per almeno 2 ore
5. travasare in matraccio da 100 ml (campionamento su fiale da 1 l) il contenuto della fiala per l'analisi di Hg
6. Riprendere con 1-2 aliquote di  $\text{H}_2\text{O}$  da 2-3  $\text{cm}^3$  ciascuna
7. Introdurre in fiala 2-3 gocce di soluzione 15% idrossilamina + 2  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , lavare l'interno della fiala e trasferire nel matraccio come al punto precedente.
8. Riprendere con 1 - 2 aliquote di  $\text{H}_2\text{O}$  da 2-3  $\text{cm}^3$  ciascuna o ripetere il punto 7 nel caso in cui rimangano tracce brune di  $\text{MnO}_2$  in fiala
9. Procedere con i pretrattamenti e all'analisi come da paragrafo 7.5

### 7.4 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.

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.

### 7.5 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.

### 7.6 PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI

#### 7.6.1 DETERMINAZIONE CON CV-AAS

Prima della determinazione con CV-AAS, il permanganato in eccesso presente è ridotto con cloruro di idrossilammonio (soluzione al 12% m/m), aggiungendone alcuni millilitri (1 ml alla volta) fino a completa decolorazione della soluzione di assorbimento e dissoluzione del precipitato di  $MnO_2$ .

**La soluzione così ottenuta è portata a volume di 100 ml**

#### 7.6.2. DETERMINAZIONE DIRETTA CON DMA-80

La soluzione derivante dal trasferimento della soluzione di assorbimento è ripresa con cloruro di idrossilammonio ( $NH_2OH \cdot HCL$ ) fino a decolorazione, **portata a volume di 100 ml** ed analizzata immediatamente.

Per l'analisi si prelevano tipicamente volumi di campione di 0.1-0.2 ml e una cella in quarzo, invece che di nichel, per minimizzare il valore dei bianchi di Hg.

NOTA 1: Le pendenze delle curve di calibrazione delle soluzioni di cattura ( $KMnO_4/H_2SO_4$  di cui al paragrafo 6.3.1) sono confrontabili con quelle ottenute da soluzioni standard di mercurio in acqua. Questo indica che gli ossidanti usati non interferiscono nella determinazione del Hg.

### 7.7 ANALISI

Le analisi delle soluzioni pretrattate secondo il paragrafo 7.8, 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 fluido prelevato è calcolata dalla differenza del peso della fiala a fine campionamento ( $P_1$ ) rispetto al peso a vuoto della fiala ( $P_0$ ):

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

### 8.2 CONTENUTO MERCURIO TOTALE

La soluzione derivante dalle analisi secondo 7.6.1. o 7.6.2 ha un volume finale di 100ml. La concentrazione del mercurio nel fluido diviene quindi:

$$[Hg]_{nel\ fluido} = 100 \times [Hg]_{analisi} \times \frac{1}{P_2 - P_1}$$

dove:

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

$[Hg]_{analisi}$  = concentrazioni di mercurio determinata nella soluzione di fissaggio (100 ml) (ng/g o ng/μl);

$P_0$  = peso iniziale fiala sotto vuoto (g);

$P_1$  = peso fiala con reattivi sotto vuoto (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 rilevazione inferiore (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 e validazione con test di Fisher [15] (ANOVA)

## IGG/CNR-2 METHOD

Le caratteristiche prestazionali del metodo sono state condotte in assenza di campioni di riferimento a causa della tipologia di campione utilizzato, costituito da fluidi 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.

### I valori ottenuti sono riportati in metodo IGG/CNR-1 METHOD

#### 9.1 limite di rivelabilità o limite di rilevazione inferiore

Il limite di rilevabilità (LOD) è stato calcolato dal limite strumentale assoluto (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 a µg/kg. Valori inferiori del LOD possono essere raggiunti aumentando il volume di soluzione analizzato.

#### 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 µg/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

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 LE PRATA	KMnO4/H2SO4	ipoclorito 0.1 M CNR	ipoclorito 0.2 M CNR	ipoclorito 0.3 M CNR
	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
mean	22,5	22,5	33,3	20,9
standard deviation (scarto tipo)	1,6	1,5	3,7	2,5
IC (95%)	2,6	1,8	6,0	4,0
IC <sub>99%</sub>	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 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 (tabella D.2).

TEST DEL 28/10/2015	Soluzione di assorbimento KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ng/g)	Soluzione di assorbimento persolfato/NaOH (ng/g)	Soluzione di assorbimento ipoclorito 0,1M/NaOH (ng/g)	Soluzione di assorbimento KMnO <sub>4</sub> /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 <sub>95%</sub> /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) riportato in metodo IGG/CNR-1 METHOD

### 9.5 Accettabilità delle repliche

Nella 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 IC99% può essere valutato periodicamente

## IGG/CNR-2 METHOD

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).

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

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

Dove:

- $IC_{99}$  è l'intervallo di confidenza al 99% delle misure effettuate da ARPAT utilizzate per l'analisi statistica (tabella D.1)
- $s$  è lo scarto tipo delle misure:

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

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

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

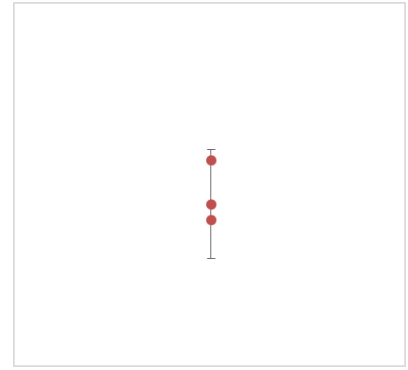
Un eventuale outlier è individuato se si verifica la condizione:

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

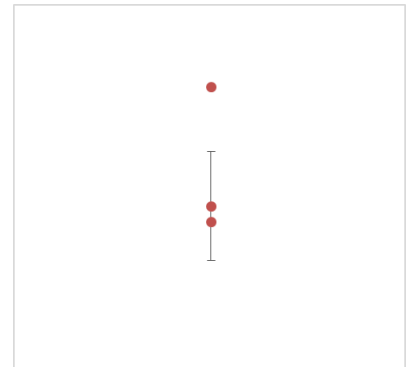
Dove  $med$  è la mediana dei tre replicati. Secondo i criteri di selezione dei campioni ritenuti accettabili secondo quanto riportato sopra e al paragrafo 5.5 si possono verificare i seguenti casi:

## IGG/CNR-2 METHOD

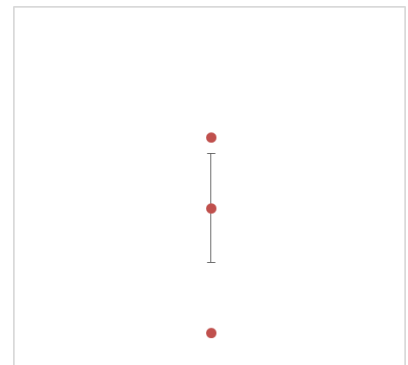
**Caso 1:** le tre repliche dimostrano un'efficienza di cattura confrontabile (nessun outlier). In questo caso i tre dati sono valutati statisticamente mediante il metodo di cui sopra e, se la valutazione è positiva, il risultato (in concentrazione) si esprime come media delle tre repliche.



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

- Riferimento al presente metodo;
- Identificazione e numero del/dei campione/i;
- Descrizione di impianto e processo;
- Condizioni operative dell'impianto;
- Posizione dei punti di campionamento;
- Numero di punti di campionamento, numero di repliche e identificazione dei punti di prelievo;

## **IGG/CNR-2 METHOD**

- 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  $\text{HNO}_3$  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 dei reagenti e campioni

La procedura di lavaggio delle fiale di prelievo (assorbitori) e dei contenitori di conservazione reagenti può essere suddivisa in 5 step consecutivi:

1. Prelavaggio con 50 ml soluzione di  $\text{HNO}_3$  al 10% (b.t. Hg), agitando per circa 5 minuti.
2. Risciacquare con acqua demineralizzata q.b.
3. Lavaggio con 50 ml soluzione di assorbimento (2%  $\text{KMnO}_4$  b.t. Hg, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 ( $\text{HONH}_3\text{Cl}$ ), 10% m/m.
6. Risciacquare più volte con  $\text{H}_2\text{O}$  deionizzata (Resistività  $>18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ )