



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

## **Procedura di campionamento e analisi per la determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche**

### **METODO IGG-ICCOM/CNR-3 (M3)**

**Autori: Alessandro Lenzi<sup>4</sup>, Antonio Caprai<sup>1</sup>, Alessandro D’Ulivo<sup>2</sup>, Massimo Onor<sup>2</sup>, Marco Carlo Mascherpa<sup>2</sup>, Marco Paci<sup>4</sup>, Romina Taccone<sup>4</sup>, Alessandro Bettini<sup>4</sup>, Antonio Ciompi<sup>4</sup>**

**Con la collaborazione di ARPAT Settore geotermia, ARPAT settore laboratorio AVS Siena<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche,  
Istituto di Geoscienze e Georisorse

<sup>2</sup>C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche,  
Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, S.S. di Pisa

<sup>3</sup>Agenzia Regionale Protezione Ambientale Toscana ARPAT

<sup>4</sup>Enel Green Power

Metodo: IGG-ICCOM/CNR -3 (M3)

Revisione: 2

Edizione: 13.09.2017

## SOMMARIO

1.	SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE.....	4
2.	RIFERIMENTI NORMATIVI.....	4
3.	TERMINI E DEFINIZIONI .....	4
4.	PRINCIPIO .....	5
5.	APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO .....	6
5.1	CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO .....	6
5.2	REQUISITI GENERALI.....	6
5.3	APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO .....	7
5.4	ASSORBITORI .....	7
5.5	CONNESSIONI .....	8
5.6	FLACONI E CONTENITORI DI CONSERVAZIONE .....	8
5.7	MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO.....	8
5.8	UNITA' DI ASPIRAZIONE.....	9
5.9	MISURATORE DEL VOLUME DI GAS.....	9
5.10	APPARECCHIATURE AGGIUNTIVE .....	9
6.	REAGENTI.....	10
6.1	GENERALITÀ.....	10
6.2	REAGENTI PER LA PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO .....	10
6.3	SCELTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO .....	10
6.3.1	Generalità.....	10
6.3.2	Soluzione di assorbimento (KMnO <sub>4</sub> 0.14M / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.08M).....	11
6.4	REAGENTI PER IL RISCIAQUO DELLA LINEA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO .....	11
6.4.1	Soluzione di HNO <sub>3</sub> , 10% <i>m/m</i> .....	11
6.4.2	Soluzione di risciacquo per assorbitori.....	11
7.	PROCEDIMENTO .....	11
7.1	REQUISITI GENERALI.....	11
7.2	PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA.....	12
7.3	PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA.....	12
7.3.1	Installazione degli assorbitori.....	12
7.3.2	Prove di tenuta .....	13
7.3.3	Installazione dell'apparecchiatura nella posizione di campionamento .....	13

## IGG/CNR-3 METHOD

7.4	CAMPIONAMENTO IN BIANCO .....	13
7.5	PRESTAZIONI DEL CAMPIONAMENTO .....	13
7.6	SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA .....	14
7.6.1	Risciacquo dei tubi di connessione al primo assorbitore .....	14
7.6.2	Raccolta delle soluzioni di assorbimento dagli assorbitori.....	14
7.6.3	Risciacquo dell'apparecchiatura di campionamento .....	14
7.7	REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI .....	14
7.8	PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI.....	14
7.8.1	Generalità .....	14
7.8.2	Soluzione di assorbimento .....	15
7.8.3	Soluzione di risciacquo .....	15
7.9	ANALISI .....	15
8.	ESPRESSIONE DEI RISULTATI.....	15
8.1	CONTENUTO MERCURIO TOTALE.....	15
8.2	VOLUME DEL GAS IN CONDIZIONI DI RIFERIMENTO .....	16
8.3	CALCOLO DELLA PORTATA DI GAS IN USCITA DALLE TORRI REFRIGERANTI .....	16
8.4	ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE .....	17
8.5	CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI.....	17
9.	RAPPORTO DI PROVA .....	17
	APPENDICE A: PROCEDURA DI PULIZIA DELLE APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO .....	18
	APPENDICE B: ACCETTABILITÀ DEI DATI REPLICATI (TRE REPLICHE IN PARALLELO) .....	19

## Procedura di campionamento e analisi per la determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche

### 1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo costituisce un adattamento della norma UNI EN 13211:2003 "Qualità dell'aria, emissione da sorgente fissa, metodo manuale per la determinazione di mercurio totale", per il corretto prelievo e analisi del mercurio totale negli effluenti gassosi emessi dalle torri refrigeranti delle centrali geotermoelettriche. Il presente metodo estende il campo di applicazione alle emissioni di impianti geotermoelettrici ed il campo di misura del suddetto metodo UNI EN 13211:2003 ai seguenti valori:

- Concentrazione del mercurio compresi tra 20 ng/Nm<sup>3</sup> a 500 µg/Nm<sup>3</sup> (la norma originale è validata per concentrazioni di mercurio compresi tra 1 µg/Nm<sup>3</sup> a 500 µg/Nm<sup>3</sup>).
- Ossigeno nel fluido campionato ≤ 21% vol. sul gas secco (la norma originale è validata per concentrazioni di ossigeno compresi tra 8% 15% vol.).
- Temperatura del fluido campionato compresa tra 10°C e 60°C (la norma originale è validata per temperature del gas campionato comprese tra 60 e 140 °C).

### 2. RIFERIMENTI NORMATIVI

Il presente metodo rimanda a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi con i relativi aggiornamenti sono citati nei punti appropriati del testo e vengono di seguito elencati.

- [1] UNI EN 1483:2008 "Water quality – Determination of mercury"
- [2] UNI EN 13284-1:2003 "Stationary source emissions - Determination of low range mass concentrations of dust - Manual gravimetric method"
- [3] EPA 7470A:1994 "Mercury in liquid waste (manual cold-vapor technique)"
- [4] EPA 6010D:2014 "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry"
- [5] UNI EN ISO 16911-1:2013 "Emissioni da sorgente fissa, determinazione manuale e automatica della velocità di flussi in condotti, parte 1: metodo di riferimento manuale"
- [6] UNI EN 15259:2008 "Qualità dell'aria, misurazione di emissione da sorgente fissa, requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione"
- [7] EPA 29 "Determination of metals emissions from stationary sources".

### 3. TERMINI E DEFINIZIONI

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

**Mercurio:** mercurio e mercurio nei suoi composti.

**Mercurio totale:** somma del mercurio nell'effluente gassoso, indipendentemente dallo stato fisico (gassoso, disciolto in gocce, solido, assorbito nelle particelle).

**Campionamento rappresentativo:** campionamento a portata costante nel numero minimo richiesto di punti di campionamento sul piano di campionamento, come indicato nel UNI EN 13284-1:2003. A differenza di quanto riportato nella norma europea UNI EN 13211:2003, per il campionamento rappresentativo non deve essere garantito l'isocinetismo in quanto non presente particolato solido e/o goccioline al di sopra di  $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .

**Assorbitore:** dispositivo, tipo IMPINGER (appendice B fig. B1 del metodo UNI EN 13211: 2003) in cui il mercurio gassoso (e il mercurio collegato alle piccole particelle che non sono filtrate) è assorbito in una soluzione di assorbimento.

**Drift:** gocce di acqua in circolazione nella torre refrigerante che vengono inglobate nel flusso di aria in uscita dalla torre ed emesse in atmosfera

#### 4. PRINCIPIO

Il fluido viene campionato in prossimità della bocca di uscita della torre di raffreddamento tramite una sonda a cui sono collegati tubi in teflon per il trasporto del gas campionato agli assorbitori. Nell'effluente della torre di una centrale geotermica non è presente particolato solido secco, rendendo non necessario l'utilizzo di un filtro nel sistema di campionamento. Gli assorbitori impiegati sono tre di cui il primo vuoto per la raccolta del vapore condensante e del *drift* trascinato e il secondo e il terzo contenenti la soluzione di cattura del mercurio a base di  $\text{KMnO}_4$  acido.

Un flusso campione dell'effluente gassoso è estratto in modo rappresentativo dal camino di una delle celle della torre refrigerante, per un determinato periodo di tempo, con un flusso controllato a 5L/min e un volume compreso tra 1500L e 1800L.

Al termine del periodo di campionamento, la soluzione di assorbimento è raccolta per essere portata in laboratorio e sottoposta alle successive analisi: la determinazione analitica deve essere eseguita entro due settimane.

I dati di campionamento e analisi sono combinati, e i risultati espressi in microgrammi di mercurio totale per ogni metro cubo normale ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) di effluente gassoso<sup>1</sup> secco.

L'analisi del mercurio può essere eseguita in conformità alla UNI EN 1483:1999, EPA 7470A:1990 (vapori freddi in assorbimento atomico), EPA 6010D:2014 (vapori freddi in emissione atomica) o EPA 29. La misura della portata di aeriforme emesso dalla torre refrigerante, necessaria a calcolare le portate in massa degli

---

1  $\text{m}^3$  espresso come  $\text{m}^3$  in condizioni secche, normalizzate a  $0^\circ\text{C}$  e 101,325 kPa.

analiti, viene effettuata mediante misura puntuale della velocità con misuratore a turbina, in punti stabiliti con riferimento alla norma UNI EN ISO 16911-1:2013.

La portata misurata è riferita all'aeriforme umido alle condizioni di temperatura e Pressione della torre nel punto di campionamento, la correzione da secco ad umido è fatta mediante calcolo ipotizzando che l'aeriforme all'uscita della torre sia in condizioni di saturazione (l'errore introdotto da questa approssimazione è trascurabile rispetto a quello di misura della portata). Questa correzione è necessaria in quanto la concentrazione analitica misurata in campo è riferita al gas secco perché effettuata a valle della trappola di gel di silice (vedi paragrafo 8).

## 5. APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

### 5.1 CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO

Come evidenziato ai capitoli 3 e 4 il campionamento viene eseguito in modalità non isocinetica. Il campionamento può essere infatti effettuato in modalità non isocinetica dato che le polveri non sono presenti e la concentrazione del mercurio nel drift<sup>2</sup> è sempre inferiore a  $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (par 5.1 UNI EN 13211:2003)

### 5.2 REQUISITI GENERALI

L'apparecchiatura di campionamento consiste di:

- Una sonda con tubi in teflon di diametro 10mm. Per questa applicazione viene utilizzata una sonda a temperatura non controllata e priva di ugello. La sonda non è termostata in quanto la temperatura dei gas campionati è prossima a quella ambiente.
- Una serie di assorbitori
- Un sistema di termostatazione a bagno acqua/ghiaccio in cui alloggiare gli assorbitori
- Gel di silice per la rimozione dell'umidità residua
- Una pompa di aspirazione per garantire il desiderato flusso di gas campionato (5L/min). Tale pompa deve essere dotata di contatore volumetrico per quantificare il volume di gas campionato (1500L - 1800L).

In Figura 1 si riporta lo schema del sistema di campionamento impiegato per la determinazione del solo mercurio in fase gas in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche.

---

2 Piccola quantità di goccioline di fluido geotermico trascinata in uscita dalle torri di raffreddamento e che può ricadere nei dintorni dell'impianto

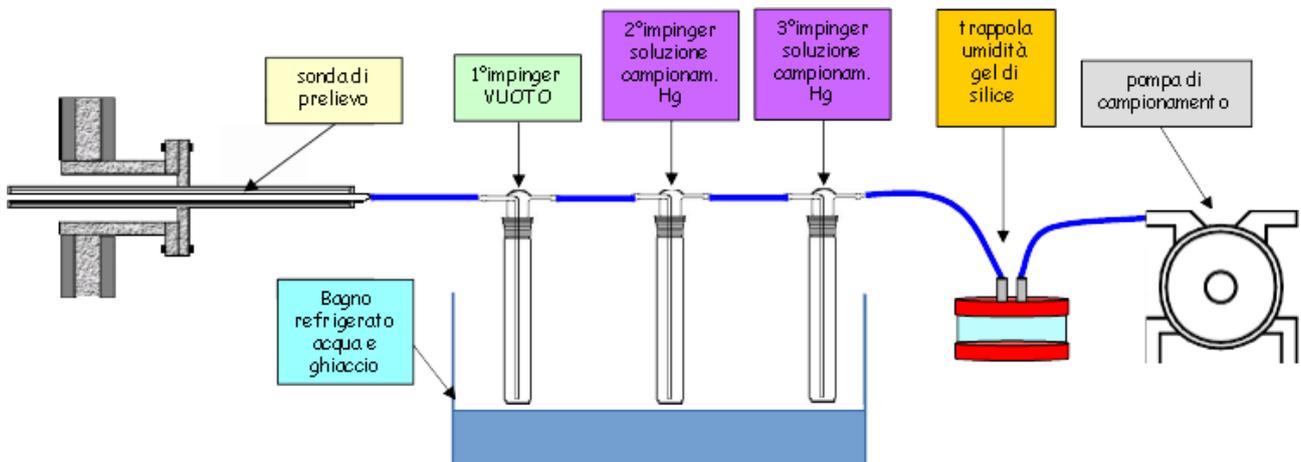


Figura 1 – Sistema di campionamento impiegato per il campionamento del mercurio.

Nel caso del presente studio è stata utilizzata una linea completa come riportato in figura 2 in quanto rappresenta la linea di campionamento comunemente utilizzata per la determinazione contemporanea degli altri metalli (EPA 29 - [7])

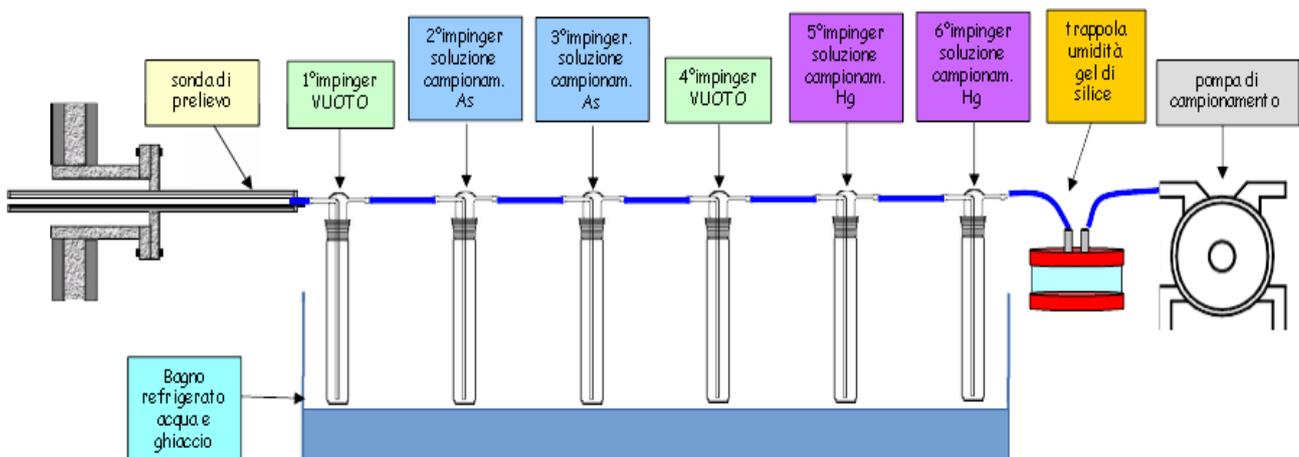


Figura 2 – Sistema di campionamento impiegato per il campionamento dei metalli e del mercurio in bagno refrigerato.

### 5.3 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO

L'apparecchiatura prevede una sonda di campionamento non riscaldata composta di uno dei materiali di cui al paragrafo 5.7

### 5.4 ASSORBITORI

Per una raccolta efficiente, gli assorbitori devono essere posizionati in serie. A monte di tali assorbitori è utilizzato un ulteriore assorbitore vuoto (volume circa 250mL) come trappola per la condensa. Per

concentrazioni di mercurio superiori a  $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  la quantità di mercurio raccolta nel secondo assorbitore dovrà essere inferiore al 30% della quantità totale di mercurio<sup>3</sup> determinata in entrambi gli assorbitori.

Nel caso si misurino concentrazioni inferiori a  $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  la suddetta ripartizione non deve essere necessariamente rispettata ai fini dell'accettabilità del campione.

### 5.5 CONNESSIONI

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.

Le connessioni in silicone che collegano le varie trappole devono essere brevi e la superficie a contatto con il fluido deve essere inferiore a  $2\text{ cm}^2$  per ciascun raccordo.

NOTA: le suddette connessioni in silicone devono essere sostituite a valle di ciascun campionamento per evitare assorbimenti e successivi rilasci di mercurio campionato.

### 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 assorbimento (6.3.2) devono essere conservati al riparo dalla luce per evitare la maggiore formazione di  $\text{MnO}_2$ .

### 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 i liquidi contenenti mercurio, devono essere dei materiali riportati in Tabella 1.

Tabella 1 – Materiali per l'apparecchiatura di campionamento.

Parte della apparecchiatura	Materiale	Note
Sonda di campionamento (tubo di aspirazione)	PTFE (teflon)	
Assorbitori (tipo impinger)	Vetro borosilicato	Da 250mL o da 180mL
Raccordi di connessione tra gli assorbitori	Silicone (con una superficie interna totale $< 2\text{ cm}^2$ )	

Tubi di connessione (tra ultimo assorbitore e gel di silice e tra gel di silice e pompa)	Silicone e/o altri materiali	
Flaconi di conservazione provvisti di tappo	Polietilene a bassa densità (LDPE) Polietilene ad alta densità (HDPE)	

### **5.8 UNITA' DI ASPIRAZIONE**

L'unità di aspirazione deve essere a tenuta di gas (vedere 7.3.2) e in grado di estrarre almeno le portate di gas desiderate dal condotto (5L/min).

Possono essere utilizzate anche valvole di non ritorno per l'arresto del flusso di gas o del retro-flusso dovuto alla bassa pressione nella linea di campionamento.

I flussimetri (regolatore a sezione variabile, piastra con orifizi, ecc.) sono fortemente raccomandati per monitorare la portata. I flussimetri devono essere sottoposti a prova di tenuta e periodicamente tarati.

### **5.9 MISURATORE DEL VOLUME DI GAS**

Per misurare il volume di gas, devono essere utilizzate misurazioni della portata su base secca. I requisiti per le misurazioni della portata su base secca sono:

- Presenza di un filtro a gel di silice a monte della pompa
- Pompa a tenuta di gas
- Flussimetro di regolazione della portata
- Misuratore del volume gassoso secco (incertezza <2% alla portata desiderata pari a 5L/min), con pressione assoluta associata e misurazione della temperatura (incertezza di misura < 1%).

### **5.10 APPARECCHIATURE AGGIUNTIVE**

Al fine di garantire una temperatura costante della soluzione di fissaggio durante il campionamento, gli assorbitori devono essere alloggiati in un sistema di termostatazione del tipo acqua/ghiaccio<sup>4</sup>

---

4 Figura 29-1 metodo EPA 29 [7]

## 6. REAGENTI

### 6.1 GENERALITÀ

Utilizzare esclusivamente reagenti di grado analitico riconosciuto e acqua distillata o deionizzata, tutti con il minor contenuto possibile di mercurio:

- Potassio permanganato a basso contenuto di Hg ( $\leq 0.05\text{ppm}$ )
- Acido solforico 95-97% m/m a basso contenuto di Hg ( $\leq 0.005\text{ppm}$ )
- Acido nitrico 65% m/m a basso contenuto di Hg
- Acido cloridrico 37% m/m a basso contenuto Hg
- Cloruro di idrossilammonio ( $\text{HONH}_3\text{Cl}$ ),

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

### 6.2 REAGENTI PER LA PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Utilizzare i reagenti appropriati per la pre-pulizia dell'apparecchiatura di campionamento, vedi punto 7.2 successivo

### 6.3 SCELTA DELLE SOLUZIONI DI ASSORBIMENTO

#### 6.3.1 Generalità

In riferimento alla norma UNI EN 13211:2003 è stata scelta la seguente soluzione per l'assorbimento del mercurio gassoso: soluzione di permanganato di potassio/acido solforico ( $\text{KMnO}_4$  0.14M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.08M). In ogni caso scelte alternative richiederanno l'utilizzo di reagenti ad alto grado di purezza per analisi al minimo contenuto di mercurio tra quelli disponibili.

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

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).

Nota: nel caso in cui la linea di campionamento sia completa e comprensiva della linea di assorbimento dei metalli (fig.2) anche il resto dei reattivi impiegati dovranno tutti essere caratterizzati da basso tenore di mercurio.

### 6.3.2 Soluzione di assorbimento (KMnO<sub>4</sub> 0.14M / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.08M)

Aggiungere lentamente 60mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d=1,84kg/L, da 95%*m/m* a 97%*m/m*) a 800mL di soluzione di acqua distillata o deionizzata. Pesare 22g di KMnO<sub>4</sub>, miscelare gradualmente con la soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e agitare fino a dissoluzione di KMnO<sub>4</sub>. Riempire di acqua fino a 980mL e miscelare. Aggiungere 2mL di HCl 1M<sup>5</sup>, portare ad un volume di 1000mL acqua, miscelare e conservare al buio. La soluzione deve essere preparata entro i tre giorni precedenti il campionamento.

## 6.4 REAGENTI PER IL RISCIAQUO DELLA LINEA DI CAMPIONAMENTO DOPO IL CAMPIONAMENTO

### 6.4.1 Soluzione di HNO<sub>3</sub>, 10%*m/m*

Preparare una soluzione di HNO<sub>3</sub> 10%*m/m* per aggiunta di 150mL di HNO<sub>3</sub> (d=1,41kg/L 65% *m/m*) ad 1L di acqua distillata.

### 6.4.2 Soluzione di risciacquo per assorbitori.

Per il risciacquo degli assorbitori deve essere utilizzata una soluzione di cloruro di idrossilammonio (HONH<sub>3</sub>Cl), 10%*m/m* ottenuta sciogliendo 10,16g di 6.1.5 in 100mL di acqua distillata.

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

## 7. PROCEDIMENTO

### 7.1 REQUISITI GENERALI

Il campionamento deve essere effettuato a diversi affondamenti che variano a seconda della tipologia di torre di raffreddamento:

- Torre a tiraggio naturale - lungo il passamano del camminamento interno viene ancorato un tubo di prelievo di opportune dimensioni (diametro di 10mm), in corrispondenza dei punti rappresentativi di superfici (corone circolari) con portata equivalente; il raggio medio di questo tipo di torre è di circa 19m, e il tubo di campionamento viene posizionato a circa 1.2m, 4.0m, 7.5m e 12.5m dal bordo. La raccolta deve essere in equivolumi.
- Torre a tiraggio forzato - a circa 0.90m sopra i ventilatori della cella indagata sono stati predisposti quattro bocchelli di campionamento e misura disposti a 90° l'uno dall'altro in corrispondenza di due diametri. La sonda viene introdotta nella cella e posta a contatto con il gas attraverso i suddetti bocchelli. Il raggio medio di queste celle è di circa 4.50m e i punti di campionamento sono a circa 0.50m, 1.20m, 2.00m e 3.20m dal bordo. In questo tipo di torre sono indagati, quando possibile, due o più raggi contigui di una cella.

---

5 Aggiungere 8,3mL di HCl (d=1,17kg/L al 37%) a 100mL di acqua distillata

Il campionamento deve essere effettuato prelevando lo stesso volume di gas in tutti gli affondamenti delle torri specificati ai punti precedenti (450L circa, nel caso di n°4 affondamenti).

Il campionamento può essere semplificato ed eseguito in un solo punto della sezione del condotto nel caso di flusso altamente omogeneo, quando le misurazioni di sondaggio preliminare mostrino che sono soddisfatti i seguenti criteri:

- La standard deviation sperimentale delle velocità è minore del 10% del valore medio delle velocità;
- Le differenze delle temperature locali variano di meno di 10°C.

Nel suddetto caso il punto di campionamento deve essere posizionato in corrispondenza del punto in cui è stata misurata la velocità più elevata. Quando il campionamento è eseguito in tali condizioni, ad almeno 0.1 diametri di distanza dalla parete, tale scelta deve essere giustificata nel rapporto di prova e supportata dai risultati delle misurazioni di sondaggio preliminare.

### 7.2 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA

Tutte le parti dell'apparecchiatura di campionamento (Tabella 1 paragrafo 5.7) e i contenitori di conservazione dei reagenti (punto 6) che possono entrare in contatto con il mercurio devono essere pulite prima del campionamento.

La pulizia sarà eseguita utilizzando il procedimento riportato nell'Appendice A.2 per la sonda e i tubi di connessione e secondo il punto A.3 di detta appendice per gli assorbitori e i contenitori di conservazione reagenti.

Per verificare la qualità della procedura di lavaggio è necessario conservare le soluzioni di lavaggio impiegate per il lavaggio degli assorbitori al fine di determinare il contenuto di mercurio qualora fosse necessario a seguito di misure non conformi.

Si consiglia di preparare le soluzioni di lavaggio all'occorrenza e di ri-prepararle all'inizio di ogni campagna sperimentale.

È consigliabile effettuare un campionamento in bianco dell'intero processo (paragrafo 7.4).

La qualità dei reagenti utilizzati deve essere conforme al paragrafo 6.1.

### 7.3 PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA

#### 7.3.1 Installazione degli assorbitori

Gli assorbitori impiegati sono tre di cui il primo vuoto per la raccolta del vapore condensante e del *drift* trascinato e il secondo e il terzo contenenti:

- 100mL di soluzione di assorbimento paragrafo 6.3.2 nel caso di assorbitori da 250mL.
- 60mL di soluzione di assorbimento paragrafo 6.3.2 nel caso di assorbitori da 180mL.

I suddetti assorbitori devono essere installati all'interno di un frigo o bagno di acqua/ghiaccio al fine di garantire una temperatura costante del gas campionato durante tutto il campionamento.

**AVVERTENZA** Poiché le soluzioni di assorbimento sono altamente corrosive, si devono prendere adeguate misure di sicurezza per evitare lesioni personali e/o danni all'apparecchiatura in caso di rottura o perdita degli assorbitori.

### **7.3.2 Prove di tenuta**

È consigliabile effettuare una prova di tenuta prima di ogni campionamento. La prova di tenuta è eseguita sigillando l'ugello e avviando l'unità di aspirazione. Dopo aver raggiunto la pressione minima, la portata delle perdite deve essere minore del 2% della portata nominale di campionamento.

### **7.3.3 Installazione dell'apparecchiatura nella posizione di campionamento**

Installare l'apparecchiatura di campionamento montata e completa nella posizione di campionamento sul piano di calpestio e collocare la sonda di campionamento nell'apertura di campionamento della cella della torre refrigerante selezionata per le misure. Tutte le apparecchiature di campionamento installate sul piano di calpestio devono rispettare le normative vigenti in termini di sicurezza. Evitare qualsiasi flusso gassoso non intenzionale attraverso l'apparecchiatura di campionamento prima del campionamento in caso di bassa pressione condotto nella cella. La sonda di prelievo è costituita da uno o più tubi in teflon di diametro 10mm vincolati ad una trave rigida inseribile all'interno della cella tramite una tubazione flangiata posta a circa 2m dal piano di calpestio. Sono previste 4 prese flangiate allo scopo di permettere il prelievo lungo 4 raggi mutuamente ortogonali.

## **7.4 CAMPIONAMENTO IN BIANCO**

Per controllare il procedimento completo, devono essere prelevati campioni in bianco dei reattivi e campioni del lavaggio degli assorbitori allo scopo di assicurare un adeguato livello di qualità alla misurazione. Si consiglia inoltre di effettuare un bianco di processo. Qualora vi siano risultati positivi superiori al LOQ (Limite di Quantificazione), il valore viene sottratto dal risultato analitico (in concentrazione).

## **7.5 PRESTAZIONI DEL CAMPIONAMENTO**

Montare l'apparecchiatura e controllare le eventuali perdite. Registrare le letture del dispositivo di misurazione del gas e la pressione ambiente. Avviare le pompe di prelievo, impostare la portata di campionamento ed estrarre l'effluente gassoso dal condotto. Registrare la temperatura e la pressione nel dispositivo di misurazione del gas all'avvio e ad ogni affondamento.

Eseguire il campionamento in conformità alle UNI EN ISO 16911-1:2013 e UNI EN 15259:2008. Per ogni sessione di prelievo devono essere effettuate tre repliche in parallelo. Dopo il tempo di campionamento richiesto, interrompere l'estrazione dell'effluente gassoso. Registrare le letture del dispositivo di misurazione del gas, la pressione ambiente e la temperatura del gas campionato.

Se la soluzione di assorbimento paragrafo 6.3.2 si è decolorata durante il campionamento, il campionamento stesso non è valido.

### **7.6 SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA**

#### **7.6.1 Risciacquo dei tubi di connessione al primo assorbitore**

Vedi Appendice A.2.

#### **7.6.2 Raccolta delle soluzioni di assorbimento dagli assorbitori**

Utilizzare flaconi nuovi e separati per la raccolta della soluzione di assorbimento di ciascun assorbitore marcati ed identificati.

Al fine di garantire il completo trasferimento della soluzione di campionamento nei flaconi di conservazione è necessario seguire la seguente procedura suddivisa in 2-3 step consecutivi:

1. Lavare gli assorbitori con 0,5-1mL della soluzione di cui al paragrafo 6.4.2 e 1-2mL della soluzione di acido nitrico paragrafo 6.4.1
2. Nel caso in cui gli assorbitori presentino ancora tracce di soluzione di assorbimento o presenza di  $MnO_2$  (tracce di colorazione marrone), ripetere il lavaggio con 1-2mL della soluzione di acido nitrico paragrafo 6.4.1).

Le suddette soluzioni di lavaggio devono essere riunite alle corrispondenti soluzioni di assorbimento per le successive analisi.

#### **7.6.3 Risciacquo dell'apparecchiatura di campionamento**

Dopo ogni misurazione, per la procedura di lavaggio vedi Appendice A.2. Le soluzioni di lavaggio di cui ai paragrafi 7.6.1 e del presente paragrafo devono essere riunite e conservate in un flacone marcato ed identificato per successiva analisi.

### **7.7 REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI**

I campioni nei flaconi di conservazione in HDPE o LDPE devono essere conservati a una temperatura minore di 6°C (frigorifero) e in assenza di luce. I campioni devono essere analizzati entro due settimane dal campionamento.

### **7.8 PRETRATTAMENTO PRIMA DELL'ANALISI**

#### **7.8.1 Generalità**

Prima di poter analizzare i diversi campioni, è necessario un pre-trattamento. Tale pretrattamento è descritto ai paragrafi 7.8.2 e 7.8.3 successivi. Le concentrazioni dei reagenti necessari sono indicate nelle norme analitiche di riferimento UNI EN 1483, EPA 7470, EPA 6010D

## 7.8.2 Soluzione di assorbimento

Aggiungere gradualmente la soluzione di risciacquo di paragrafo 6.4.2 all'intero campione fino a completa decolorazione, per evitare fuoriuscite di mercurio gassoso ( $Hg^0$ ) dal recipiente di reazione prima dell'analisi. Accertarsi che non sia presente  $MnO_2$  nella soluzione o sulle pareti del contenitore di conservazione (tracce marroni) senza eccedere nella quantità di soluzione 6.4.2 aggiunta fino a raggiungere una colorazione rosa persistente della soluzione di assorbimento. Determinare e registrare il peso finale della soluzione. Prelevare un sotto-campione per l'analisi e analizzarlo immediatamente. Se l'analisi non viene eseguita immediatamente stabilizzare il campione riprendendo con alcune gocce di soluzione di assorbimento 6.3.2 fino a raggiungere una colorazione rosa.

## 7.8.3 Soluzione di risciacquo

E' auspicabile determinare e registrare il peso o il volume del liquido di risciacquo della linea, del primo assorbitore (vuoto) e dei tubi di interconnessione. Prelevare un sotto-campione per l'analisi e analizzarlo immediatamente.

## 7.9 ANALISI

Le analisi delle soluzioni pretrattate secondo il paragrafo 7.8, potranno essere analizzate in conformità alle seguenti metodiche:

- UNI EN 1483: "Water quality – Determination of mercury"
- EPA 7470A: 1994 "Mercury in liquid waste (manual cold-vapour technique)"
- EPA 6010D:2014 "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry" + vapori freddi

## 8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

### 8.1 CONTENUTO MERCURIO TOTALE

La concentrazione di Hg nell'effluente gassoso è calcolata con la formula seguente:

$$C_{Hg} = \frac{m_{risciacquo} + m_{assorbitori}}{V_{gas}} \cdot 1000 \quad (1)$$

dove:

$C_{Hg}$  = concentrazione di Hg misurata nell'aeriforme della torre ( $ng/Nm^3$  secco); Media di tre campionamenti replicati in parallelo

$m_{assorbitori}$  = massa di mercurio raccolta negli assorbitori (ng);

$m_{risciacquo}$  = massa di mercurio raccolta nelle soluzioni di risciacquo (ng);

$V_{gas \text{ campionato}}$  = volume di aeriforme secco campionato a condizioni normali (L).

NOTA: se durante campionamenti preliminari è stato appurato che la configurazione di prelievo adottata non assorbe sensibili quantità di mercurio nella soluzione di risciacquo, la  $m_{\text{risciacquo}}$  può essere trascurata nella formula (1).

AVVERTENZA Il volume espresso in  $\text{Nm}^3$  è da considerarsi riferito al gas secco, normalizzato a  $0^\circ\text{C}$  (273,15K) e 1013,25mBar.

### 8.2 VOLUME DEL GAS IN CONDIZIONI DI RIFERIMENTO

Il calcolo del volume di gas nelle condizioni di riferimento è eseguito mediante:

$$V_{\text{gas}} = V_{\text{meas}} \cdot \frac{273,15}{273,15 + T_{\text{meas}}} \cdot \frac{P_{\text{meas}}}{1013,25} \quad (2)$$

dove:

V = volume del gas secco (L);

$V_{\text{meas}}$  = volume del gas secco in litri, nelle condizioni effettive nel caso dei misuratori del gas umido, ricalcolare il volume del gas umido in condizioni secche;

$T_{\text{meas}}$  = temperatura media del misuratore del volume di gas in  $^\circ\text{C}$ ;

$P_{\text{meas}}$  = pressione media nel misuratore del volume di gas in mbar (hPa).

### 8.3 CALCOLO DELLA PORTATA DI GAS IN USCITA DALLE TORRI REFRIGERANTI

Per ottenere il valore di portata in diverse condizioni è necessario effettuare i seguenti calcoli:

*calcolo della portata secca di aeriforme*

$$Q_{\text{secca}} = \frac{Q_{\text{umida}} \cdot (P_{\text{amb}} - P_{\text{H}_2\text{O}})}{P_{\text{amb}}} \quad (3)$$

*calcolo della portata secca di aeriforme a condizioni normali*

$$QN_{\text{secca}} = \frac{P_{\text{amb}} \cdot Q_{\text{secca}}}{1013,25 \cdot (T_{\text{torre}} + 273,15)} \cdot 273,15 \quad (4)$$

*calcolo della portata umida di aeriforme a condizioni normali*

$$QN_{\text{umida}} = \frac{P_{\text{amb}} \cdot Q_{\text{umida}}}{1013,25 \cdot (T_{\text{torre}} + 273,15)} \cdot 273,15 \quad (5)$$

Dove:

$Q_{\text{secca}}$  = portata della torre - aeriforme secco ( $\text{m}^3/\text{h}$ )

- $Q_{umida}$  = portata della torre misurata - aeriforme umido ( $m^3/h$ )
- $P_{amb}$  = pressione atmosferica al momento del campionamento (mbar)
- $P_{H_2O}$  = tensione di vapore dell'acqua nel punto di campionamento (mbar)
- $T_{torre}$  = temperatura della torre nel punto di campionamento ( $^{\circ}C$ )
- $QN_{secca}$  = portata della torre - aeriforme secco a condizioni normali ( $Nm^3/h$ )
- $QN_{umida}$  = portata della torre - aeriforme umido a condizioni normali ( $Nm^3/h$ )

### 8.4 ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE

Vedi appendice B

### 8.5 CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI

Per la validazione della presente modifica alla norma europea sono stati eseguiti dei test statistici in collaborazione tra CNR, Arpat e Enel Green Power. Tali test di intercalibrazione hanno permesso di individuare i valori di riferimento per la quantificazione di:

- Limite di rilevazione inferiore stimato pari a  $20 \text{ ng}/Nm^3$ ;
- standard deviation sperimentale pari a  $105 \text{ ng}/Nm^3$  per una concentrazione media pari a  $310 \text{ ng}/Nm^3$ .

## 9. RAPPORTO DI PROVA

Il rapporto di prova deve contenere almeno le informazioni seguenti:

- a) riferimento al presente metodo ;
- b) riferimento al verbale di campionamento
- c) identificazione e numero del/dei campione/i;
- d) descrizione di impianto e processo;
- e) condizioni operative dell'impianto;
- f) posizione dei punti di campionamento;
- g) numero di punti di campionamento ed identificazione della cella di campionamento;
- h) tempo di campionamento;
- i) volume/i di campionamento;
- j) tipo di assorbitori;
- k) contenuto di mercurio totale come concentrazione in massa;

Alcune informazioni possono essere registrate nel verbale di campionamento richiamato dal rapporto di prova.

## 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, lavare la linea di campionamento, i tubi di connessione e il primo assorbitore (vuoto), con una soluzione di  $\text{HNO}_3$  al paragrafo 6.4.1.

**AVVERTENZA** La quantità di mercurio presente nella soluzione di lavaggio sarà utilizzata per il calcolo della concentrazione di mercurio nell'aeriforme in uscita dalle torri refrigeranti. Se durante i 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

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

1. Prelavaggio con 50mL soluzione di  $\text{HNO}_3$  al paragrafo 6.4.1 agitando per circa 5 minuti.
2. Risciacquare con acqua distillata
3. Lavaggio con 50mL soluzione di assorbimento al paragrafo 6.3.2 agitando per circa 10 minuti.
4. 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 2mL di soluzione di risciacquo paragrafo 6.4.2

I contenitori dovranno essere nuovi. Il materiale costituente i flaconi di conservazione dei campioni (PE) deve essere priva di contaminazione da mercurio.

### APPENDICE B: ACCETTABILITÀ DEI DATI REPLICATI (TRE REPLICHE IN PARALLELO)

Una volta valutata l'accettabilità del singolo campione secondo quanto riportato al paragrafo 5.4 del presente metodo, si può procedere alla verifica della coerenza tra i valori ottenuti nelle tre repliche. Il metodo statistico più idoneo per l'individuazione di eventuali dati anomali nelle tre repliche, è quello che si basa sull'utilizzo dell'Intervallo di Confidenza (IC) al 99% definito preventivamente sulla base di uno studio svolto su 6 repliche su una emissione a concentrazione media di 310ng/Nm<sup>3</sup> eseguito da ARPAT.

#### CALCOLO DELL'INTERVALLO DI CONFIDENZA (IC) al 99% MEDIANTE LO STUDIO PROPEDEUTICO

Attraverso le seguenti formule è stato definito il range di accettabilità :

$$IC_{99} = t_{99} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{eq. 1}$$

Dove:

- $IC_{99}$  - intervallo di confidenza al 99% valutato sulle 6 repliche
- $t_{99}$  - *t di Student* ( $\alpha 0,01$ ;  $n.6$  prove)
- $s$  - standard deviation sperimentale delle 6 repliche

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

- $x_i$  è la misura i-esima
- $\bar{x}$  è la media aritmetica delle misure
- $n$  è il numero di misure effettuate
- $IC_{99\%}$  è dato dalla seguente formula:

$$IC_{99\%} = \frac{IC_{99}}{\bar{x}} 100 \quad \text{eq. 3}$$

Nella tabella seguente (B.1 ) sono riportate le misure effettuate da Arpat ed ENEL presso una centrale geotermoelettrica durante lo studio preliminare per calcolare l'intervallo di confidenza  $IC_{99\%}$

Test CGTE Bagnore 3 (dati ARPAT test 4-5 agosto 2015)	
Hg (ng/m <sup>3</sup> )	
210	
300	
330	
200	
490	
330	
media aritmetica (ng/m <sup>3</sup> ) (x medio)	310,0
deviazione standard sperimentale (s) (ng/m <sup>3</sup> )	105,3
Radice quadrata del numero di prove eseguite ( $\sqrt{6}$ )	2,45
t di Student calcolato per un test a due code con $\alpha=0,01$ ; n. gradi di libertà=5 (n. prove -1=6-1=5)	4,03
IC <sub>99</sub> =t <sub>99</sub> s/ $\sqrt{n}$ =4,03x105,3/2,45 (eq. 1)	173,3
<b>IC<sub>99</sub>%=IC<sub>99</sub>/x<sub>medio</sub> =173,2 x 100/310 (eq.3)</b>	<b>55,9%</b>

Tabella

B.1 –

Analisi statistica per individuazione Intervallo di Confidenza per accettabilità repliche.

DEFINIZIONE DEL CRITERIO PER L' INDIVIDUAZIONE DI DATI ANOMALI NELLE TRE REPLICHE ESEGUITE DURANTE I CAMPIONAMENTI

I dati sono considerati accettabili quando viene soddisfatta la seguente condizione

$$|x_i - x_{\text{mediana}}| < \frac{IC_{99}\%}{100} * x_{\text{mediana}} \quad \text{eq.4}$$

Che può essere scritto nella forma:

$$x_{\text{mediana}} - \frac{IC_{99}\%}{100} * x_{\text{mediana}} < x_i < x_{\text{mediana}} + \frac{IC_{99}\%}{100} * x_{\text{mediana}} \quad \text{eq. 4 bis}$$

Dove:

$x_{\text{mediana}}$  è la mediana dei tre replicati.

IC<sub>99</sub>% definito secondo l'equazione 3 utilizzando i dati dello studio svolto

$x_i$  Rappresenta la i-esima lettura

Secondo i criteri di selezione dei campioni ritenuti accettabili secondo quanto riportato sopra e al paragrafo 5.4 si possono verificare i seguenti casi:

In tabella B.1 sono riportate le misure effettuate ed i valori dell'intervallo di confidenza IC<sub>99%</sub> calcolato sulla base delle misure effettuate da Arpat presso la centrale geotermoelettrica Enel Green Power di Bagnore 3.

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

I risultati ottenuti dalle tre repliche effettuate in fase di campionamento devono essere valutati per la identificazione di eventuali outlier utilizzando la seguente condizione:

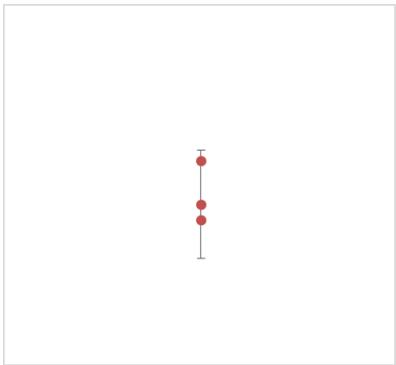
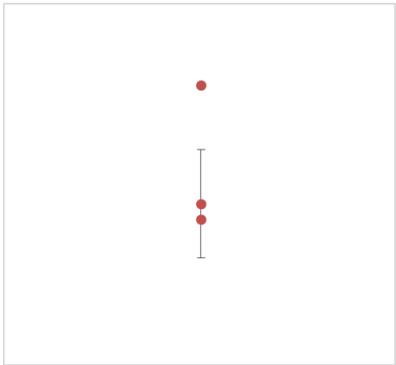
Alla luce dei dati ottenuti l'equazione (4) diventa:

$$|x_i - x_{\text{mediana}}| < 0,559 * x_{\text{mediana}} \quad \text{condizione di accettabilità per i dati}$$

Questa rappresenta la condizione di accettabilità per i valori ottenuti in campo.

NdR: è stata considerata la mediana e non la media in quanto la mediana è un parametro statisticamente più robusto, inoltre se fosse stata utilizzata la media, avrebbe potuto verificarsi la combinazione per cui nessuno dei tre campionamenti sarebbe risultato accettabile, invalidando di fatto tutto il processo di campionamento.

In base ai criteri di selezione dei campioni ritenuti accettabili secondo quanto riportato sopra e al paragrafo 5.4 si possono verificare i seguenti casi:

<p><b>Caso 1: nessun campione scartato per ripartizione anomala del mercurio tra gli impinger come specificato al par. 5.4 e nessun outlier dato anomalo:</b></p> <p>: Il risultato (in concentrazione) si esprime come media delle tre repliche.</p>	
<p>Caso 2: un campione scartato per ripartizione anomala del mercurio tra gli impinger come specificato al par. 5.4 o per la presenza di un outlier dato anomalo : Il risultato sarà espresso come media dei due risultati normali rimasti.</p>	

**Caso 3: sono presenti 2 outlier dati anomali o 2 campioni scartati per ripartizione anomala del mercurio tra gli impinger come specificato al par. 5.4.** In questo caso il risultato sarà espresso dall'unico valore rimasto

