



Consiglio Nazionale delle Ricerche
National Research Council of Italy

Istituto di Geoscienze e Georisorse
Institute of Geosciences and Earth Resources



**Determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento
delle centrali geotermoelettriche
metodo strumentale**

METODO IGG-CNR-5

(M5)

**Autori: Alessandro Lenzi^{1,3}, Antonio Caprai¹, Marco Carlo Mascherpa²,
Marco Paci³, Alessandro Bettini³, Antonio Ciompi³**

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

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

Metodo: IGG/CNR-5
Revisione: 0
Edizione: 08.01.2018

Sommario

1.	SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE.....	3
2.	RIFERIMENTI NORMATIVI.....	3
3.	TERMINI E DEFINIZIONI	3
4.	PRINCIPIO	4
5.	APPARECCHIATURA DI MISURA.....	5
5.1	CONDIZIONI DI MISURA.....	5
5.2	REQUISITI GENERALI	5
5.3	APPARECCHIATURE DI MISURA	6
5.4	IMPINGER PER LA RIMOZIONE DELL'UMIDITA' NEL GAS	6
5.5	CONNESSIONI	6
5.6	STRUMENTO LUMEX	6
5.7	MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO.....	7
6.	PROCEDIMENTO	8
6.1	REQUISITI GENERALI.....	8
6.2	PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA.....	8
6.3	PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA.....	9
6.3.1	Prove di tenuta.....	9
6.3.2	Installazione dell'apparecchiatura	9
6.4	PRESTAZIONI DELLA MISURA.....	10
6.5	SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA	10
6.5.1	Risciacquo dei tubi di connessione al primo assorbitore	10
6.5.2	Risciacquo dell'apparecchiatura di campionamento	10
6.7	REQUISITI PER LA CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI.....	10
7.	RAPPORTO DI PROVA	10

Determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche: metodo strumentale

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente metodo costituisce un'alternativa strumentale dell'attuale metodica di tipo estrattivo ([8]), che costituisce a sua volta 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 geotermoelettrica. Il presente metodo estende il campo di applicazione alle emissioni di impianti geotermoelettrici ed il campo di misura del suddetto metodo estrattivo a valori di concentrazione del mercurio compresi da 1 ng/Nm³ a 500 µg/Nm³ (la metodica estrattiva è validata per concentrazioni di mercurio compresi tra 20 ng/Nm³ a 500 µg/Nm³).

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".
- [8] METODO IGG-ICCOM/CNR-3, "Procedura di campionamento e analisi per la determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche".

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 $1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

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 è collegato un tubo in teflon per il trasporto del gas campionato allo strumento di misura online. 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.

Un flusso campione dell'effluente gassoso è estratto in modo rappresentativo dal camino di una delle celle della torre refrigerante, per un periodo di tempo (circa 5-10 minuti), tale da garantire la stabilizzazione della misura, con un flusso controllato strumentalmente di circa 1L/min.

I risultati sono espressi in nanogrammi di mercurio totale per ogni metro cubo normale (ng/Nm^3) di effluente gassoso¹ secco. Lo strumento esprime i risultati in ng/m^3 , da normalizzare poi con T e P misurate.

La misura della portata di aeriforme emesso dalla torre refrigerante, necessaria a calcolare le portate in massa del mercurio, viene effettuata mediante misura puntuale della velocità con misuratore a turbina, in punti stabiliti con riferimento alla norma UNI EN ISO 16911-1:2013 (ipotizzando 4 iso-aree del metodo [8] - IGG-ICCOM/CNR-3, "Procedura di campionamento e analisi per la determinazione del mercurio in uscita dalle torri di raffreddamento delle centrali geotermoelettriche").

Il calcolo della portata in massa di Hg viene effettuato moltiplicando la portata di aria secca per la concentrazione di Hg che, nel calcolo adottato, è riferita a una unità di volume secco. La portata di aeriforme dalla torre è misurata come umida alle condizioni di temperatura e pressione presenti in torre. E' quindi necessaria una correzione della portata da umido a secco. La correzione 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).

1 m^3 espresso come m^3 in condizioni secche, normalizzate a 0°C e 101,325 kPa.

5. APPARECCHIATURA DI MISURA

5.1 CONDIZIONI DI MISURA

Come evidenziato ai capitoli 3 e 4 la misura 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 drift² 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 misura 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.
- Un impinger vuoto immerso in un bagno di ghiaccio per la rimozione parziale dell'umidità contenuta nel gas campionato.
- Lo strumento online è il LUMEX.

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

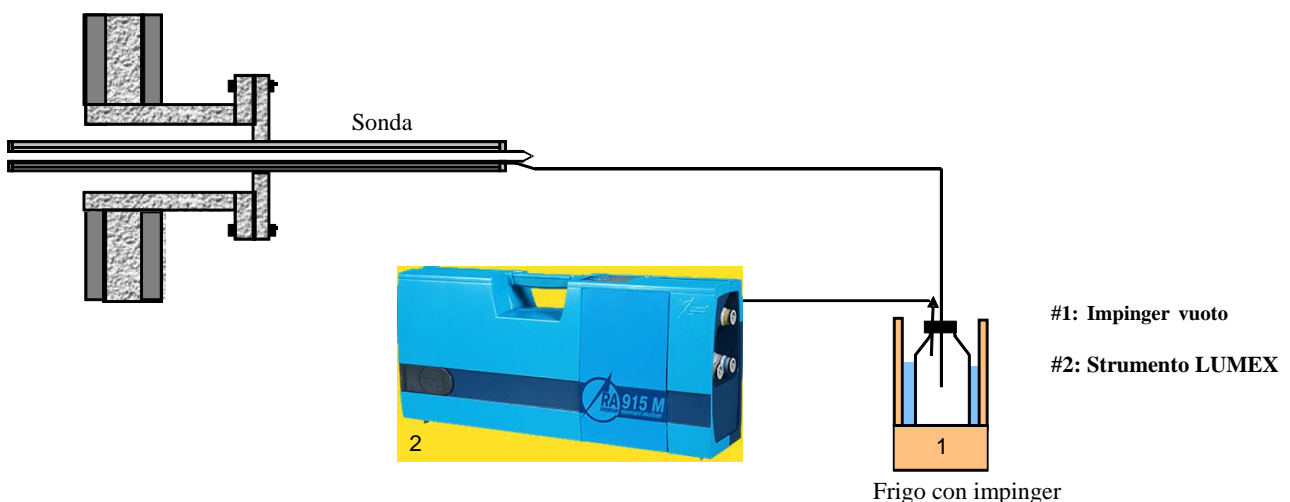


Figura 1 – Sistema impiegato per il campionamento e la misura del mercurio.

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

5.3 APPARECCHIATURE DI MISURA

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

5.4 IMPINGER PER LA RIMOZIONE DELL'UMIDITA' NEL GAS

Indicazioni per la scelta dei materiali per l'impinger da impiegare per la rimozione dell'umidità dal gas campionato sono fornite al paragrafo 5.7. Tale impinger deve essere tenuto all'interno di un bagno acqua/ghiaccio al fine di garantire una maggior rimozione dell'umidità presente nel gas campionato. Prima di effettuare il campionamento tale impinger deve essere lavato secondo la procedura riportata in [8] al fine di garantire l'assenza di contaminazioni da mercurio (vedi paragrafo 6.2). La condensa accumulata nell'impinger durante il campionamento del gas, deve essere raccolta e conservata in un flacone di conservazione in HDPE o LDPE marcato ed identificato per eventuale successiva analisi al fine di verificare l'assenza di mercurio.

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.

5.6 STRUMENTO LUMEX

Lo strumento Ohio Lumex sfrutta la spettrometria di assorbimento atomico ad effetto Zeeman con modulazione ad alta frequenza della polarizzazione della luce Zeas-HFM. La lampada a scarica di mercurio viene posta in un campo magnetico e la radiazione viene polarizzata. Attraverso una serie di specchi la radiazione attraversa un cammino ottico di circa 10 metri che isola soltanto la banda di interesse eliminando tutta la luce diffusa. Con questa tecnica analitica il segnale dipende esclusivamente dalla concentrazione di mercurio e non da polveri, aerosol o altri contaminanti che possono trovarsi nella matrice gassosa. Questi accorgimenti permettono di avere una misura on-line con limite di rilevabilità di **1 ng/Nm³** (il limite di rilevabilità del Lumex è più di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello della metodica [8]) e quindi in linea con i valori di concentrazione del mercurio nel gas in uscita dalle torri delle centrali geotermoelettriche.

5.7 MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con l'effluente gassoso contenente il 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)	
Impinger per la rimozione umidità	Vetro borosilicato	Da 250mL
Raccordi di connessione	Silicone (con una superficie interna totale < 2 cm ²)	
Flaconi di conservazione delle soluzioni di lavaggio	Polietilene a bassa densità (LDPE) Polietilene ad alta densità (HDPE)	Vedi paragrafo 6.6

6. PROCEDIMENTO

6.1 REQUISITI GENERALI

A circa 0.90 m 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 4.50 m e i punti di campionamento lungo ciascun raggio devono essere almeno quattro il cui posizionamento deve essere individuato secondo la norma UNI EN ISO 16911-1:2013. In questo tipo di torre devono essere indagati, almeno tre raggi contigui di una cella. Le misure devono essere ripetute almeno due volte nella stessa giornata (indicativamente una misura su tre raggi la mattina e una misura su tre raggi il pomeriggio).

Il valore di concentrazione del mercurio è determinato secondo la seguente formula (1):

$$C_{HG} = \frac{\sum_i^n C_i v_i}{\sum_i^n v_i} \quad (1)$$

Dove:

- C_i è la concentrazione di mercurio misurata (in ng/Nm³), nella i-esima iso-area.
- V_i è la velocità dell'aeriforme misurata (in m/s) nell'i-esima area (vedi capitolo 4 per le modalità di misura della portata di aeriforme in uscita dalla cella).

Il valore di mercurio emesso dalla cella di campionamento è determinato secondo la seguente formula (2):

$$E_{HG} = \sum_i^n C_i v_i A_i \quad (2)$$

Dove:

- A_i è l'estensione (in m²) dell'i-esima iso-area. Dato che la sezione di uscita della cella su cui sono state effettuate le misure è stata divisa in iso-aree secondo la UNI EN ISO 16911-1:2013 risulterà che $A_1=A_2=A_3=A_4$.

Per l'emissione totale si dovrà poi moltiplicare il valore di E_{HG} per il numero di celle da cui sono costituite le torri refrigeranti presenti nella centrale geotermoelettrica, ipotizzando portate di aria pressoché uguali su ogni cella. Prima di effettuare la misura di mercurio emesso deve essere verificato che il motore della ventola della cella di misura, abbia un assorbimento compreso entro $\pm 10\%$ del valore di assorbimento massimo dei motori delle ventole delle celle di emissione. Nel caso non siano rispettati questi limiti, la misura del mercurio emesso viene svolta lo stesso e i risultati saranno successivamente normalizzati per un fattore di correzione così come previsto nel DGR 1743 del 8/5/2014.

6.2 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA

Tutte le parti dell'apparecchiatura di campionamento (Tabella 1 paragrafo 5.7) che possono entrare in contatto con il mercurio devono essere pulite prima del campionamento.

IGG-CNR-5 METHOD

La pulizia sarà eseguita utilizzando il procedimento riportato in [8] (Appendice A.2 per la sonda e i tubi di connessione e Appendice A.3 per l'impinger di raccolta dell'umidità del gas campionato).

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.

6.3 PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA

6.3.1 Prove di tenuta

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

6.3.2 Installazione dell'apparecchiatura

Installare l'apparecchiatura di campionamento e misura 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 e misura installate sul piano di calpestio devono rispettare le normative vigenti in termini di sicurezza. Evitare qualsiasi flusso gassoso non intenzionale attraverso l'apparecchiatura di misura. La sonda di prelievo è costituita da un tubo in teflon di diametro 10mm vincolato 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.

6.4 PRESTAZIONI DELLA MISURA

Montare l'apparecchiatura e controllare le eventuali perdite. Avviare lo strumento LUMEX, 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.

Eeguire la misura del mercurio per un tempo idoneo (circa 5-10 minuti) ad ottenere un valore di concentrazione di mercurio (espresso in ng/Nm^3) stabile. Per ogni sessione di prelievo devono essere effettuate tre repliche in parallelo. Dopo il tempo di campionamento richiesto, interrompere l'estrazione dell'effluente gassoso e spostare la sonda in corrispondenza del successivo affondamento

6.5 SMONTAGGIO DELL'APPARECCHIATURA

6.5.1 Risciacquo dei tubi di connessione al primo assorbitore

Vedi Appendice A.2 di [8].

6.5.2 Risciacquo dell'apparecchiatura di campionamento

Dopo ogni misurazione, per la procedura di lavaggio vedi Appendice A.2 di [8]. Le soluzioni di lavaggio di cui ai paragrafi 6.5.1 e del presente paragrafo devono essere riunite e conservate in un flacone marcato ed identificato per successiva analisi.

6.7 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. 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 condensa e soluzioni di lavaggio;
- 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;

IGG-CNR-5 METHOD

- j) data e ora del campionamento;
- 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

Test statistico di validazione della metodica strumentale

CNR-IGG in collaborazione con il laboratorio chimico di Enel Green Power ha effettuato delle campagne sperimentali tese a verificare l'effettiva riproducibilità tra le misure ottenute con l'attuale metodica CNR-M3 (che modifica ed integra la UNI EN 13211:2003) e quelle ottenute con la metodica strumentale sopra descritta.

Sono state quindi effettuate delle campagne sperimentali su tre centrali diverse al fine di verificare la riproducibilità delle misure ottenute con le due metodiche sopra citate per diverse concentrazioni di mercurio nel gas emesso dalle torri.

Le centrali in cui sono state effettuate le misure sono:

- Centrale geotermoelettrica di Selva caratterizzata da una bassa concentrazione di mercurio ($< 100 \text{ ng/Nm}^3$) nel gas in uscita dalle torri refrigeranti. Presso tale centrale la campagna sperimentale è stata svolta in data 5 Ottobre 2017.
- Centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio 5 caratterizzata da una concentrazione di mercurio compresa tra 300 ng/Nm^3 e 700 ng/Nm^3 nel gas in uscita dalle torri refrigeranti. Presso tale centrale la campagna sperimentale è stata svolta in data 12 Ottobre 2017.
- Centrale geotermoelettrica di Piancastagnaio 4 caratterizzata da un'elevata concentrazione di mercurio ($> 800 \text{ ng/Nm}^3$) nel gas in uscita dalle torri refrigeranti. Presso tale centrale la campagna sperimentale è stata svolta in data 10 Ottobre 2017.

In ogni campagna sperimentale sono stati effettuati:

- cinque replicati con la metodica CNR-M3. Per ogni replica è stato effettuato il prelievo in quattro affondamenti.
- tre repliche, per ciascun affondamento, con la metodica strumentale. Per ciascun affondamento, le tre repliche sono state effettuate rispettivamente all'inizio a metà e a fine del prelievo effettuato con metodica CNR-M3.

Gli affondamenti sono gli stessi per entrambe le metodiche e sono quelli riportati al capitolo 7.1 della metodica CNR-M3 per le torri a tiraggio forzato. Tutte le suddette repliche sono state effettuate lungo un unico raggio di misura.

Di seguito si riportano i risultati delle misure effettuate con le due metodiche (metodica CNR-M3 e metodica strumentale), nelle tre centrali sopra elencate:

IGG-CNR-5 METHOD

Tabella A.1 – Misure mercurio gas uscita torre presso la centrale di Selva con strumento Lumex (ng/Nm³)

	fase iniziale			fase centrale			fase finale			MEDIA
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 1
AFFONDAMENTO 1 3,20 m	53	51	50	39	41	40	45	45	46	45
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 2
AFFONDAMENTO 2 2,00 m	51	46	48	40	43	41	46	44	46	45
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 3
AFFONDAMENTO 3 1,20 m	35	35	35				38	37	37	36
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 4
AFFONDAMENTO 4 0,5 m	40	37	37	40	41	40	40	40	40	39
							MEDIA TOTALE (ng/Nm3)			41
							DEV STD (ng/Nm3)			5

Tabella A.2 – Misure mercurio gas uscita torre presso la centrale di Selva con metodica CNR-M3 (ng/Nm³).

Repliche	Concentrazione Hg (ng/Nm ³)
Replica 1	52
Replica 2	39
Replica 3	43
Replica 4	42
Replica 5	54
MEDIA	46
STD DV	6,6

IGG-CNR-5 METHOD

Tabella A.3 – Misure mercurio gas uscita torre presso la centrale di Piancastagnaio 5 con strumento Lumex (ng/Nm³)

	fase iniziale			fase centrale			fase finale			MEDIA
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 1
AFFONDAMENTO 1 3,20 m	696	657	703	608	671	633	658	645	615	654
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 2
AFFONDAMENTO 2 2,00 m	696	632	660	629	687	670	649	659	668	661
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 3
AFFONDAMENTO 3 1,20 m	656	611	621				647	649	709	649
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 4
AFFONDAMENTO 4 0,5 m	420	409	437	409	432	402	396	387	412	412
							MEDIA TOTALE (ng/Nm3)			594
							DEV STD (ng/Nm3)			113

Tabella A.4 – Misure mercurio gas uscita torre presso la centrale di Piancastagnaio 5 con metodica CNR-M3 (ng/Nm³).

Repliche	Concentrazione Hg (ng/Nm ³)
Replica 1	657
Replica 2	654
Replica 3	615
Replica 4	634
Replica 5	548
MEDIA	622
STD DV	44,5

IGG-CNR-5 METHOD

Tabella A.5 – Misure mercurio gas uscita torre presso la centrale di Piancastagnaio 4 con strumento Lumex (ng/Nm³)

	fase iniziale			fase centrale			fase finale			MEDIA
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 1
AFFONDAMENTO 1 3,20 m	1177	1159	1146	1117	1113	1138	1113	1109	1068	1127
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 2
AFFONDAMENTO 2 2,00 m	1154	1103	1129	1070	1083	1108	1079	1052	1026	1089
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 3
AFFONDAMENTO 3 1,20 m	1001	1006	1081				993	977	929	998
	Hg 1	Hg 2	Hg 3	Hg 4	Hg 5	Hg 6	Hg 7	Hg 8	Hg 9	MEDIA 4
AFFONDAMENTO 4 0,5 m	819	769	828	796	814	824	856	891	904	833
							MEDIA TOTALE (ng/Nm3)			1012
							DEV STD (ng/Nm3)			126

Tabella A.6 – Misure mercurio gas uscita torre presso la centrale di Piancastagnaio 4 con metodica CNR-M3 (ng/Nm³).

Repliche	Concentrazione Hg (ng/Nm ³)
Replica 1	963
Replica 2	957
Replica 3	941
Replica 4	1016
Replica 5	942
MEDIA	964
STD DV	30,6

Per valutare l'equivalenza delle misure fornite dalle due metodiche, è stato impiegato il metodo statistico denominato "Test t di Student a due medie".

In Tabella A.7, si riportano i risultati dell'analisi statistica effettuata, dove:

- $\langle X \rangle_{M3}$ è il valor medio delle misure effettuate con metodica CNR-M3.
- $\langle X \rangle_{LUMEX}$ è il valor medio delle misure effettuate con metodica strumentale.
- s_{M3} è la deviazione standard delle misure effettuate con metodica CNR-M3.
- s_{LUMEX} è la deviazione standard delle misure effettuate con metodica strumentale.
- t_{calc} è la variabile ausiliaria t della distribuzione di Student ottenuta dalle misure delle due metodiche. Tale variabile è ottenuta dalla seguente formula:

IGG-CNR-5 METHOD

$$t_{calc} = \frac{(\langle X \rangle_{M3} - \langle X \rangle_{LUMEX})}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_{M3}} + \frac{1}{n_{LUMEX}}}}$$

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_{M3} - 1)s_{M3}^2 + (n_{LUMEX} - 1)s_{LUMEX}^2}{n_{M3} + n_{LUMEX} - 2}}$$

Dove: n_{M3} e n_{LUMEX} sono rispettivamente il numero di replicati effettuati con metodica CNR-M3 e metodica strumentale.

- t_{ref} è la variabile ausiliaria t della distribuzione di Student calcolata con una confidenza del 95% sul numero totale di gradi di libertà n_{GL} del sistema pari a:

$$n_{GL} = n_{M3} + n_{LUMEX} - 2$$

Il test statico risulta superato se $t_{calc} < t_{ref}$.

Tabella A.7 – Comparazione statistica delle metodiche CNR-M3 e metodo Lumex tramite Test t di Student a due medie.

IMPIANTO	$\langle X \rangle_{M3}$	$\langle X \rangle_{LUMEX}$	s_{M3}	s_{LUMEX}	tcalc	tref.	Test t superato?
SELVA	46	41	7	5	1,84	2,03	OK
PC-4	964	1012	31	126	0,84	2,03	OK
PC-5	622	594	45	113	0,54	2,03	OK

Dalla suddetta analisi statistica si evince che il test t è superato per ogni intervallo di concentrazione del mercurio investigato, per cui si può affermare che le due metodiche sono riproducibili e forniscono misure equivalenti. Pertanto la metodica strumentale che impiega lo strumento Lumex, può considerarsi validata ed applicabile alle misure in oggetto in alternativa al metodo CNR-M3.