



Consiglio Nazionale delle Ricerche
National Research Council of Italy

Istituto di Geoscienze e Georisorse
Institute of Geosciences and Earth Resources



CNR-IGG sede centrale c/o Area della Ricerca di Pisa - via G. Moruzzi n.1 - 56124, Pisa

C.N.R. ISTITUTO DI GEOSCIENZE E GEORISORSE Via G. Moruzzi, 1 – 56124 PISA
12297
DOCUMENTAZIONE

**Procedura di campionamento e analisi per la determinazione
dell'idrogeno solforato in uscita dagli impianti di teleriscaldamento
che utilizzano fonti geotermiche**

**METODO GAS-CROMATOGRAFICO
METODO IGG-ICCOM/CNR-8 (M8)**

C.N.R.- Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Geoscienze e Georisorse
in collaborazione con Enel Green Power Italia

**Autori: Alessandro Lenzi^{1,3} Mario Mussi¹, Antonio Caprai¹, Alessandro D'Ulivo², Massimo Onor²,
Marco Paci³, Alessandro Bettini³, Alessio Ricciardi³, Laura Cappelli³, Lorenzo Tampucci³**

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

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

³Enel Green Power Italia

Metodo: IGG-ICCOM/CNR-8 (M8)

Revisione: 0

Edizione: 10.12.2020

Indice

1.	SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE.....	3
2.	NOTE SULLA SICUREZZA	3
3.	TERMINI E DEFINIZIONI	3
4.	PRINCIPIO DEL METODO.....	3
5.	APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO	3
5.1	CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO.....	3
5.2	REQUISITI GENERALI	3
5.3	APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO	4
5.3.1	TRAPPOLA UMIDITA'	4
5.3.2	CONNESSIONI.....	4
5.3.3	FIALE PER IL CAMPIONAMENTO	4
5.3.4	MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO	5
5.3.5	CONTALITRI	5
6.	REAGENTI.....	5
6.1	GENERALITÀ	5
6.2	REAGENTI PER IL CAMPIONAMENTO.....	5
6.3	REAGENTI PER L'ANALISI GC	5
6.4	AGENTI PER LA PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO	6
7.	PROCEDIMENTO	6
7.1	PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA	6
7.2	PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA	6
7.2.1	INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA NELLA POSIZIONE DI CAMPIONAMENTO	6
7.3	CAMPIONAMENTO.....	6
7.4	ANALISI	7
8.	ESPRESSIONE DEI RISULTATI.....	7
8.1	CALCOLO DEL CONTENUTO DELL' IDROGENO SOLFORATO.....	7
8.2	CALCOLO DELLA DENSITA' MEDIA DEL GAS UMIDO	10
8.3	ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE	10
8.4	CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI	10
9.	RAPPORTO DI PROVA	11
10.	RIFERIMENTI NORMATIVI E BIBLIOGRAFICI	12
•	APPENDICE A: TEST SUGLI EFFETTI DELLA ANIDRIFICAZIONE CON PERCLORATO DI MAGNESIO SULLA CONCENTRAZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO NEL CAMPIONAMENTO DEL GAS.....	13
	APPENDICE B: DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI UMIDITA'	17
	APPENDICE C: ACCETTABILITÀ DEI DATI REPLICATI (TRE REPLICHE IN PARALLELO)	19

Procedura di campionamento e analisi per la determinazione dell'idrogeno solforato in uscita dagli impianti di teleriscaldamento che utilizzano fonti geotermiche

1. SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

Il presente documento definisce il metodo gas-cromatografico, per la corretta misura dell'idrogeno solforato negli effluenti gassosi emessi dagli impianti di teleriscaldamento che utilizzano fonti geotermiche.

2. NOTE SULLA SICUREZZA

La seguente procedura prevede campionamenti su impianti e analisi di laboratorio. Devono quindi essere utilizzati tutti i dispositivi di protezione individuale per le prove in impianto (es elmetto, occhiali, guanti, scarpe di sicurezza) e per le analisi di laboratorio (es occhiali, camice, scarpe di sicurezza da laboratorio).

3. TERMINI E DEFINIZIONI

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

Teleriscaldamento: Il teleriscaldamento è una forma di riscaldamento che consiste nella distribuzione attraverso reti di tubazioni coibentate (perlopiù interrate), di acqua calda ottenuta da scambio di calore con fluidi geotermici.

Idrogeno solforato: idrogeno solforato (H_2S) come specie gassosa.

Campionamento: campionamento di gas da opportuna presa di prelievo da 1" - 2" in fiale di vetro.

4. PRINCIPIO DEL METODO

Il gas in uscita dall'impianto di teleriscaldamento viene campionato tramite una sonda a cui è collegato un tubo in teflon per il trasporto del gas alle fiale di campionamento. Nell'effluente in uscita dal teleriscaldamento non è presente particolato solido secco, rendendo non necessario l'utilizzo di filtri per la sua rimozione.

Il campionamento dei gas naturali, da analizzare per via gas-cromatografica, viene eseguito facendo fluire l'effluente all'interno di apposite fiale in vetro del tipo "a doppio rubinetto", previa disidratazione con anidrone (magnesio perclorato) e successiva analisi gascromatografica (GC), sul gas secco.

I dati di campionamento e analisi sono combinati e i risultati espressi in percentuale in peso (%p/p) di idrogeno solforato riferiti al gas tal quale.

5. APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

5.1 CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO

Il prelievo dovrà essere eseguito da una apposita presa klinger da 1"-2". È necessario verificare che la presa non risulti ostruita per permettere il corretto campionamento. Per la corretta verifica è necessario far gorgogliare in acqua il gas in uscita dalla sonda di campionamento.

5.2 REQUISITI GENERALI

L'apparecchiatura di campionamento è costituita da:

- Una sonda con tubi in teflon di diametro 8-10mm. Per questa applicazione viene utilizzata una sonda a temperatura non controllata e priva di ugello. La sonda deve essere di lunghezza ridotta massimo 1 metro (il campionamento deve essere effettuato vicino la presa di prelievo) per impedire l'eventuale condensazione dell'umidità del gas campionato (appendice A);
- Una trappola anidrone (magnesio perclorato) per la determinazione dell'umidità;
- Un contalitri volumetrico per quantificare il volume di gas campionato necessario per la determinazione dell'umidità;
- Una bilancia tecnica (a due cifre decimali) per la quantificazione dell'umidità effettuata per differenza di peso (dai 5 ai 10 g) di una trappola di circa 100 g.

In **Figura 1** si riporta lo schema del sistema impiegato per il campionamento, precisando che è necessario campionare almeno n°3 fiale di gas al fine di effettuare l'analisi con metodo gas-cromatografico.

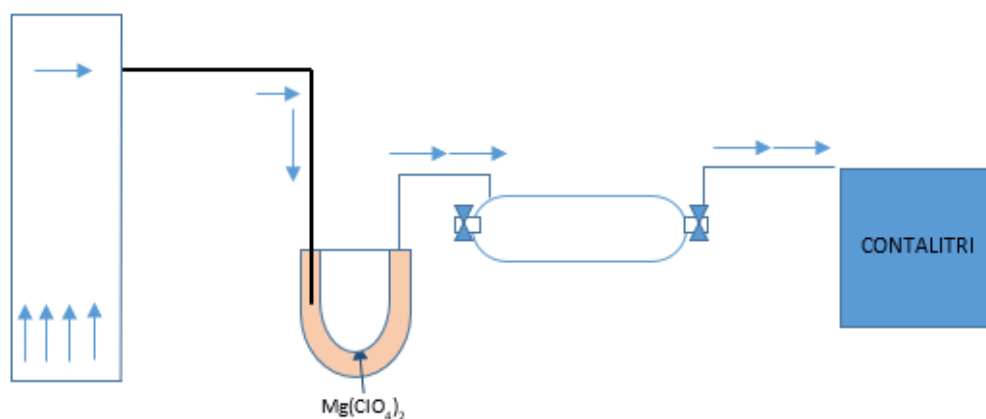


Figura 1: Sistema di campionamento utilizzato nel metodo gas-cromatografico

5.3 APPARECCHIATURE DI CAMPIONAMENTO

L'apparecchiatura prevede una sonda di campionamento non riscaldata composta da materiali di cui al paragrafo 5.3.4.

5.3.1 TRAPPOLA UMIDITA'

Per la disidratazione del gas naturale, una trappola per umidità riempita di magnesio perclorato deve essere posizionata a monte della fiala di campionamento.

5.3.2 CONNESSIONI

Indicazioni per la scelta dei materiali per le connessioni tra le diverse parti dell'apparecchiatura di campionamento sono fornite al paragrafo 5.3.4 e devono essere utilizzate per le parti a contatto con l'effluente gassoso contenente idrogeno solforato.

5.3.3 FIALE PER IL CAMPIONAMENTO

Le fiale, rappresentate in Figura 2, devono essere in vetro PIREX a "doppio rubinetto" di volume circa 150 ml. I rubinetti sono realizzati in vetro e PTFE tipo ROTAFLO.

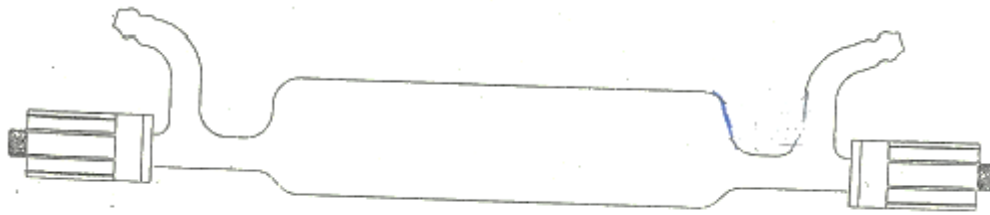


Figura 2 Fiale di campionamento con metodo gas-cromatografico

5.3.4 MATERIALI PER L'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Le parti dell'apparecchiatura di campionamento a contatto con l'effluente gassoso sono costituite dai materiali riportati in Tabella 1.

Tabella 1 Materiali per l'apparecchiatura di campionamento

Parte della apparecchiatura	Materiale
Sonda di campionamento	Acciaio con tubazione di aspirazione in PTFE (teflon)
Trappole umidità	Vetro borosilicato riempito di magnesio perclorato
Raccordi di connessione	Silicone
Fiale di campionamento	Vetro PIREX con rubinetti realizzati in vetro e PTFE tipo ROTAFLO

5.3.5 CONTALITRI

A valle del sistema di campionamento deve essere inserito un contaltri volumetrico per quantificare il volume di gas campionato necessario per la determinazione dell'umidità.

6. REAGENTI

6.1 GENERALITÀ

Utilizzare esclusivamente reagenti di grado analitico riconosciuto ed acqua distillata o deionizzata:

6.2 REAGENTI PER IL CAMPIONAMENTO

- Magnesio perclorato anidro $Mg(ClO_4)_2 \rightarrow$ sale commerciale al 99%

6.3 REAGENTI PER L'ANALISI GC

- Standard a concentrazione nota, corredato di certificato analitico dei principali costituenti

geotermici (H₂S, CO₂, H₂, CH₄, N₂, O₂) → miscele gassose

6.4 AGENTI PER LA PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA DI CAMPIONAMENTO

Utilizzare i reagenti appropriati per la pre-pulizia dell'apparecchiatura di campionamento, vedi punto 7.1.

7. PROCEDIMENTO

7.1 PRE-PULIZIA DELL'APPARECCHIATURA

Tutte le parti dell'apparecchiatura di campionamento (Tabella 1 paragrafo 5.3.4) che possono entrare in contatto con i fluidi campionati ed i reagenti utilizzati, devono essere pulite prima del campionamento.

Si consiglia di effettuare la pulizia delle fiale estraendo eventuali residui gassosi di campionamenti precedenti, mediante aspirazione con pompa a vuoto.

7.2 PREPARAZIONE E INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA

7.2.1 *INSTALLAZIONE DELL'APPARECCHIATURA NELLA POSIZIONE DI CAMPIONAMENTO*

Collegare la sonda di campionamento (costituita raccordo in acciaio e tubo si aspirazione in teflon di diametro 8-10 mm) alla valvola klinger da 1"-2" posizionata sulla tubazione in uscita dell'effluente gassoso. Tutte le apparecchiature di campionamento installate devono rispettare le normative vigenti in termini di sicurezza. Evitare qualsiasi flusso gassoso non intenzionale attraverso l'apparecchiatura di campionamento prima del campionamento stesso.

- Posizionare 1 trappola in vetro "ad U" riempita con magnesio perclorato;
- Connettere la linea di campionamento alla fiala in vetro a doppio rubinetto;
- Collegare all'uscita della fiala il contatore volumetrico.

7.3 CAMPIONAMENTO

Eeguire il campionamento in conformità alle normative vigenti in termini di sicurezza. Per ogni sessione di prelievo devono essere effettuate tre repliche in serie campionando 20 litri di gas (quantità necessaria per la determinazione del contenuto di umidità – Appendice B).

Collegare con accuratezza la trappola alla presa di prelievo tramite un tubo di gomma siliconica. Mantenere i rubinetti chiusi. All'uscita della trappola collegare, tramite un altro tubo di gomma, la fiala in vetro "a doppio rubinetto" e connettere all'uscita della fiala un contatore volumetrico. Aprire tutti i rubinetti fino al termine del campionamento.

Per concludere i campionamenti chiudere il rubinetto di uscita della fiala in vetro e successivamente quello di ingresso ed i rubinetti della trappola quindi interrompere l'estrazione dell'effluente gassoso. Registrare le letture (volume prelevato misurato dal dispositivo di campionamento o calcolato come differenza dei volumi registrati dal contatore volumetrico a fine ed inizio prelievo) del dispositivo di misurazione del gas, la pressione e la temperatura del gas campionato.

7.4 ANALISI

Nel presente paragrafo è descritta la procedura analitica da seguire per l'analisi dei gas.

I gas vengono analizzati con gas-cromatografo in grado di separare le seguenti specie gassose : CO₂, H₂S, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO e He.

Un esempio di gas cromatografo viene riportato di seguito:

- Due loop di iniezione in serie che permettano di iniettare contemporaneamente su due canali, uno con elio come gas di trasporto per la separazione di CO₂, H₂S, O₂, N₂, CH₄ e CO e uno con azoto come gas di trasposto per la separazione di He e H₂
- Sistema di misura della pressione al momento del caricamento del campione
- 2 colonne impaccate in serie HayeSep R 8 ft 1/8 X 2mm mesh 80/100 e Molsieve 13X 10ft 1/8 X 2mm mesh 80/100 per separare CO₂, H₂S, O₂, N₂, CH₄ e CO
- 1 colonna impaccata Mosieve 13X 10ft 1/8 x 2mm mesh 80/100
- Metanatore per trasformare il CO in CH₄ previo bypass delle specie solforate
- Rivelatore TCD per l'analisi della concentrazione di CO₂, H₂S, O₂, N₂, CH₄ e con in serie rivelatore FID per analisi della concentrazione del CO
- Rivelatore TDC per l'analisi della concentrazione di He e H₂
- Carrier gas Elio per determinazione CO₂, H₂S, O₂, N₂, CH₄ e CO
- Carrier gas Azoto per determinazione H₂

Il sistema di iniezione deve essere strutturato al fine di poter analizzare campioni a pressioni diverse da quella atmosferica.

Il risultato deve essere quindi corretto per essere riportato alla pressione di calibrazione, moltiplicando il risultato dell'i-esimo gas per il rapporto tra la pressione al momento della calibrazione e la pressione misurata al momento del caricamento del campione.

$$\%Gas_i\text{corretto} = \%Gas_i\text{analisi} * \frac{P\text{ calibrazione}}{P\text{ analisi}}$$

Tale correzione viene generalmente effettuata dai programmi dello strumento con la sola immissione delle due pressioni.

8. ESPRESSIONE DEI RISULTATI

8.1 CALCOLO DEL CONTENUTO DELL' IDROGENO SOLFORATO

Di seguito i calcoli per la determinazione della concentrazione di H₂S presente nel gas campionato privo di umidità:

$$cvn_{H_2S} = cv_{H_2S} * \frac{100}{cv_{H_2} + cv_{O_2} + cv_{N_2} + cv_{CH_4} + cv_{CO_2} + cv_{H_2S}} \quad (1)$$

Dove:

cvn_{H₂S}: Concentrazione normalizzata (*) dell'idrogeno solforato (%v/v);

- CV_{H₂}: Concentrazione ottenuta da analisi gas cromatografica dell'Idrogeno (%v/v);
- CV_{O₂}: Concentrazione ottenuta da analisi gas cromatografica dell'Ossigeno (%v/v);
- CV_{N₂}: Concentrazione ottenuta da analisi gas cromatografica dell'Azoto (%v/v);
- CV_{CH₄}: Concentrazione ottenuta da analisi gas cromatografica del Metano (%v/v);
- CV_{CO₂}: Concentrazione ottenuta da analisi gas cromatografica della Anidride Carbonica (%v/v);
- CV_{H₂S}: Concentrazione ottenuta da analisi gas cromatografica dell'idrogeno solforato (%v/v);

() Normalizzazione: ogni singola concentrazione ottenuta dall'analisi gas cromatografica deve essere normalizzata a 100. Questo processo si ottiene dividendo la singola concentrazione con la somma dei valori ottenuti di tutte le concentrazioni sopra riportate e moltiplicando per cento.*

Di seguito i calcoli per la determinazione della concentrazione di H₂S presente nel gas campionato umido.

Ai fini dell'espressione dei risultati è necessario quantificare il contenuto di umidità:

$$U = \left(\frac{P_1 - P_0}{V_1 * 10} \right) \quad (2)$$

Dove:

- U: contenuto di umidità presente nel gas secco (g/100 mL);
- P₀: peso della trappola riempita di anidrone prima della misura (g);
- P₁: peso della trappola riempita di anidrone dopo la misura (g);
- V₁: volume del gas fluito nella trappola misurato dal contatore volumetrico (L);

Occorre poi normalizzare (P = 1013.25 hPa; T = 273.15 °C) il risultato suddetto:

$$U_n = U * \frac{(T+273.15)}{273.15} * \frac{1013.25}{p} \quad (3)$$

Dove:

- U_n: contenuto di umidità presente nel gas in condizioni normali (g/100 NmL);
- T: temperatura del gas campionato misurata al contatore volumetrico (°C);

P: pressione del gas campionato misurata al contatore volumetrico (hPa);

Calcolo delle quantità dei vari componenti in 100 NmL di gas secco:

$$P_c = PM_c * c_{nc} / 22414 \quad (4)$$

Dove:

P_c: contenuto di un singolo componente presente nel gas in condizioni normali (g/100 NmL);

PM_c: peso molecolare del singolo componente (u.m.a.);

c_{nc}: concentrazione del singolo componente normalizzata a 100 nel gas secco (% v/v);

Esempio per il componente H₂S:

$$P_{H2S} = 34.08 * c_{nH2S} / 22414 \quad (5)$$

Calcolo del peso totale di 100 mL di gas umido (100 NmL di gas secco + Umidità associata ai 100 NmL di gas secco):

$$P_{tot} = P_{H2} + P_{O2} + P_{N2} + P_{CH4} + P_{CO2} + P_{H2S} + U_n \quad (6)$$

Calcolo della concentrazione di un singolo componente nel gas umido espressa in % p/p:

$$C_{pc} = P_c / P_{tot} * 100 \quad (7)$$

Dove:

C_{pc}: concentrazione di un singolo componente presente nel gas umido (% p/p);

P_c: peso di un singolo componente in 100 NmL di gas secco (g);

P_{tot}: Peso totale di 100 NmL di gas umido (g);

Esempio per il componente H₂S:

$$C_{pH2S} = P_{H2S} / P_{tot} * 100 \quad (8)$$

Dove:

C_{pH_2S} : concentrazione del componente H_2S presente nel gas umido (% p/p);

8.2 CALCOLO DELLA DENSITA' MEDIA DEL GAS UMIDO

Per il calcolo della densità media del gas umido procedere come descritto di seguito:

Calcolo delle millimoli totali presenti in 100 mL di gas umido:

$$mm_{tot} = 100/22.414 + U_n * 1000/18 \quad (9)$$

mm_{tot} : millimoli totali presenti in 100 mL di gas umido;

c_{nc} : concentrazione del singolo componente normalizzata a 100 nel gas secco (% v/v);

Calcolo della densità media del gas umido:

$$D_{gu} = \frac{mm_{H_2} * 2.016 + mm_{O_2} * 32 + mm_{N_2} * 28.01 + mm_{CH_4} * 16.04 + mm_{CO_2} * 44.01 + mm_{H_2S} * 34.08 + U_n * 1000/18}{mm_{tot} * 22.414} \quad (10)$$

Dove:

D_{gu} : densità media del gas umido (g/NL ovvero kg/Nm^3);

mentre per le millimoli di ogni componente del gas secco si utilizza il calcolo:

$$mm_x = cv_x / 22.414 - (x \text{ componenti del gas secco})$$

[Il separatore decimale utilizzato nelle formule è il "."]

8.3 ACCETTABILITA' DELLE REPLICHE

Vedi appendice C

8.4 CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI

La validazione del metodo ha previsto l'esecuzione di test statistici in collaborazione tra CNR e Enel Green Power Italia. Tali test hanno permesso di individuare i valori di riferimento per la quantificazione di:

Limite di rilevazione inferiore stimato pari a 0.011 % p/p;

Standard deviation sperimentale pari a 0.004 % p/p per una concentrazione media pari a 0.17 %p/p.

In Tabella 2 sono riportate le misure effettuate ed i valori dell'intervallo di confidenza $IC_{99\%}$ calcolato sulla base delle misure effettuate presso l'impianto di teleriscaldamento attiguo alla C.le di N.Gabbro di Enel Green Power Italia.

Tabella 2 Analisi statistica per individuazione dei principali indicatori statistici e dell'Intervallo di Confidenza per accettabilità repliche

Test teleriscaldamento CGTE N.Gabbro 17.11.2020 – analisi H ₂ S	Valore	u.m.
Results of the measurements	0.179	(% m/m)
	0.180	(% m/m)
	0.173	(% m/m)
	0.172	(% m/m)
	0.182	(% m/m)
	0.176	(% m/m)
Mean	0.177	(% m/m)
Median	0.177	(% m/m)
Experimental standard deviation (s)	0.004	(% m/m)
CV% (s/mean*100)	2.2	%
Number of data	6	n
IC(95%)	0.008	(% m/m)
IC(99%)	0.013	(% m/m)

Sulla base delle prove riportate in Appendice A l'effetto dell'utilizzo di una fiala all'anidrone sull'accuratezza dell'analisi è stato valutato con un recupero pari al 100%.

9. RAPPORTO DI PROVA

Il rapporto di prova deve contenere almeno le informazioni seguenti:

- riferimento al presente metodo;
- riferimento al verbale di campionamento;
- identificazione e numero del/dei campione/i;
- descrizione di impianto e processo;
- condizioni operative dell'impianto;
- posizione dei punti di campionamento;
- volume/i di campionamento;
- contenuto di Idrogeno Solforato totale come concentrazione in massa riferita all'effluente gassoso;

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

10. RIFERIMENTI NORMATIVI E BIBLIOGRAFICI

Il presente metodo rimanda a disposizioni contenute in altre pubblicazioni. Tali riferimenti normativi, con i relativi aggiornamenti, sono di seguito elencati.

- 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
- Chemistry and Geothermal Systems (Energy science and engineering), Feb 1978, by A.J. Ellis and W.A.J. Mahon
- JCGM 100:2008 "Evaluation of Measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)
- Student, 'The Probable Error of a Mean', Biometrika, Vol. 6, No. 1 (Mar., 1908), pp. 1-25
- R. A. Fisher, M. A., 'Application of Student's distribution', Metron, 5: 90-104 (1925)
- Compendium of Chemical Terminology, Gold Book, Version 2.3.3, 2014-02-24, <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>

APPENDICE A: TEST SUGLI EFFETTI DELLA ANIDRIFICAZIONE CON PERCLORATO DI MAGNESIO SULLA CONCENTRAZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO NEL CAMPIONAMENTO DEL GAS

Premessa

Nella presente Appendice vengono riportati i risultati analitici del test effettuato al fine di verificare eventuali interferenze distruttive sulla concentrazione dell'acido solfidrico (H_2S) che si potrebbero manifestare a causa del perclorato di magnesio, utilizzato come prodotto anidrificante durante il campionamento di gas geotermici umidi.

Il perclorato è posto all'interno un gorgogliatore tra due strati di cotone e il gas fluisce dall'alto per uscire lateralmente.

Uno schema del sistema di anidificazione è riportato in Figura 3.

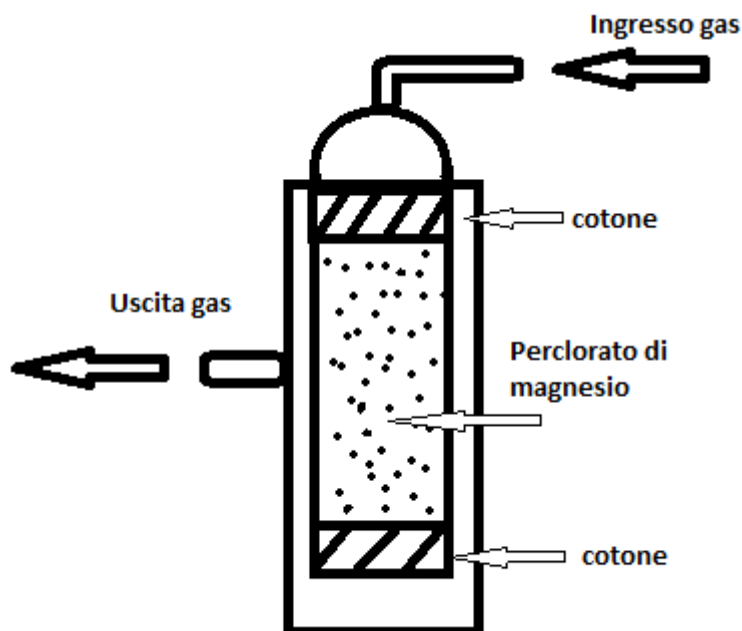


Figura 3 Sistema di anidificazione

Materiali e reattivi

Per le prove sono state utilizzati:

- Perclorato di magnesio 99%,
- Acqua demi ultrapura,
- Gorgogliatori,
- Fiale in vetro per la raccolta di gas,
- Standard di H_2S (conc. 2.000 ± 0.034 % v/v) contenuto in bombole da 10 litri in matrice di azoto,
- Gas cromatografo TQtara 4680.

Prove effettuate

Per tutte e tre le tipologie di prove il gas è stato prelevato da una bombola di gas standard certificato di H₂S (conc. 2.000 ± 0.034 % v/v) a cui è stato collegato un riduttore di pressione per ridurla a 1,2 bar assoluti.

Il gas da analizzare è stato raccolto in fiale da 150 ml di vetro come quelle riportate in Figura 4



Figura 4 Fiala

Prova denominata “bianco”

Per la prova denominata “bianco” sono state campionate sei fiale direttamente dall’uscita del riduttore di pressione della bombola di gas standard certificato di H₂S. Ogni fiala è stata lasciata fluire per circa due minuti prima di chiudere il rubinetto esterno e successivamente quello interno. Ciò ha permesso di avere fiale in leggera pressione ed evitare l’ingresso di aria.

Prova denominata “Perclorato secco”

Il prelievo è stato effettuato anteposando ad ogni fiala il sistema per l’anidificazione posto immediatamente a valle del riduttore di pressione, come riportato in Figura 5. È stata seguita quindi la stessa procedura descritta nel paragrafo precedente per il flussaggio e chiusura delle tre fiale.



Figura 5 Sistema di prelievo gas

Prova denominata “Perclorato Umido”

Durante il campionamento reale su impianto è stato accertato che, nella fase di prelievo delle fiale di un gas, vengono assorbiti sul perclorato al massimo 10 g di acqua. Per verificare l'effetto dell'anidrificante umido è stata utilizzato un filtro anidrone umido preparato facendo fluire dell'aria compressa in acqua tramite un gorgogliatore e convogliato l'aria in uscita dal gorgogliatore nel sistema anidrificante fino a quando non fossero evaporati circa 10 ml di acqua dal gorgogliatore.

In Figura 6 viene riportata il sistema sopra descritto per la preparazione della cartuccia con perclorato umido.



Figura 6 Umidificazione del perclorato

Dopo tale operazione è stato prelevato gas su tre fiale a cui è stato anteposto il sistema anidrificante umido sopra descritto effettuando il prelievo in condizioni analoghe a quelle descritte nei paragrafi precedenti.

Analisi e Risultati

Le analisi del contenuto di H_2S presente nelle fiale è stato effettuato mediante analisi gascromatografica secondo la procedura riportata di seguito.

- Sistema iniezione mediante loop (volume loop) termostato e misura della pressione del campione al momento dell'iniezione. Temperatura iniettore 120°C
- Rivelatore thermal conductivity detector (TCD) Temperatura detector (200 °C)
- Gas di trasporto elio in modalità di pressione costante (20 psi)
- Colonne impaccate HayeSep R (GC packed column in Nickel tubing, length 6 ft (1.83 m), 1/8 in. OD, 2 mm ID, Hayesep R packing, mesh size 80/100, pre-conditioned) e MolSieve 13X (J&W GC packed column in stainless steel tubing, length 10 ft (3.05 m), 1/8 in. OD, 2 mm ID, mesh size 80/100, pre-conditioned)

Nella Tabella 3 vengono riportati i valori ottenuti normalizzati alla pressione di calibrazione (960 mbar).

Tabella 3 – Risultati analitici

Prova bianco	H ₂ S	Prova perclorato secco	H ₂ S	Prova perclorato umido	H ₂ S
	(%v/v)		(%v/v)		(%v/v)
1°	2.01	1	2.03	1	2.00
2°	2.03	2	2.01	2	1.98
3°	1.96	3	1.99	3	2.00
4°	1.99				
5°	2.03				
6°	2.02				
<i>Media</i>	2.01	<i>Media</i>	2.01	<i>Media</i>	1.99
<i>Dev. Standard</i>	0.03	<i>Dev. Standard</i>	0.02	<i>Dev. Standard</i>	0.01
<i>N° misure</i>	6.00	<i>N° misure</i>	3.00	<i>N° misure</i>	3.00
<i>Gradi libertà</i>	5,00	<i>Gradi libertà</i>	2.00	<i>Gradi libertà</i>	2.00
<i>t 95%</i>	2.57	<i>t 95%</i>	4.30	<i>t 95%</i>	4.30
<i>Ripetibilità</i>	0.10	<i>Ripetibilità</i>	0.12	<i>Ripetibilità</i>	0.07
<i>Intervallo confidenza IC95</i>	0.06	<i>Intervallo confidenza IC95</i>	0.10	<i>Intervallo confidenza IC95</i>	0.06
±	0.03	±	0.05	±	0.03
<i>Intervallo inferiore (95%)</i>	1.98	<i>Intervallo inferiore (95%)</i>	1.96	<i>Intervallo inferiore (95%)</i>	1.96
<i>Intervallo superiore(95%)</i>	2.04	<i>Intervallo superiore(95%)</i>	2.06	<i>Intervallo superiore(95%)</i>	2.02
<i>Accuratezza %</i>	0.3	<i>Accuratezza %</i>	0.5	<i>Accuratezza %</i>	0.3
<i>Test di T</i>	0.6	<i>Test di T</i>	0.9	<i>Test di T</i>	1.0
CV%	1.36				
IC95%	2.9			Perdita%	0.7
				Recupero%	99.3

Conclusioni

I risultati analitici mostrano un IC95% pari 3.8 % sulla prova in bianco utilizzata per il calcolo dell'incertezza di misura. Il test di t-Student risulta passato su tutte e tre le prove con un recupero maggiore del 99% sulla prova effettuata nelle condizioni peggiori "prova perclorato umido".

E' possibile affermare che l'utilizzo del perclorato di magnesio non influisce sulla misura della concentrazione di H₂S.

APPENDICE B: DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI UMIDITA'

Materiali, reattivi e strumenti necessari

Il principio della misura è l'assorbimento dell'umidità contenuta nel fluido gassoso in esame su sostanze particolarmente igroscopiche

Materiale occorrente:

1. Bilancia per pesate di buona precisione (± 0.01 g)
2. Trappole per umidità prepesate (vedi disegno)
3. Contatore volumetrico del fluido da controllare o recipiente a volume noto
4. Tubi in gomma per collegamento alla presa di gas e al contatore di gas
5. Reattivi di base: si deve adoperare per l'assorbimento dell'umidità, Anidrone (Perclorato di Magnesio $Mg(ClO_4)_2$).

Descrizione delle operazioni

N.B. Prima di ogni prelievo, pesare con accuratezza la trappola.

Prelievo da tubazioni in pressione

Collegare con accuratezza la trappola alla presa di pressione tramite un tubo di gomma siliconica. Mantenere i rubinetti A e B chiusi. All'uscita del rubinetto B collegare, tramite un altro tubo di gomma, un contatore volumetrico o contatore a livello di liquido tipo AB 1 della S. I. M. Brant che ha le seguenti caratteristiche: P° Max. 0.1 Bar; Q Max 0.3 mc/h; Q min 0.001 mc/h. Per l'accurata misura della quantità di gas che attraversa la trappola si può utilizzare un flussimetro tarato, annotando il tempo di campionamento o un contaltri volumetrico da gas (Figura 7).



Figura 7 Contaltri volumetrico

Generalmente la determinazione si effettua su un volume di 20L.

Una prova preliminare per vedere indicativamente il volume dell'umidità può essere talvolta necessaria.

Prelievo da tubazioni in depressione

Qualora si debba prelevare il campione da collettori in depressione occorre inserire all'uscita della

trappola e prima del contatore volumetrico, una pompa a vuoto che garantisca una aspirazione del campione.

In questo caso deve essere fatta particolare attenzione alle connessioni tra trappola e presa di campione; si devono perciò utilizzare tubi in gomma per vuoto evitando l'aspirazione di aria e umidità atmosferica.

Espressione della misura

Esempio:

Peso trappola secca = 150.68 g

Peso trappola dopo l'assorbimento di 20l di miscela gassosa = 150.80 g

$150.80 \text{ g} - 150.68 = 0.12 \text{ g}$ di H₂O su 20 di miscela gassosa

Quindi su 100 l di miscela gassosa trattata si avranno:

$$20 : 0.12 = 0.1 : X \Rightarrow X = 0.006 \text{ g.}$$

Cioè in 100 ml di miscela trattata ci sono 0.006 gr di acqua.

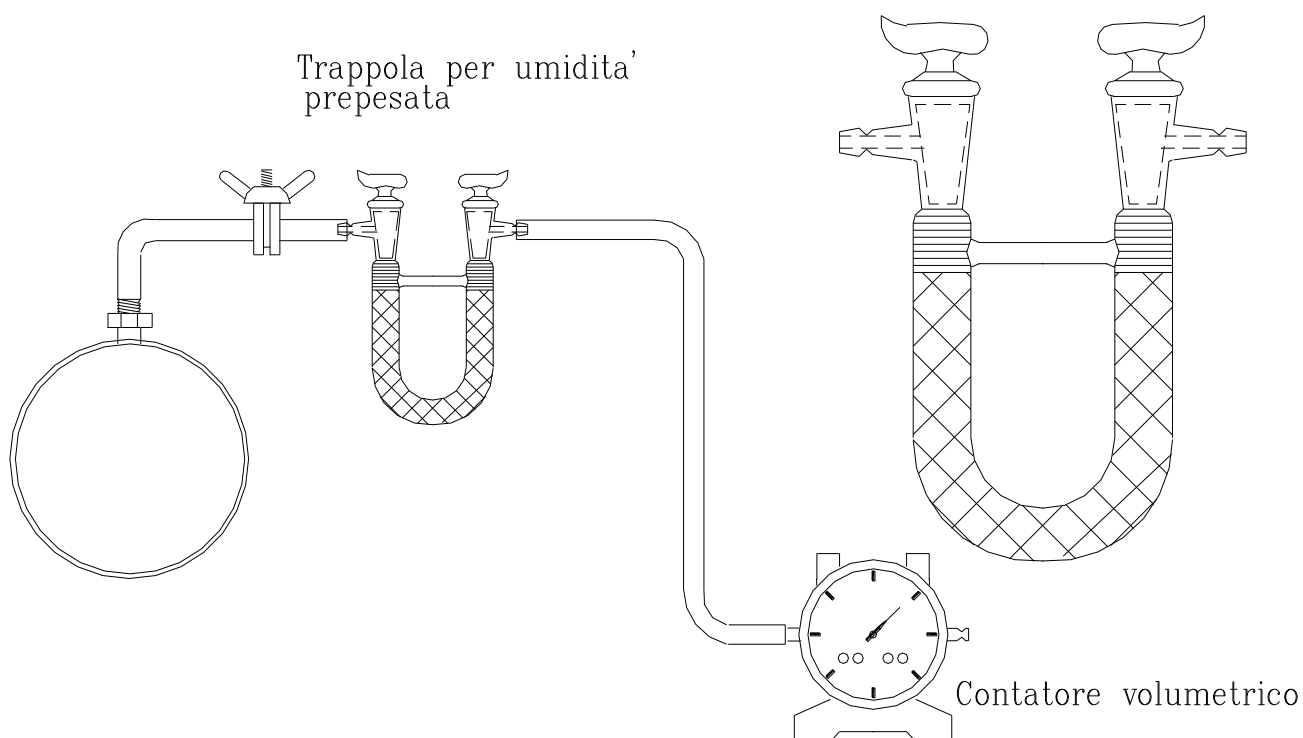


Figura 8 Schema disposizione attrezzature

Note

Visto che ogni trappola, contenente ~ 20 g di materiale assorbente umidità, può assorbire notevole quantità di acqua, allora può essere adoperata per più misure (3-4), occorre però pesare accuratamente la trappola prima di ogni rilievo. Nel caso di elevati contenuti in umidità, potrà essere previsto l'inserimento in serie di una seconda trappola.

La rigenerazione del materiale assorbente dovrà essere eseguita accuratamente a causa della tendenza del materiale ad agglomerarsi. Il suddetto materiale assorbente dovrà perciò essere estratto e sostituito con Anidrone nuovo fino a completo riempimento della trappola.

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

Una volta valutata l'accettabilità del singolo campione secondo la procedura evidenziata del presente metodo, il metodo statistico più idoneo per l'accettazione dei tre replicati e l'individuazione di outliers è quello che si basa sull'utilizzo dell'Intervallo di Confidenza (IC) al 99% (valutato preventivamente sulla base di almeno 6 repliche) utilizzando le seguenti formule:

$$IC_{99} = 2t_{99} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

Dove:

- IC_{99} - intervallo di confidenza al 99% delle misure valutate su almeno 6 repliche;
- t_{99} - *t di Student* (α 0.01; n . 6 prove);
- s - standard deviation sperimentale delle 6 repliche:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (12)$$

- 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:

$$IC_{99}\% = \frac{IC_{99}}{\bar{x}} 100 \quad (13)$$

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

$$|x_i - x_{mediana}| < \frac{1}{2} \times \frac{IC_{99}\%}{100} \times x_{mediana} \quad (14)$$

Che può essere scritto nella forma:

$$x_{\text{mediana}} - \frac{1}{2} \times \frac{IC_{99}\%}{100} * x_{\text{mediana}} < x_i < x_{\text{mediana}} + \frac{1}{2} \times \frac{IC_{99}\%}{100} * x_{\text{mediana}} \quad (15)$$

Dove:

x_{mediana} è la mediana dei tre replicati.

$IC_{99}\%$ 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 si possono verificare i seguenti casi:

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:

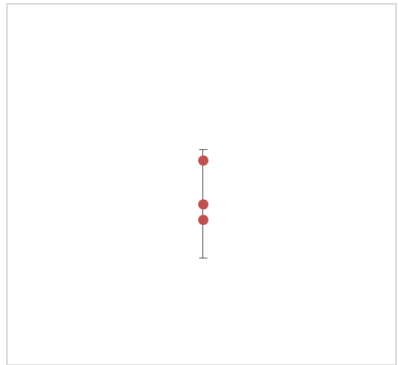
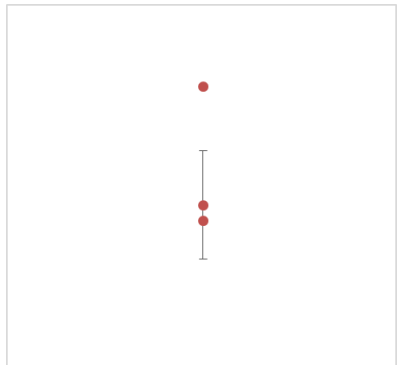
$$|x_i - x_{\text{mediana}}| < 0,007 * x_{\text{mediana}} \quad (16)$$

che è la 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 si possono verificare i seguenti casi:

<p>Caso 1: nessun campione scartato per ripartizione anomala dell'Idrogeno solforato dai risultati ottenuti e nessun dato anomalo:</p> <p>Il risultato (in concentrazione) si esprime come media delle tre repliche.</p>	
<p>Caso 2: un campione scartato per ripartizione anomala dell'Idrogeno solforato dai risultati ottenuti per la presenza di un dato anomalo:</p> <p>Il risultato sarà espresso come media dei due risultati normali rimasti.</p>	
<p>Caso 3: sono presenti 2 dati anomali o 2 campioni scartati per ripartizione anomala dell'Idrogeno solforato dai risultati ottenuti.</p> <p>In questo caso il risultato sarà espresso dall'unico valore rimasto</p>	