

## Appendice I

### METODO DI RIFERIMENTO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEL MERCURIO TOTALE GASSOSO NELL'ARIA

#### 1 Introduzione

Il mercurio in atmosfera è presente prevalentemente in forma gassosa come mercurio elementare ( $\text{Hg}^0$ ) ed in misura minore come Metil e Dimetil mercurio (MHg; MMHg), cloruro di mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ), idrossido di mercurio [ $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ] e mercurio divalente libero ( $\text{Hg}^{2+}$ ). L'insieme di tutte queste forme viene indicato come "Mercurio Totale Gassoso" (TGM).

#### 2 Principio del metodo

Il mercurio presente in un campione d'aria può essere rimosso dallo stesso mediante il processo di amalgamazione con l'oro. Il principio su cui si basa il campionamento del TGM in atmosfera riportato nel presente metodo consiste proprio nell'amalgama che il mercurio gassoso forma con l'oro. Il mercurio in fase vapore viene campionato ad un flusso di 1 L/min per mezzo di dispositivi (trappole) di campionamento costituiti da un tubicino di quarzo della lunghezza di 10-12 cm e diametro interno di 4 mm contenenti o piccoli granuli di oro (1-2 mm) mescolati con granuli di quarzo (1 mm) o, in alternativa, piccoli granuli di quarzo ricoperti con un sottile film di oro. Dopo il campionamento, il mercurio viene riportato allo stato di vapore mediante desorbimento termico a 500°C e, successivamente, determinato analiticamente tramite Spettroscopia in Fluorescenza Atomica (CVAFS).

#### 3 Materiale e Apparecchiature

##### 3.1 Procedura di pulizia e preparazione materiale occorrente

- Cappa a flusso laminare di classe 100
- Guanti Antistatici
- Pinzette antistatiche
- Cuffie, guanti, camice
- Acqua Milli-Q 18 M $\Omega$ /cm
- Cappa aspirante
- Acetone
- Alconox
- Contenitori Polietilene
- Acido Cloridrico Ultrapuro
- Bagno termostato
- Acido Nitrico Ultrapuro
- Contenitori in polietilene muniti di coperchio
- Buste in polietilene con chiusura a zip

### **3.2 Materiale per campionamento**

- Pompa per il vuoto con controllo di flusso
- MFC (Mass Flow Controller)
- Tubi in HDPE con attacco rapido
- Tubi in Tigon
- Porta-filtro
- Filtri in fibra di vetro da 47 mm
- Pinzette in teflon
- Trappole di campionamento
- Tubi Teflon
- Guanti antistatici
- Nastro di Teflon
- Etichette campioni
- Contenitori da trasporto

### **3.3 Analisi**

- Rivelatore a fluorescenza atomica munito di mass flow controller per il gas (CVFAS)
- Mass Flow Controller (necessario nel caso in cui il rivelatore CVFAS non ne sia provvisto)
- Integratore
- Argon Ultra-Puro
- Resistenza Ni-Cr
- Trasformatore variabile
- Ventole di Raffreddamento
- Trappole di Campionamento
- Siringa Gas-Tight
- Porta di iniezione
- Bagno Termostato
- Mercurio metallico Tridistillato
- Contenitore mercurio
- Termometro ad Immersione certificato

## **4 Preparazione dei Campioni**

### **4.1 Procedura di lavaggio**

Tutto il materiale occorrente sia per il campionamento che per l'analisi (Tubi in teflon, raccordi, tappi, contenitori ecc.), deve essere pulito scrupolosamente per evitare tutte le possibili contaminazioni indirette dei campioni, secondo la seguente procedura:

- Il materiale occorrente deve essere sottoposto ad un primo lavaggio con acetone, poi ad un secondo lavaggio con acqua calda ed infine con detergente specifico

per analisi in tracce diluito. Si risciacqua abbondantemente, più volte, con acqua deionizzata.

- Sotto una cappa chimica si predispose una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80°C per 6 ore.
- Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a T ambiente.
- In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO<sub>3</sub> 0.56 M (preparato con HNO<sub>3</sub> ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di HCl e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore, si risciacqua il materiale con acqua Milli-Q e si asciuga usando aria ultra pura esente da mercurio<sup>1</sup>.
- Tutto il materiale, pronto all'uso, viene riposto in triplice busta di polietilene con chiusura a Zip.

#### 4.2 Preparazione delle Trappole d'oro e dei pre-Filtri

I granuli di oro o di quarzo ricoperti con oro, usati nelle trappole, vengono impaccati in un tubicino di quarzo di 10 – 12 cm di lunghezza avente all'interno due dentellature come illustrato in Figura 1.

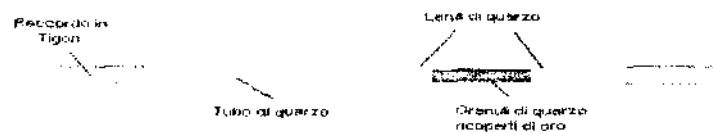


Fig.1 SCHEMA TRAPPOLA DI CAMPIONAMENTO

Figura 1 - Schema della trappola di Campionamento

Ogni trappola contiene approssimativamente 0.7 gr di granuli di quarzo ricoperti d'oro o di oro mescolato con granuli di quarzo e sono impaccati usando della lana di quarzo posizionata all'interno delle dentellature. I granuli, la lana di quarzo ed il tubicino devono essere condizionati a 600°C per un' ora prima della preparazione e tutto l'occorrente (tubicini, tappi e pinzette di teflon) deve essere pulito usando la procedura precedentemente descritta.

<sup>1</sup> L'Aria in bombole di grado UPP, deve essere ulteriormente purificata per lo scopo inserendo nella linea di utilizzo un filtro a carbone attivo.

Dopo la preparazione le trappole vengono identificate tramite un codice per poter rintracciare la data di preparazione, i bianchi e le risposte analitiche di ogni singola trappola.

Le trappole dopo la preparazione vengono condizionate mediante campionamento ad un flusso di circa 1L/min di aria esente da mercurio (aria zero) per due ore. L'aria zero viene ottenuta inserendo nella linea di campionamento, prima dell'ingresso dell'aria nella trappola, un filtro a carbone attivo.

Dopo il condizionamento la trappola si riscalda a 500°C per 5 minuti facendo passare un flusso di Argon a 300cc/min al fine di eliminare tutte le eventuali impurità presenti all'interno della trappola. Questa procedura di condizionamento e pulizia viene eseguita due volte prima che la trappola venga successivamente testata.

Prima di testare la trappola è necessario effettuare un bianco della stessa.

Il bianco della trappola viene eseguito su una trappola pulita e condizionata inserendo la trappola stessa nella linea analitica e riscaldandola a 500°C per 2 min. seguendo la procedura analitica di seguito descritta per i campioni.

La trappola viene testata inserendo una trappola condizionata e pulita, di cui sia noto il valore del bianco, nella linea analitica (Figura 2), al posto della trappola campione. Dopo aver collegato la trappola si lascia passare nella linea Argon UPP ad un flusso 30 cc/min. per 2 - 3 min. in modo da pulire la linea dall'aria ambiente. La pulizia della trappola campione si effettua attivando la resistenza R1 (Figura 2) e riscaldando la trappola per 2 min a 500 °C; a questo punto si attiva il raffreddamento della trappola mediante la ventola V1 e contemporaneamente si avvia il riscaldamento (R2) della trappola analitica per 2 min a 500°C. Si attiva, infine, la ventola V2 per il raffreddamento della trappola analitica.

A questo punto mediante la siringa si preleva una quantità nota di Hg dalla sorgente di vapore di mercurio (Figura 3) e si inietta nella porta di iniezione.

Si esegue, quindi, prima il desorbimento della trappola campione ed infine quello della trappola analitica. Il risultato ottenuto confrontato con uno standard non deve discostare dallo stesso più del 5%. Le trappole testate con la procedura sopra descritta vengono tappate alle due estremità e conservate in sacchetti di polietilene per un massimo di 7 giorni. Se non utilizzate per periodi superiori a 7 giorni è necessario effettuare un ulteriore bianco delle trappole per controllare eventuali contaminazioni delle stesse prima del loro utilizzo.

I bianchi delle trappole campione devono avere una concentrazione di mercurio inferiore ai 15 pg.

## **5 Campionamento**

Il sito di campionamento deve essere selezionato in modo da evitare contaminazione e quindi risultati non-rappresentativi. La presa di campionamento (*inlet*) deve essere

posta ad una distanza maggiore di 1.5 m dal suolo e da altre superfici (i.e., muri ecc.) per evitare l'influenza di flussi locali.

Il sistema di campionamento è costituito da:

- un filtro in fibra di vetro (47 mm),
- due trappole in serie,
- una pompa di campionamento a basso flusso,
- un mass flow controller.

Il filtro in fibra di vetro serve per eliminare dal flusso di aria aspirato attraverso la trappola di campionamento, la frazione grossolana del particolato atmosferico che può interferire con l'analisi. Solitamente tutto il mercurio totale gassoso viene campionato dalla prima trappola. Se sulla trappola successiva viene rilevato del mercurio, la trappola campione deve essere sostituita.

Il filtro in fibra di vetro prima di essere utilizzato deve essere pre-condizionato in muffola a 500°C per un' ora ed immediatamente riposto con delle pinzette di teflon, precedentemente lavate, in porta-filtri anche essi puliti, ben sigillati con del teflon e conservati in tripla busta a chiusura ermetica a -40°C.

## **6 Analisi**

Il mercurio in fase vapore campionato nelle trappole viene desorbito termicamente a 500°C secondo la procedura precedentemente descritta. Il mercurio presente nel campione d'aria desorbito dalla trappola viene trasportato con un flusso di Argon ultra puro (5.0) (carrier gas) all'interno della cella di misura del rivelatore a fluorescenza (CVAFS) ed il segnale è acquisito da un integratore.

### **6.1 Analisi ed Acquisizione dei Dati**

Il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) per l'analisi del mercurio in fase vapore può essere utilizzato in un normale laboratorio poiché i rischi di contaminazione dei campioni sono minimi.

Durante il normale funzionamento dello strumento il flusso di Argon 5.0 (Carrier Gas) viene mantenuto a 35 cc/min da un Mass Flow Controller (MFC) a monte dello strumento per una maggiore caratterizzazione ed individuazione del picco durante l'analisi.

La pressione della bombola di Argon viene regolata a 50 PSI e, all'uscita di quest'ultima, viene posta una trappola filtro prima dell'ingresso nella linea analitica al fine di evitare contaminazioni di mercurio derivanti dalla bombola stessa.

L'analisi della trappola campione prevede l'inserimento della stessa nella linea analitica. Tramite piccoli tubi di innesto in Viton la trappola campione viene collegata a tubi di teflon di ¼" che a loro volta collegano le varie parti del sistema analitico, trappola filtro, trappola campione, trappola analitica e rivelatore (Figura 2).

In particolare, la trappola campione viene inserita all'interno della resistenza che copre completamente la sezione della trappola contenente l'impacco (granuli d'oro/quarzo). Un flusso di Argon viene fatto passare all'interno di tutta la linea per 2 min. in modo da pulire la linea stessa dall'aria ambiente filtrata durante l'inserimento della trappola e per eliminare l'eventuale umidità dalla trappola stessa.

Nella linea analitica, il mercurio è termicamente desorbito dalla trappola campione e successivamente amalgamato nella trappola analitica a temperatura ambiente. Il desorbimento avviene tramite l'attivazione di una resistenza in Nichel-Cromo avvolta intorno alla trappola nel segmento in cui si trova l'impacco dei granuli. Due ventole provvedono successivamente al raffreddamento delle trappole (trappola campione e trappola analitica).

In particolare, ad un Time-Controller vengono collegate le resistenze e le ventole in modo da poter impostare dei tempi di attivazione/disattivazione e le temperature delle resistenze (Figura 2). Come prima operazione si riscalda la resistenza della trappola campione (R1) per 2 min., quindi si procede al suo raffreddamento mediante l'attivazione della ventola (V1) e contemporaneamente si attiva il riscaldamento della resistenza della trappola analitica (R2), quindi l'integratore collegato al rivelatore acquisisce il segnale.

Durante il riscaldamento il flusso del gas carrier trasporta il campione nella cella del rivelatore a fluorescenza, dove l'integratore fornisce l'area del picco corrispondente alla concentrazione di atomi di mercurio presenti nel campione. Alla fine del desorbimento si raffredda la trappola analitica (R2) attivando la ventola (V2) per 2,5 minuti.

L'analizzatore (CVAFS) deve essere settato in modo da dare una risposta di 1000mV per 1 ng di standard mentre la linea di base viene impostata a 5 mV.

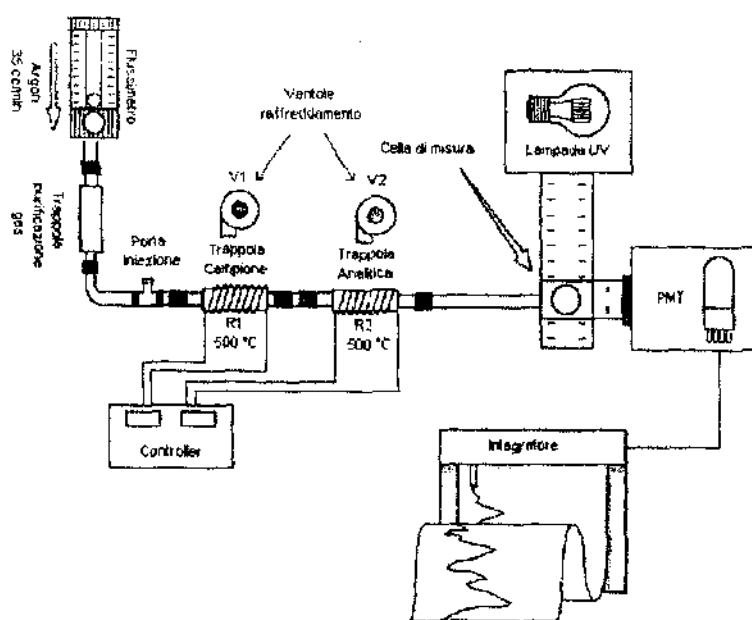


Figura 2 – Schema del sistema analitico

## 6.2 Curva di Calibrazione e controlli Standard

La Curva di Calibrazione viene costruita iniettando nella linea analitica differenti volumi di mercurio gassoso prelevati da una sorgente di mercurio termostata. Le quantità di mercurio prelevate sono fortemente dipendenti dalla temperatura del mercurio stesso usato come standard. Questa relazione è descritta dalla Legge dei Gas Ideali. La quantità di mercurio iniettato deve essere compreso nel range dei campioni che si sottoporranno ad analisi. Nella Tabella 1 sono indicate le concentrazioni di mercurio alle rispettive temperature di prelievo.

**Tabella 1** - Concentrazione di mercurio in funzione della temperatura

°C	pg/μL	°C	pg/μL	°C	pg/μL	°C	pg/μL	°C	pg/μL
5.0	3.519	11.0	6.070	17.0	10.232	23.0	16.879	29.0	27.285
5.1	3.552	11.1	6.124	17.1	10.319	23.1	17.017	29.1	27.500
5.2	3.585	11.2	6.179	17.2	10.407	23.2	17.157	29.2	27.716
5.3	3.619	11.3	6.234	17.3	10.496	23.3	17.297	29.3	27.934
5.4	3.652	11.4	6.289	17.4	10.586	23.4	17.439	29.4	28.154
5.5	3.686	11.5	6.345	17.5	10.676	23.5	17.581	29.5	28.375
5.6	3.720	11.6	6.402	17.6	10.767	23.6	17.725	29.6	28.597
5.7	3.755	11.7	6.459	17.7	10.859	23.7	17.870	29.7	28.821
5.8	3.790	11.8	6.516	17.8	10.951	23.8	18.016	29.8	29.047
5.9	3.825	11.9	6.574	17.9	11.044	23.9	18.163	29.9	29.275
6.0	3.860	12.0	6.632	18.0	11.138	24.0	18.311	30.0	29.504
6.1	3.896	12.1	6.691	18.1	11.233	24.1	18.460	30.1	29.734
6.2	3.932	12.2	6.750	18.2	11.328	24.2	18.610	30.2	29.966
6.3	3.968	12.3	6.810	18.3	11.424	24.3	18.761	30.3	30.200
6.4	4.005	12.4	6.870	18.4	11.521	24.4	18.914	30.4	30.436
6.5	4.042	12.5	6.931	18.5	11.619	24.5	19.068	30.5	30.673
6.6	4.079	12.6	6.992	18.6	11.717	24.6	19.222	30.6	30.912
6.7	4.117	12.7	7.054	18.7	11.816	24.7	19.378	30.7	31.153
6.8	4.155	12.8	7.116	18.8	11.916	24.8	19.535	30.8	31.395
6.9	4.193	12.9	7.179	18.9	12.017	24.9	19.694	30.9	31.639
7.0	4.232	13.0	7.242	19.0	12.118	25.0	19.853	31.0	31.885
7.1	4.271	13.1	7.306	19.1	12.220	25.1	20.014	31.1	32.133
7.2	4.310	13.2	7.370	19.2	12.323	25.2	20.175	31.2	32.382
7.3	4.349	13.3	7.435	19.3	12.427	25.3	20.338	31.3	32.633
7.4	4.389	13.4	7.500	19.4	12.531	25.4	20.502	31.4	32.886
7.5	4.429	13.5	7.566	19.5	12.637	25.5	20.668	31.5	33.141
7.6	4.470	13.6	7.632	19.6	12.743	25.6	20.834	31.6	33.397
7.7	4.511	13.7	7.699	19.7	12.850	25.7	21.002	31.7	33.656
7.8	4.552	13.8	7.766	19.8	12.958	25.8	21.171	31.8	33.916
7.9	4.594	13.9	7.834	19.9	13.067	25.9	21.342	31.9	34.178
8.0	4.636	14.0	7.903	20.0	13.176	26.0	21.513	32.0	34.441
8.1	4.678	14.1	7.972	20.1	13.286	26.1	21.686	32.1	34.707
8.2	4.721	14.2	8.041	20.2	13.398	26.2	21.860	32.2	34.975
8.3	4.764	14.3	8.112	20.3	13.510	26.3	22.035	32.3	35.244
8.4	4.807	14.4	8.182	20.4	13.622	26.4	22.212	32.4	35.515
8.5	4.851	14.5	8.254	20.5	13.736	26.5	22.390	32.5	35.788
8.6	4.895	14.6	8.325	20.6	13.851	26.6	22.569	32.6	36.064
8.7	4.939	14.7	8.398	20.7	13.966	26.7	22.750	32.7	36.341

8.8	4.984	14.8	8.471	20.8	14.083	26.8	22.932	32.8	36.620
8.9	5.029	14.9	8.544	20.9	14.200	26.9	23.115	32.9	36.901
9.0	5.075	15.0	8.619	21.0	14.318	27.0	23.300	33.0	37.183
9.1	5.121	15.1	8.693	21.1	14.437	27.1	23.485	33.1	37.468
9.2	5.167	15.2	8.769	21.2	14.557	27.2	23.673	33.2	37.755
9.3	5.214	15.3	8.845	21.3	14.678	27.3	23.861	33.3	38.044
9.4	5.261	15.4	8.921	21.4	14.800	27.4	24.051	33.4	38.335
9.5	5.308	15.5	8.998	21.5	14.923	27.5	24.243	33.5	38.628
9.6	5.356	15.6	9.076	21.6	15.046	27.6	24.435	33.6	38.923
9.7	5.405	15.7	9.155	21.7	15.171	27.7	24.630	33.7	39.220
9.8	5.453	15.8	9.234	21.8	15.296	27.8	24.825	33.8	39.519
9.9	5.502	15.9	9.313	21.9	15.423	27.9	25.022	33.9	39.820
10.0	5.552	16.0	9.393	22.0	15.550	28.0	25.221	34.0	40.123
10.1	5.602	16.1	9.474	22.1	15.679	28.1	25.420	34.1	40.429
10.2	5.652	16.2	9.556	22.2	15.808	28.2	25.622	34.2	40.736
10.3	5.703	16.3	9.638	22.3	15.938	28.3	25.824	34.3	41.046
10.4	5.754	16.4	9.721	22.4	16.070	28.4	26.029	34.4	41.357
10.5	5.806	16.5	9.804	22.5	16.202	28.5	26.234	34.5	41.671
10.6	5.858	16.6	9.889	22.6	16.335	28.6	26.442	34.6	41.987
10.7	5.910	16.7	9.973	22.7	16.470	28.7	26.650	34.7	42.306
10.8	5.963	16.8	10.059	22.8	16.605	28.8	26.860	34.8	42.626
10.9	6.016	16.9	10.145	22.9	16.742	28.9	27.072	34.9	42.949

Gli Standard per ogni iniezione vengono prelevati dallo spazio di testa di un contenitore di 150 ml contenente 2-3 ml di mercurio metallico e mantenuto al di sotto della temperatura ambiente di 4 - 5 °C tramite il ricircolo di acqua di raffreddamento in un bagno termostato (Figura 3). La temperatura del contenitore va tenuta al di sotto della temperatura ambiente altrimenti durante il prelievo il mercurio gassoso condenserà all'interno della siringa.

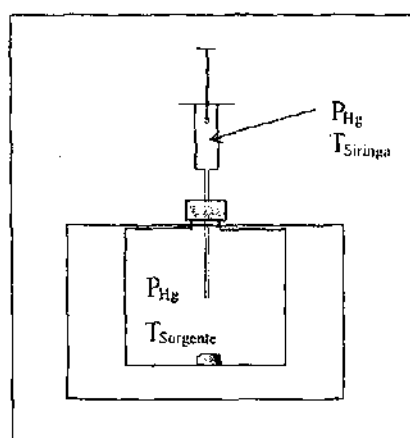


Figura 3 - Schema dell'unità di calibrazione <sup>2</sup>

<sup>2</sup> L'unità di calibrazione deve essere controllata settimanalmente al fine di valutare se la superficie del mercurio metallico si sia o meno ossidata a causa dell'ossigeno presente nel contenitore. L'ossidazione eventualmente presente si vede dalla decolorazione della superficie del mercurio dovuta allo strato di ossidi formatosi. L'ossidazione può essere eliminata solo facendo gorgogliare azoto per 15 min. all'interno del contenitore. Altro caso di contaminazione consiste nella presenza di acqua all'interno del contenitore che si nota ruotando il contenitore stesso ed osservando l'adesione del mercurio sulle superfici dello stesso.



Nel contenitore contenente il mercurio viene periodicamente fatto circolare un flusso di Azoto per ripulire l'ambiente interno dall'ossigeno che andrebbe a ossidare la superficie del mercurio presente all'interno. Il mercurio gassoso deve essere prelevato con una siringa graduata GASTIGHT ed iniettato nella linea analitica come un normale campione da analizzare.

All'inizio di ogni serie di analisi la siringa deve essere condizionata per almeno 15 min. lasciando tutto l'ago inserito nel setto del calibratore e spingendo lo stantuffo 2 o 3 volte su e giù per poi lasciarlo in posizione di massimo carico per 15 minuti. Nel frattempo si inserisce la porta di iniezione nella linea analitica a monte della trappola di campionamento pulita. Trascorsi i quindici minuti la siringa è pronta per l'uso.

La Curva di Calibrazione viene costruita con cinque punti partendo da un punto a 0  $\mu\text{L}$  di standard iniettato. Il punto a 0  $\mu\text{L}$  rappresenta la quantità di mercurio presente nell'ago e nella porta di iniezione, ed il valore dovrebbe essere compreso tra 1-6 pg. Se il punto a 0  $\mu\text{L}$  da un valore più alto di 10 pg verificare il setto della porta di iniezione e se necessario sostituirlo. Dopo trenta iniezioni tra standard e controlli vari il setto della porta di iniezione deve essere sostituito. Dopo l'iniezione si riporta la siringa nel Calibratore, si porta lo stantuffo su e giù per tre volte e lo si lascia in posizione di massimo carico pronto per la prossima iniezione. Dopo che la trappola campione è stata caricata con la quantità di mercurio precedentemente iniettata, si esegue il desorbimento termico e il mercurio rilasciato viene intrappolato sulla trappola analitica. Si esegue la procedura descritta per l'analisi dei campioni annotando ad ogni iniezione sia i  $\mu\text{L}$  di Hg che la temperatura del bagno termostatico.

Ogni punto della calibrazione va eseguito per tre volte. Dopo aver calcolato il valore medio dell'area relativo ad ogni punto, si calcola la regressione lineare dei punti per stabilire l' $r^2$ . La pendenza della retta deve essere tale che l'intercetta passi per lo zero degli assi e l'area dello standard a 0  $\mu\text{L}$  di Hg viene sottratta all'area degli altri punti.

L' $r^2$  deve essere  $\geq 0,999$  ed ogni punto della curva non deve discostare più del 5% del suo valore reale. Se non si soddisfano questi requisiti, i punti errati devono essere ripetuti e la regressione lineare ricalcolata.

Ogni sei campioni devono essere effettuati degli Standard di controllo posizionando una trappola pulita nella linea analitica e iniettando uno standard. Se il valore dello standard si discosta di oltre il 5% dal valore iniziale della curva di calibrazione, significa che la sensibilità dello strumento è cambiata e quindi si deve ricalcolare la curva.

### **6.3 Calcolo della Concentrazione di mercurio nei Campioni**

La Concentrazione di mercurio presente nelle trappole campione viene misurata in  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Si trasformano in concentrazione i valori delle aree dei campioni analizzati mediante l'equazione della retta ottenuta dalla curva di calibrazione, si sottrae il valore del bianco relativo alla trappola ottenuto come descritto nella procedura di preparazione delle trappole ed infine la concentrazione si ottiene dal rapporto con il volume di aria campionata espresso in m<sup>3</sup>.

## 7 Risoluzione dei Problemi

- Uno dei problemi più ricorrenti è quello di un cattivo funzionamento delle trappole che, come accennato in precedenza, devono essere identificate. Ogni campione deve essere associato alla o alle singole trappole in modo da tracciare un'analisi dell'efficienza di campionamento delle stesse. Il contatto delle trappole con fumi organici o il surriscaldamento delle stesse possono renderle inutilizzabili.
- Altra fonte di interferenza può essere dovuta alla presenza di acqua nel contenitore del calibratore; in tal caso è necessario versarne il contenuto, lavare bene con HNO<sub>3</sub> 0.56M e lasciar asciugare. Successivamente si riempie nuovamente il contenitore con 2-3 ml di mercurio metallico e si lascia passare all'interno un flusso di azoto per 5 min. Si ripone a questo punto il contenitore nel bagno termostato e si lascia stabilizzare per almeno tre ore.
- Se durante l'analisi degli standard si osservano basse concentrazioni rispetto a quelle attese, è possibile che vi sia una perdita nella linea analitica o di sensibilità del rivelatore oppure nella porta di iniezione.
- Se durante l'analisi si osservano picchi molto larghi o non se ne rilevano affatto, il problema potrebbe derivare da una possibile perdita nella linea analitica. L'allargamento dei picchi può anche essere dovuto ad un basso flusso di gas carrier oppure ad un inadeguato riscaldamento delle trappole. In questi casi è consigliabile:
  - Controllare tutta la linea analitica
  - Controllare il flusso del gas carrier
  - Controllare la temperatura di desorbimento delle trappole.
- Se si osserva un picco largo subito dopo il picco analitico il problema potrebbe derivare da un danno chimico o termico subito dalla trappola analitica da cui deriva un rilascio di atomi d'oro che migrano fino al rivelatore. In questi casi è consigliabile sostituire la trappola analitica.
- Se la linea di base risulta non stabile è possibile che la lampada UV si sia esaurita. Dopo la sostituzione della stessa lo strumento si deve stabilizzare per almeno 24 ore fin quando la lampada non va a regime. Se il problema persiste, la causa potrebbe derivare da fluttuazioni di corrente o variazioni della temperatura interna della lampada.

La temperatura ambiente della stanza dove viene utilizzato il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) deve essere mantenuta tra i 20-22°C. Per temperature superiori ai 26 °C potrebbe verificarsi un incremento del rumore di fondo.

## 8 Obiettivi di Qualità

- Tutti gli operatori devono essere istruiti per seguire le procedure che minimizzino tutte le possibili contaminazioni dei campioni.
- Il duplice campionamento è vivamente consigliato per poter quantificare la precisione del metodo.
- Il campionamento che prevede l'utilizzo di due trappole in serie è consigliato al fine di valutare l'efficienza di campionamento.
- Minimo il 25% dei campioni deve essere composto da bianchi di campo ed analitici.
- Periodicamente si deve procedere alla manutenzione del rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS), includendo, se necessario, sostituzione della lampada UV, pulizia della cella e dei tubi in teflon della linea analitica.

## 9 Bibliografia

Pirrone, N. (Chair of the EU Working Group), Ahrens R., Barregård L., Boffetta P., Borowiak A., Ehrlich H.C., Fernandez R., Grandjean P., Hansen J.C., Horvat M., Munthe J., Pacyna J.M., Petersen G., Steinnes E. and Wichmann-Fiebig M. (2001) *EU Ambient Air Pollution by Mercury (Hg) - Position Paper on Mercury*. European Commission Publisher, Office for Official Publications of the European Communities, Brussels, ISBN 92-894-2053-7.

Munthe, J., Wangberg, I., Pirrone, N., Iverfeld, A., Ferrara, R., Ebinghaus, R., Feng, R., Gerdfeldt, K., Keeler, G.J., Lanzillotta, E., Lindberg, S.E., Lu, J., Mamane, Y., Prestbo, E., Schmolke, S., Schroder, W.H., Sommar, J., Sprovieri, F., Stevens, R.K., Stratton, W., Tuncel, G., Urba, A. (2001) *Intercomparison of Methods for Sampling and Analysis of Atmospheric Mercury Species*. Atmospheric Environment. Vol. 35, 3007-3017.

Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, Å., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gårdfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G. (2001) *Atmospheric Mercury Distributions in Northern Europe and in the Mediterranean Region*. Atmospheric Environment. 35, 3019-3025.

Sprovieri, F., Pirrone, N., Gardfeldt, K., Sommar, J. (2003) *Mercury Speciation in the Marine Boundary Layer along a 6000 km Cruise path around the Mediterranean Sea*. Atmospheric Environment. Vol. 37- S1, 63-71.

Pirrone, N. and Wichmann-Fiebig, M. (2003) *Some Recommendations on Mercury Measurements and Research Activities in the European Union*. Atmospheric Environment. **Vol. 37**, S-1, 3-8.

Sprovieri, F., Pirrone, N.; Landis, M.S.; Stevens, R.K. (2005) *Oxidation of Gaseous Elemental Mercury to Gaseous Divalent Mercury during 2003 Polar Sunrise at Ny-Alesund*. Environmental Science and Technology, **Vol. 39** (23), 9156-9165.

Pirrone, N. and Mahaffey K. (2005) *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales*, Springer Verlag Publishers, Norwell, MA, USA, pp. 750.

## Appendice II

### METODO DI RIFERIMENTO PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI DEI TASSI DI DEPOSIZIONE DEL MERCURIO

#### 1 Campionamento delle Deposizioni atmosferiche

##### 1.1 Campionatori e materiali

Il campionamento delle deposizioni atmosferiche per la determinazione del mercurio viene effettuato mediante l'utilizzo di particolari campionatori. I materiali utilizzati (imbuti e bottiglie di raccolta ) per il campionamento del mercurio devono essere di vetro borosilicato, di Teflon o PFA.

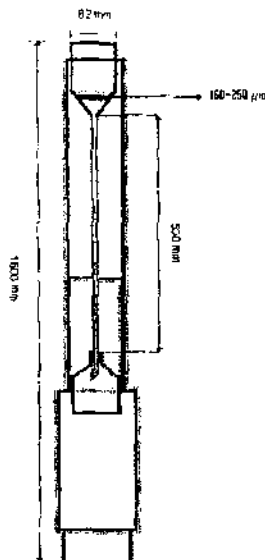
I campionatori utilizzati possono essere di due tipi:

- a) Campionatori tipo "wet only" che campionano solo quando un evento di deposizioni atmosferiche "wet" è in atto e sono quelli più comunemente usati poiché evitano la deposizione di particelle in assenza di deposizioni atmosferiche di tipo "wet".
- b) Campionatori tipo "bulk" (wet and dry) dove l'imbutto di raccolta rimane sempre aperto.

I campionatori devono essere in grado di campionare e conservare il campione durante tutte le stagioni e in tutte le condizioni climatiche. Pertanto devono essere provvisti di un sistema di termoregolazione della temperatura in modo tale da riscaldare durante l'inverno per fondere la neve e prevenire la formazione di ghiaccio nell'imbutto e nelle bottiglie, e raffreddare durante l'estate per prevenire l'evaporazione del campione. Per periodi di campionamento lunghi è necessario favorire la diffusione di mercurio elementare ( $Hg^0$ ) dal campione di deposizioni atmosferiche raccolto, dal momento che il mercurio elementare potrebbe subire l'ossidazione a forme solubili in acqua e quindi contribuire all'aumento della concentrazione di mercurio presente nel campione raccolto. Questo è possibile usando un tubo capillare tra l'imbutto e la bottiglia. È anche necessario schermare il campione raccolto nella bottiglia dalla luce per evitare reazioni fotochimiche indotte che alterino la concentrazioni di mercurio presente nel campione di deposizioni atmosferiche.

##### 1.2 Procedura di Campionamento

La procedura descritta di seguito è quella seguita utilizzando il campionatore rappresentato in Figura 1. Per altre tipologie di campionatori può essere adottata la stessa procedura.



**Figura 1** – *Schema del campionatore tipo Bulk.*

Tutto il materiale occorrente per il campionamento deve essere maneggiato con cura ed attenzione sia durante il trasporto che durante la fase di conservazione dei campioni. Le bottiglie utilizzate per il campionamento devono sempre essere poste in doppia busta, chiuse ermeticamente e maneggiate solo ed esclusivamente usando guanti sterili da laboratorio per evitare problemi di contaminazione dei campioni. Prima di utilizzare le bottiglie per il campionamento, aggiungere HCl ultrapuro 0.5% v/v nel caso si prevede un campionamento mensile. In alternativa, per periodi di campionamento inferiori a 2 settimane, si aggiunge al campione raccolto HCl ultrapuro 1% v/v.

Per controllare ulteriori problemi di contaminazione (i.e., insetti, materiale organico) durante il campionamento si raccomanda l'utilizzo in parallelo di due o tre campionatori. In tal modo, infatti, i campioni contaminati possono essere facilmente individuati e di conseguenza i risultati analitici eliminati.

### **1.3 Conservazione del campione**

I Campioni delle deposizioni atmosferiche contengono basse quantità di elementi in tracce e quindi vanno manipolati con estrema cura per evitare contaminazioni dei campioni stessi. I campioni prelevati vanno stabilizzati, subito dopo il prelievo, con l'aggiunta di HCl ultrapuro 1% v/v, successivamente sigillati in sacchetti di polietilene e conservati in frigorifero a +4 °C. L'analisi può essere effettuata al massimo entro sei mesi.

## 1.4 Procedura di lavaggio

Tutto il materiale occorrente sia per il campionamento che per l'analisi (tubi in teflon, raccordi, tappi, contenitori ecc.) deve essere pulito in modo da evitare tutte le possibili contaminazioni indirette, secondo la seguente procedura:

- Il materiale occorrente va prima di tutto sciacquato con acetone, poi con acqua calda ed infine con detergente diluito specifico per l'analisi in tracce. Si risciacqua abbondantemente, più volte, con acqua deionizzata.
- Sotto cappa si predispone una bacinella in polietilene munita di coperchio contenente HCl 3M (preparato con HCl ultra puro e acqua Milli-Q) immersa in un bagno ad acqua e termostato e si immerge tutto il materiale trattato in precedenza ad una temperatura di 80°C per 6 ore.
- Dopo 6 ore, si rimuove la bacinella dal bagno termostatico e si fa raffreddare a temperatura ambiente.
- In una seconda bacinella munita di coperchio contenente HNO<sub>3</sub> 0.56 M (preparato con HNO<sub>3</sub> ultra puro e acqua Milli-Q) viene trasferito tutto il materiale trattato in precedenza con la soluzione di Acido Cloridrico e si lascia il tutto immerso per 72 ore a temperatura ambiente. Trascorse le 72 ore si risciacqua il tutto con acqua Milli-Q e si asciuga usando Aria ultra pura esente da mercurio<sup>1</sup>.
- Tutto il materiale, pronto all'uso, viene riposto in triplice busta di polietilene con chiusura a Zip.

## 1.5 Controllo di Qualità

Tutti gli operatori devono essere istruiti al fine di seguire esattamente le procedure che eliminano e/o minimizzano tutte le possibili contaminazioni dei campioni.

Il duplice campionamento è vivamente consigliato per poter quantificare la precisione del metodo.

## 2 Principio del metodo

Il presente metodo viene utilizzato per la determinazione del mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche. Il mercurio presente nelle sue varie forme, viene ossidato a mercurio divalente (Hg<sup>2+</sup>) per aggiunta al campione di Bromo mono-Cloruro (BrCl). Dopo 12 ore il BrCl viene neutralizzato con una soluzione di Idrossilamina Idrocloruro (NH<sub>2</sub>OH·HCl). Tutto il mercurio divalente (Hg<sup>2+</sup>) viene ridotto a mercurio elementare (Hg<sup>0</sup>) per addizione al campione di Stagno Cloruro (SnCl<sub>2</sub>).

Mediante la tecnica *purge and trap* con Azoto o Argon 5.0 i vapori di mercurio elementare vengono preconcentrati (secondo il principio dell'amalgama con l'oro) su

---

<sup>1</sup> L'Aria in bombole di grado UPP, deve essere ulteriormente purificata per lo scopo inserendo nella linea di utilizzo un filtro a carbone attivo.

una trappola contenente quarzo ricoperto di oro. Successivamente, per desorbimento termico della trappola (campione), i vapori di mercurio vengono trasportati nella linea analitica da un flusso di Argon (carrier gas) e amalgamati nuovamente su una seconda trappola (analitica). Si procede successivamente al desorbimento termico di quest'ultima ed il mercurio trasportato dal carrier nella cella di misura viene rilevato mediante fluorescenza atomica CVAFS (Cold-Vapor-Atomic-Fluorescence-Spectrometry).

L'Azoto o l'Argon utilizzato per il *purge and trap* del campione deve essere di elevato grado di purezza ed eventuali tracce di mercurio presenti devono essere eliminate mediante una trappola d'oro (Trappola filtro) inserita sulla linea del gas prima dell'ingresso nel gorgogliatore.

### **3 Campo di applicazione**

Questo metodo consente la determinazione del mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche nell'intervallo di concentrazione 0.04 - 100 ng/L. Per concentrazioni superiori a 100 ng/L è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

### **4 Materiale e Apparecchiature**

- Rivelatore a fluorescenza atomica munito di mass flow controller per il gas (CVFAS)
- Mass Flow Controller (necessario nel caso in cui il rivelatore CVFAS non ne sia provvisto)
- Integratore o sistema equivalente di acquisizione segnale dal CVFAS
- Cappa a Flusso Laminare di Classe 100
- Argon 5.0
- Azoto 5.0
- Bilancia analitica precisione 0.1 g.
- Sistema di calibrazione costituito da: bagno termostatico ad acqua, termometro, ampolla di vetro per mercurio metallico, siringa gas tight
- Flussimetro a sfera regolabile a 300-500 cc/min.
- Flussimetro a sfera regolabile a 30-40 cc/min
- Gorgogliatori in vetro borosilicato
- Tubi in Teflon da 1/4" e 1/8"
- Tubi in Teflon da 3/8" per la preparazione delle trappole di Soda Lime
- Raccordi Swagelook con attacco da 3/8" a 1/4"
- Pompa di campionamento a basso flusso
- Trappole in quarzo
- Quarzo ricoperto d'oro
- Trappola di Soda Lime
- Guanti Anti-Statici
- Pinzette Anti-Statiche



- Occhiali, Cuffie e Camici
- Resistenze Ni-Cr
- Ventole di raffreddamento
- Contenitori in polietilene
- Bacinelle in teflon da 20 L con coperchio per procedura di lavaggio "acid clean"
- Rubinetto in Teflon
- Gorgogliatore per *purge and trap* da 100 ml
- Bottiglie in Teflon da 50, 100, 250, 500, 1000 ml
- Termometro digitale con sonda di temperatura > 500 °C

## 5 Reattivi

Tutti i reattivi, l'acqua utilizzata per il lavaggio della vetreria e dei materiali utilizzati per la preparazione delle soluzioni devono essere ad elevato grado di purezza.

Tutti i reagenti devono riportare: numero di lotto, data e procedura di preparazione.

Un Bianco reagenti deve essere effettuato per ogni reagente preparato.

### 5.1 Acido Cloridrico

Viene impiegato Acido Cloridrico concentrato ( $d=1.40$ ) di grado ultrapuro.

### 5.2 Acido Nitrico

Viene impiegato Acido Nitrico di grado ultrapuro.

### 5.3 Acetone

Viene impiegato Acetone di grado ACS.

### 5.4 Acqua Milli-Q

Acqua Deionizzata con una conducibilità di 18 M $\Omega$ /cm, preparata da un sistema ad Osmosi-Inversa. Viene utilizzata per la preparazione di tutti i reagenti e per il risciacquo di tutta la vetreria e materiali utilizzati per l'analisi e il campionamento.

### 5.5 IdrossilAmmina Cloridrato

Si sciolgono 30 gr di  $NH_2OH.HCl$  in acqua Milli-Q per arrivare al volume finale di 100 ml in un matraccio. Questa Soluzione viene purificata tramite l'aggiunta di 0,5 ml di  $SnCl_2$  e lasciata gorgogliare per 12 ore con Azoto (esente da mercurio). La soluzione preparata deve essere conservata in una bottiglia scura di Teflon in frigorifero per un massimo di trenta giorni, allo scadere dei quali deve essere preparata nuovamente.

## 5.6 Bromo MonoCloruro

10.8 gr di Potassio Bromuro (KBr) vengono sciolti in 1 L di HCl Conc. di grado ultrapuro agitando la soluzione tramite un piccolo magnete rivestito in Teflon. Quando tutto il KBr è disciolto si aggiungono 15.2 gr. di Potassio Bromato (KBrO<sub>3</sub>)<sup>2</sup>. Questo processo porta alla formazione di Bromo e Cloro gassosi, pertanto tutto il trattamento deve essere effettuato rigorosamente sotto cappa chimica. Dopo l'aggiunta del sale, la soluzione deve raggiungere una colorazione giallo scuro. La soluzione di BrCl preparata deve esser conservata a temperatura ambiente sotto cappa. Tale soluzione deve essere preparata nuovamente ogni mese. Prima dell'aggiunta della quantità opportuna ai campioni da analizzare, deve essere effettuato un bianco della soluzione stessa come di seguito riportato nella procedura "bianco dei reattivi".

## 5.7 Cloruro Stannoso

In un matraccio da 100 ml si solubilizzano 20 gr di SnCl<sub>2</sub> con circa 70 ml di acqua Milli-Q; si aggiungono alla soluzione 10 ml di HCl Conc. di grado ultrapuro e si porta a volume con acqua Milli-Q. Per eliminare dalla soluzione eventuali tracce di mercurio si lascia passare all'interno della stessa un flusso di Azoto (esente da mercurio) a 300-400 cc/min per una notte. La soluzione preparata viene conservata in frigorifero a + 4 °C in una bottiglia di Teflon scura per un massimo di trenta giorni allo scadere dei quali la soluzione deve essere preparata nuovamente.

## 5.8 Soluzione Madre di mercurio

La soluzione Madre di mercurio è una soluzione standard (1000 mg/l in HNO<sub>3</sub>).

## 5.9 Standard Secondario (100ng Hg/ml)

Lo Standard Secondario si ottiene trasferendo 100 µL della soluzione madre (1mg/ml in HNO<sub>3</sub>) dentro un matraccio da 1L cui si aggiungono 5 ml di BrCl conc., si porta a volume con acqua Milli-Q e si agita vigorosamente. La soluzione è stabile per più di un anno.

## 5.10 Standard di Lavoro ( 2ng Hg/ml)

Lo Standard di Lavoro viene preparato prelevando 2 ml di Standard Secondario successivamente trasferiti in un matraccio da 100 ml, con l'aggiunta di 1ml di BrCl e portando a volume con acqua Milli-Q. Lo Standard di Lavoro deve essere preparato ogni trenta giorni.

---

<sup>2</sup> Per ridurre il contenuto di mercurio nei reagenti di partenza si consiglia di porre in muffola a 250 °C per una notte il KBr e il KBrO<sub>3</sub>, quindi si lasciano raffreddare in essiccatore contenente gel di silice e carbone attivo. Quest'operazione è consigliata ogni qualvolta si deve preparare la soluzione di BrCl.

### 5.11 Lana di quarzo

Viene utilizzata per la preparazione delle trappole campione, trappole analitiche e trappole soda Lime. Prima dell'uso viene riposta in muffola a 500 °C per due/tre ore al fine di eliminare eventuali tracce di mercurio presenti all'interno della stessa, si lascia raffreddare in essiccatore contenente gel di silice e carbone attivo e si conserva il buste di polietilene con chiusura a zip.

### 5.12 Soda Lime (Calce Sodata)

La Trappola Soda Lime (Merk cod. 1.06839.1000) viene utilizzata per adsorbire l'umidità e gli alogeni nella fase di *Purge and Trap* del mercurio dal campione, poiché la presenza di umidità e/o alogeni riduce l'efficienza delle trappole e, quindi, l'affidabilità delle stesse.

La Trappola di Soda Lime può essere realizzata con un tubo di teflon della lunghezza di 10 cm e del diametro esterno di 3/8" con alle due estremità due raccordi in teflon tipo swagelook da 3/8" a 1/4". L'impaccamento della trappola viene eseguito nel seguente modo: ad una delle due estremità avvitare lo swagelook in teflon, inserire dalla parte opposta uno strato di circa 1 cm di lana di quarzo, riempire il tubo con la Soda Lime fino a circa 1.5 cm dall'estremità del tubo, inserire uno strato di lana di quarzo di circa 1 cm e avvitare il secondo swagelok in teflon. Nelle due estremità da 1/4" inserire e avvitare due pezzi di tubo in Teflon da 1/4" della lunghezza appropriata per il posizionamento nella linea del *purge and trap* dove viene condizionata come descritto nella sezione 6.2.

### 5.13 Preparazione delle Trappole d'oro

I granuli di oro o di quarzo ricoperti con oro, usati nelle trappole vengono impaccati in un tubicino di quarzo di 10 – 12 cm di lunghezza avente all'interno due dentellature come illustrato in Figura 2.

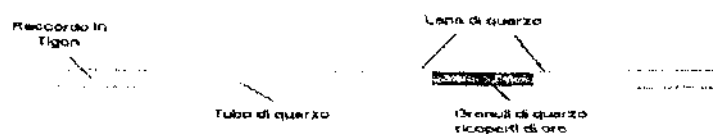


Fig.1 SCHEMA TRAPPOLA DI CAMPIONAMENTO

Figura 2 - Schema della trappola d'oro

Ogni trappola contiene approssimativamente 0.7 gr di granuli di quarzo ricoperti d'oro o di oro mescolato con granuli di quarzo e sono impaccati usando della lana di quarzo posizionata all'interno delle dentellature. I granuli, la lana di quarzo ed il tubicino devono essere condizionati a 600°C per un' ora prima della preparazione e tutto l'occorrente (tubicini, tappi e pinzette di teflon) deve essere pulito usando la procedura precedentemente descritta.

Dopo la preparazione le trappole vengono identificate tramite un codice per poter rintracciare la data di preparazione, i bianchi e le risposte analitiche di ogni singola trappola.

Le trappole prima dell'uso devono essere condizionate mediante riscaldamento a 500°C per 5 minuti facendo passare un flusso di Argon a 300cc/min al fine di eliminare tutte le eventuali impurità presenti all'interno della trappola. Questa procedura di condizionamento e pulizia viene eseguita due volte.

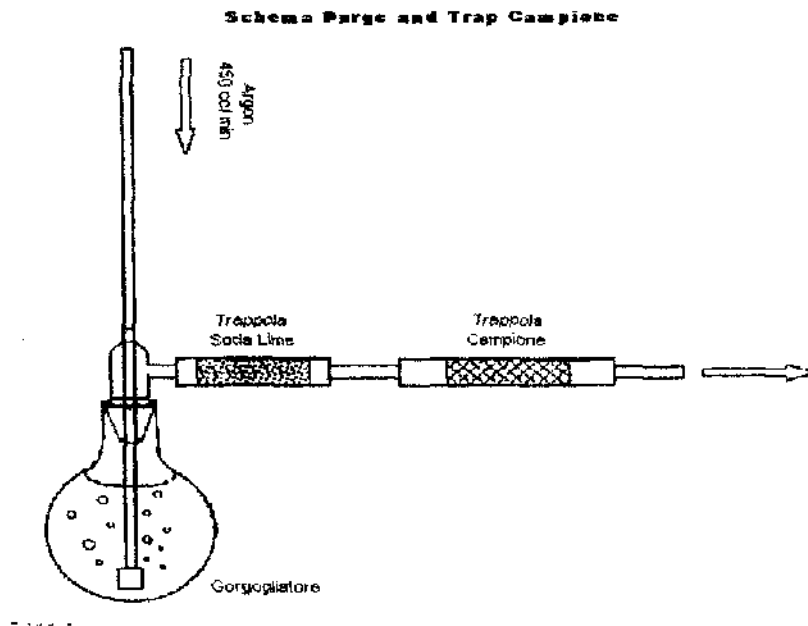
## **6 Analisi**

### **6.1 Analisi dei campioni**

Ad un'aliquota di campione da 100 ml, introdotta in bottiglie di teflon da 125 ml, si aggiunge l'1% (v/v) di BrCl, si chiude la bottiglia e si lascia reagire al buio per almeno 24 ore agitando periodicamente. Nel caso in cui i campioni presentino un elevato contenuto di materiale particolato la quantità di BrCl che si aggiunge a 100 ml di campione deve essere del 5%. Allo scadere delle 24h la soluzione deve avere una colorazione giallina dovuta ad un eccesso di BrCl. Nel caso in cui la soluzione risulti incolore deve essere ripetuto il trattamento con il BrCl.

Nel gorgogliatore (Figura 3) si versano 100 ml di campione trattato con il BrCl. Si aggiungono 250 µL della soluzione di Idrossilamina cloridrato o una quantità maggiore rapportata alla quantità di BrCl aggiunta al campione, si chiude e si lascia reagire per 5 min. per ridurre l'eccesso di BrCl nella soluzione. Trascorsi i 5 min. la soluzione diventa incolore indicando che tutto il BrCl è stato ridotto.

Si aggiungono alla soluzione così trattata 500 µL di Cloruro Stannoso, si inserisce nella linea del *purge and trap* una trappola d'oro campione, precedentemente pulita, all'estremità libera della Soda Lime Trap (Figura 3), si apre il regolatore di gas impostato a 450 cc/min e la soluzione si lascia gorgogliare per 7 min. La trappola campione viene successivamente inserita nella linea analitica (Figura 4) assicurandosi che la parte contenente il quarzo ricoperto di oro sia completamente avvolta dalla resistenza. Si lascia passare un flusso di Argon per 2 min. all'interno della linea analitica in modo da pulire completamente la stessa dall'aria ambiente filtrata all'interno del sistema durante l'inserimento della trappola campione.



**Figura 3 – Schema della tecnica Purge and Trap**

Si procede quindi al desorbimento della trappola campione attivando il riscaldamento della resistenza (R1) per 2 min.; il mercurio desorbito viene trasportato dal gas carrier nella linea ed intrappolato sulla seconda trappola del sistema (trappola analitica). Si procede quindi al raffreddamento della trappola campione mediante l'attivazione della ventola di raffreddamento (V1) e contemporaneamente si attiva il riscaldamento della resistenza (R2) per 2 min. all'interno della quale si trova la trappola analitica. Il mercurio desorbito viene trasportato per mezzo del gas Carrier (Argon), regolato a 35 cc/min da un mass flow controller (MFC), nella cella di misura del rivelatore a fluorescenza atomica. Alla fine dei due minuti si attiva la ventola (V2) per il raffreddamento della trappola analitica.

Il segnale del rivelatore viene acquisito mediante un integratore o un sistema di acquisizione dati per convertire il segnale in area usata successivamente per i calcoli. Il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) deve essere settato in modo da dare una risposta di 1000mV per 1 ng di standard di Hg, mentre la linea di base viene impostata a 5 mV.

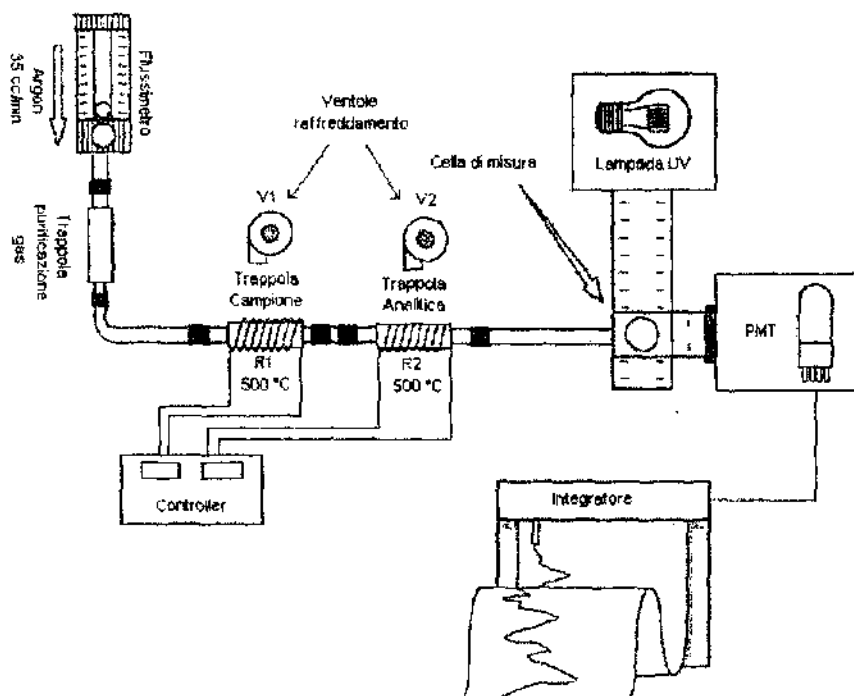


Figura 4 - Schema della Linea Analitica CVFAS

## 6.2 Condizionamento Trappola Soda lime e Pulizia del Sistema

Prima di analizzare la serie di campioni, è necessario condizionare la Trappola di Soda Lime e pulire la linea riempiendo il gorgogliatore con 50 ml di acqua Milli-Q, aggiungendo 1 ml di  $\text{SnCl}_2$  e lasciando gorgogliare per 15-20 min. a 450cc/min. Successivamente si effettua un bianco di sistema per accertare l'assenza di contaminazioni.

### 6.2.1 Bianco di Sistema

Si collega una trappola pulita alla Trappola Soda Lime e si aggiunge 1 ml di  $\text{SnCl}_2$  alla soluzione utilizzata precedentemente per la pulizia del sistema, quindi si lascia gorgogliare per 5 min. a 450cc/min.

Successivamente si procede all'analisi come descritto precedentemente per i campioni.

### 6.2.2 Bianco Reagenti

Prima di ogni serie di analisi deve essere effettuato un Bianco per testare i reagenti impiegati per l'analisi dei campioni. Il Bianco viene effettuato su un campione precedentemente analizzato e quindi esente da mercurio. Per un'aliquota di 100 ml di campione, si utilizzano: 1ml di  $\text{BrCl}$ , 0.25ml di  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  e 0.5ml di  $\text{SnCl}_2$ .

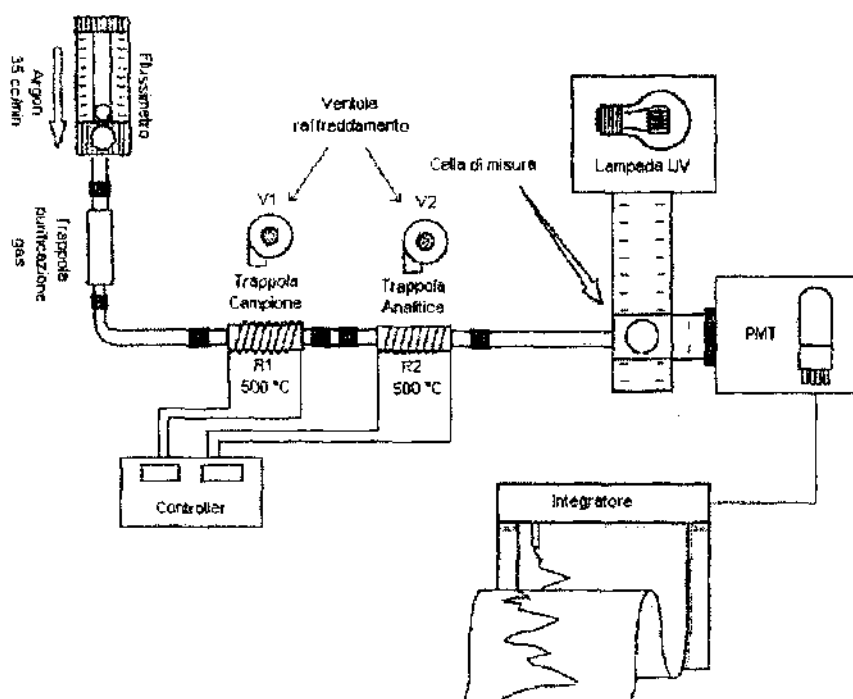


Figura 4 - Schema della Linea Analitica C VFAS

## 6.2 Condizionamento Trappola Soda lime e Pulizia del Sistema

Prima di analizzare la serie di campioni, è necessario condizionare la Trappola di Soda Lime e pulire la linea riempiendo il gorgogliatore con 50 ml di acqua Milli-Q, aggiungendo 1 ml di  $\text{SnCl}_2$  e lasciando gorgogliare per 15–20 min. a 450cc/min. Successivamente si effettua un bianco di sistema per accertare l'assenza di contaminazioni.

### 6.2.1 Bianco di Sistema

Si collega una trappola pulita alla Trappola Soda Lime e si aggiunge 1 ml di  $\text{SnCl}_2$  alla soluzione utilizzata precedentemente per la pulizia del sistema, quindi si lascia gorgogliare per 5 min. a 450cc/min.

Successivamente si procede all'analisi come descritto precedentemente per i campioni.

### 6.2.2 Bianco Reagenti

Prima di ogni serie di analisi deve essere effettuato un Bianco per testare i reagenti impiegati per l'analisi dei campioni. Il Bianco viene effettuato su un campione precedentemente analizzato e quindi esente da mercurio. Per un'aliquota di 100 ml di campione, si utilizzano: 1ml di  $\text{BrCl}$ , 0,25ml di  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  e 0,5ml di  $\text{SnCl}_2$ .

Si inserisce una trappola pulita immediatamente dopo la Trappola Soda Lime e si lascia gorgogliare per 7 min. a 450cc/min. Successivamente si procede all'analisi come descritto precedentemente per i campioni.

Il risultato ottenuto servirà per determinare il limite di rilevabilità del metodo e per il calcolo della concentrazione del campione.

### 6.3 Curva di Calibrazione e Standard di Controllo

La curva di calibrazione deve essere effettuata prima di ogni serie di analisi, con un minimo di quattro punti.

Per ogni standard si inserisce una trappola campione pulita immediatamente dopo la Trappola Soda Lime. Nel gorgogliatore contenente 100 ml di acqua Milli-Q, si aggiunge l'aliquota di standard di lavoro e 1 ml di SnCl<sub>2</sub> e si lascia gorgogliare per 7 min. a 450 cc/min. Alla fine del processo si analizza la trappola campione seguendo la procedura descritta per il campione.

Gli Standard di controllo devono essere analizzati ogni sei campioni, nella maniera precedentemente descritta.

#### 6.3.1 Calcolo della Concentrazione di mercurio

La Concentrazione di mercurio totale nelle deposizioni atmosferiche viene espressa in ng/L.

La Concentrazione di mercurio viene calcolata mediante la seguente formula:

$$\text{Hg ng/L} = \frac{C - B}{V} \times 1000$$

**Dove:**

C = Concentrazione in ng di Hg ricavata dalla curva di calibrazione

B = Concentrazione in ng di Hg del bianco calcolato come segue:

$$B = \text{Bianco dei reagenti} + \text{Bianco del sistema analitico}$$

V = Volume dell'Aliquota Analitica

## 7 Risoluzione dei Problemi

- Uno dei problemi più ricorrenti è quello di un cattivo funzionamento delle trappole che, come accennato in precedenza, devono essere identificate. Ogni campione deve essere associato alla o alle singole trappole in modo da tracciare un'analisi dell'andamento delle stesse nel corso delle determinazioni.



Il contatto delle trappole con vapori di alogeni o il surriscaldamento delle stesse possono renderle inutilizzabili.

Pertanto è consigliabile controllare spesso la Trappola Soda Lime, sostituirla quando necessario e controllare che la temperatura di desorbimento non superi i 550 °C.

- Se durante l'analisi si osserva una risposta bassa del rivelatore è possibile che vi sia qualche perdita all'interno della linea analitica o in quella di gorgogliamento. Ispezionare le trappole campione e Soda Lime e tutti i raccordi.
- Se durante l'analisi si osservano picchi molto larghi o non se ne rilevano affatto, il problema potrebbe derivare da una possibile perdita nella linea analitica. L'allargamento dei picchi può anch'essere dovuto da un basso flusso di gas o condensa all'interno delle trappole, oppure da un inadeguato riscaldamento. In questi casi è consigliabile sostituire le trappole.
- Se la linea di base risulta non stabile è possibile che la lampada UV sia esaurita. Dopo la sostituzione della stessa lo strumento si deve stabilizzare per almeno 24 ore fin quando la lampada non va a regime. Se il problema persiste, la causa potrebbe derivare da fluttuazioni di corrente o variazioni della temperatura interna della lampada.
- La temperatura ambiente della stanza dove viene utilizzato il rivelatore a fluorescenza atomica (CVAFS) deve essere mantenuta tra i 20-22°C. Per temperature superiori ai 26 °C potrebbe verificarsi un incremento del rumore di fondo.

## 8 Bibliografia

Horvat, M., Kotnik, J., Fajon, V., Logar, M., Zvonaric, T., Pirrone, N. (2003) *Speciation of Mercury in Surface and Deep-Sea waters in the Mediterranean Sea*. Atmospheric Environment, Vol. 37/S1 , 93-108.

CEN/TC 264/WG 25: *Speciation for Validation Measurements of a Method for Determination of Mercury in Ambient Air and Deposition*. (URL: <http://www.cs.ifa.cnr.it/CEN/index.htm>).