

## Appendice X

(allegato VI)

### **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 MΩ/cm
- Cappa aspirante
- Acetone
- Detergente
- 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 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 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

<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.

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 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 quantità 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.

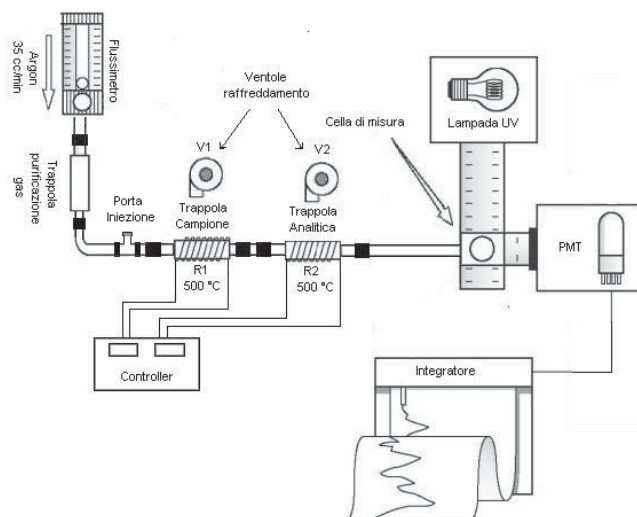
L'analisi della trappola campione prevede l'inserimento della stessa nella linea analitica. Tramite piccoli tubi di innesto in Viton la trappola campione viene

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

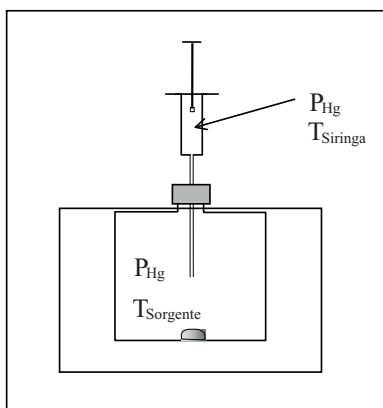
La Curva di Calibrazione viene costruita iniettando nella linea analitica differenti volumi di mercurio gassoso prelevati da una sorgente di mercurio termostata. Le quantità di mercurio prelevate sono fortemente dipendenti dalla temperatura del mercurio stesso usato come standard. Questa relazione è 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>

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

<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.

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 esser dovuto 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 anch'essere dovuto ad un basso flusso di gas carrier oppure ad un inadeguato riscaldamento delle trappole. In questi casi è consigliabile:

- a) controllare tutta la linea analitica
- b) controllare il flusso del gas carrier
- c) 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., Iverfeldt, 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.