

Opzioni per l'analisi del Mercurio in matrici ambientali



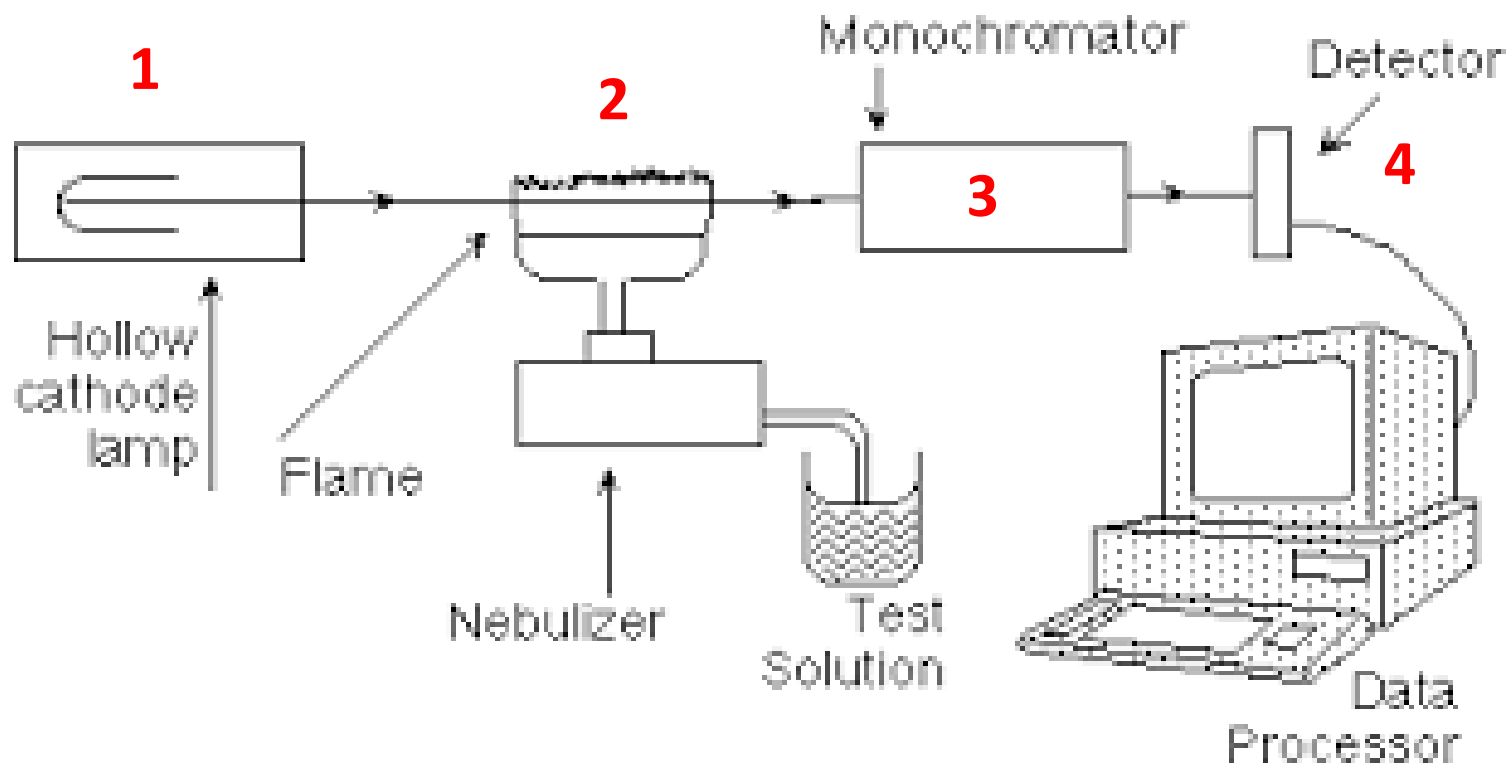
Spettrofotometria di Assorbimento Atomico
accoppiata ai «Vapori Freddi» (CV-AAS)

Analizzatore diretto di Hg – DMA80



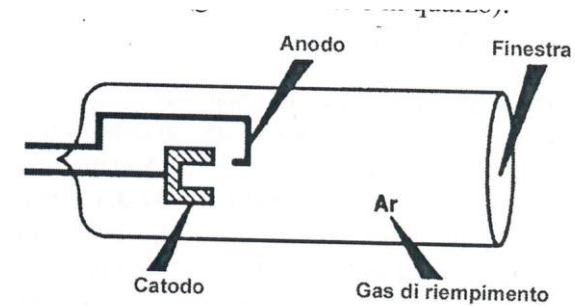
Spettroscopia di Fluorescenza Atomica
accoppiata ai «Vapori Freddi» (CV-AFS)
con o senza amalgama d'oro

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

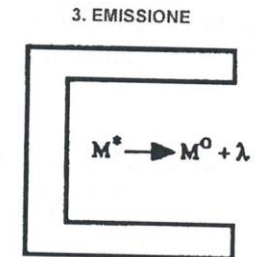
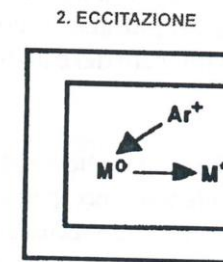
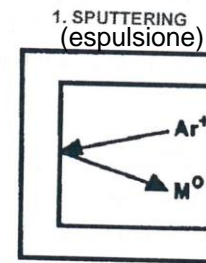


Componenti AAS

1) Sorgente radiazione elettromagnetica: lampada a catodo cavo (HCL, Hollow Cathode Lamp) che emette lo spettro di luce caratteristica dell'elemento di cui è costituito il catodo stesso

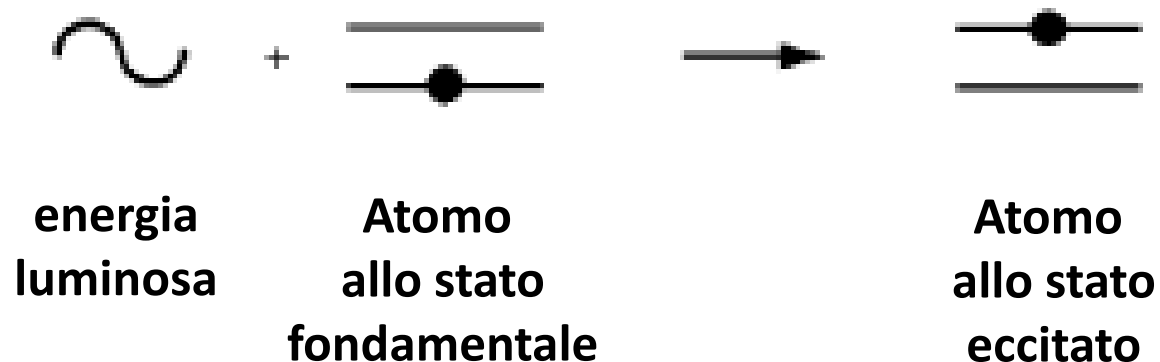


Differenza di potenziale

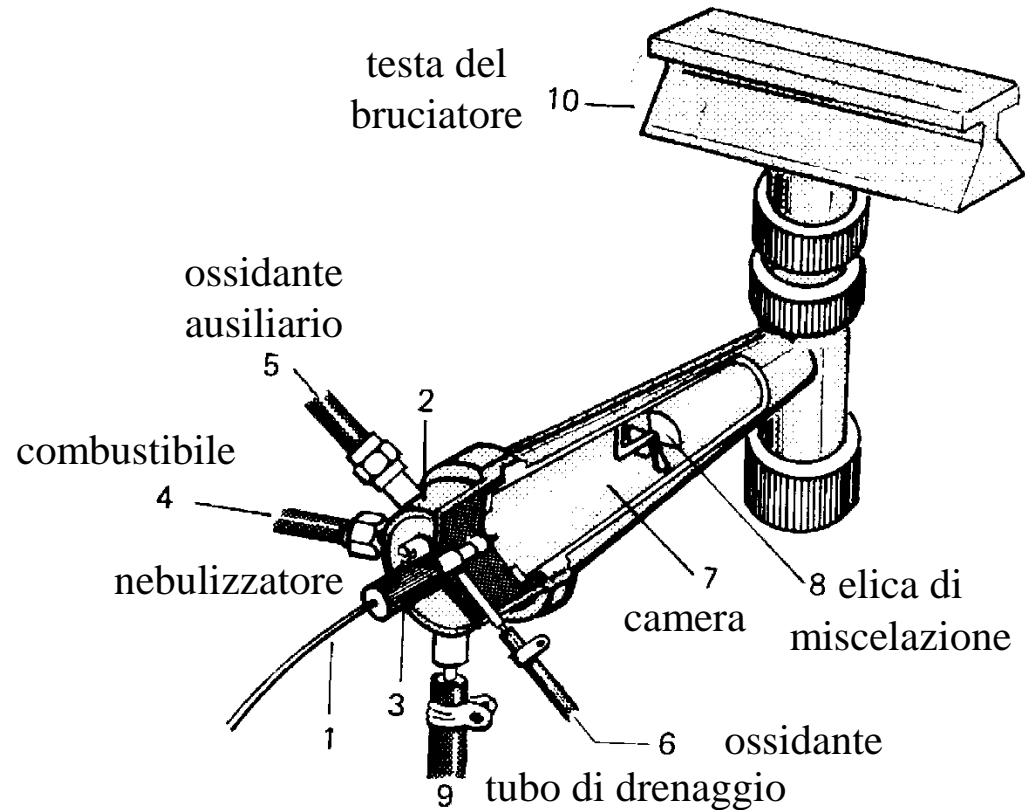


Componenti AAS

2) Sistema di atomizzazione: il campione viene ridotto allo stato di gas monoatomico, condizione necessaria per l'assorbimento della radiazione elettromagnetica mediante gli elettroni del guscio più esterno.



2a) Sistema di atomizzazione



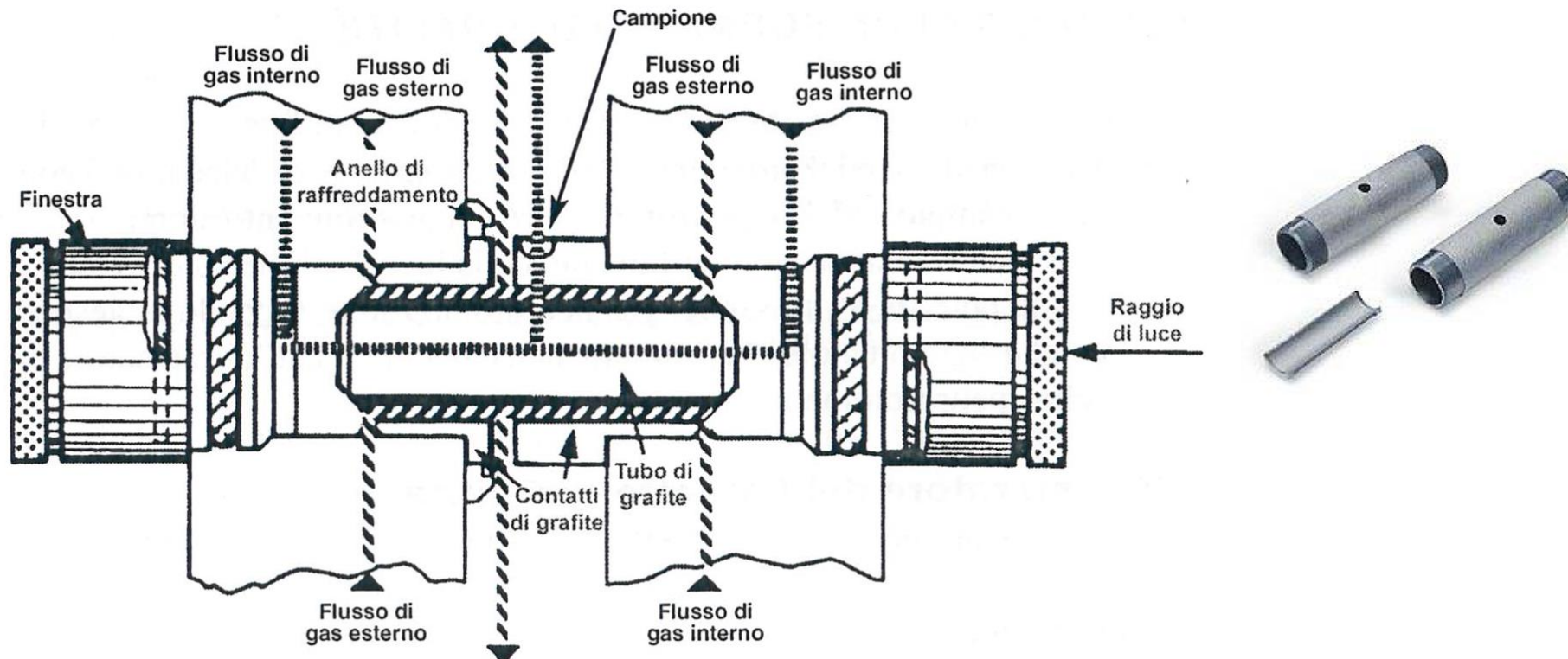
1. Nebulizzazione
2. Desolvatazione
3. Fusione
4. Vaporizzazione
5. Atomizzazione
6. Eccitazione
7. Ionizzazione

La fiamma, in genere, è ottenuta in un bruciatore laminare che utilizza una miscela di due gas, comunemente aria/acetilene (2125-2400°C) oppure protossido di azoto/acetilene (2600-2800).

2b) Sistema di atomizzazione

Il fornello a grafite permette di abbassare (fino a 1000 volte!) il limite di rilevabilità dell'AAS su fiamma.

Riscaldamento termoelettrico fino a 2800-3000°C



Determinazione del Mercurio per via spettrofotometrica con il metodo dei «vapori freddi»

(CV-AAS, Cold Vapour Atomic Absorption Spectrophotometry)

Principio chimico-fisico: l'atomizzazione del Hg avviene per riduzione del Hg^{2+} presente in soluzione a Hg^0 con un agente riducente (es. NaBH_4 o SnCl_2) in ambiente acido (HCl 1.5%).

Il Hg^0 , così generato, interferisce con la radiazione luminosa all'interno del cammino ottico dello spettrofotometro e ne determina una riduzione dell'intensità, registrata dal rivelatore in termini di assorbanza.

COLD VAPOR AAS FOR Hg

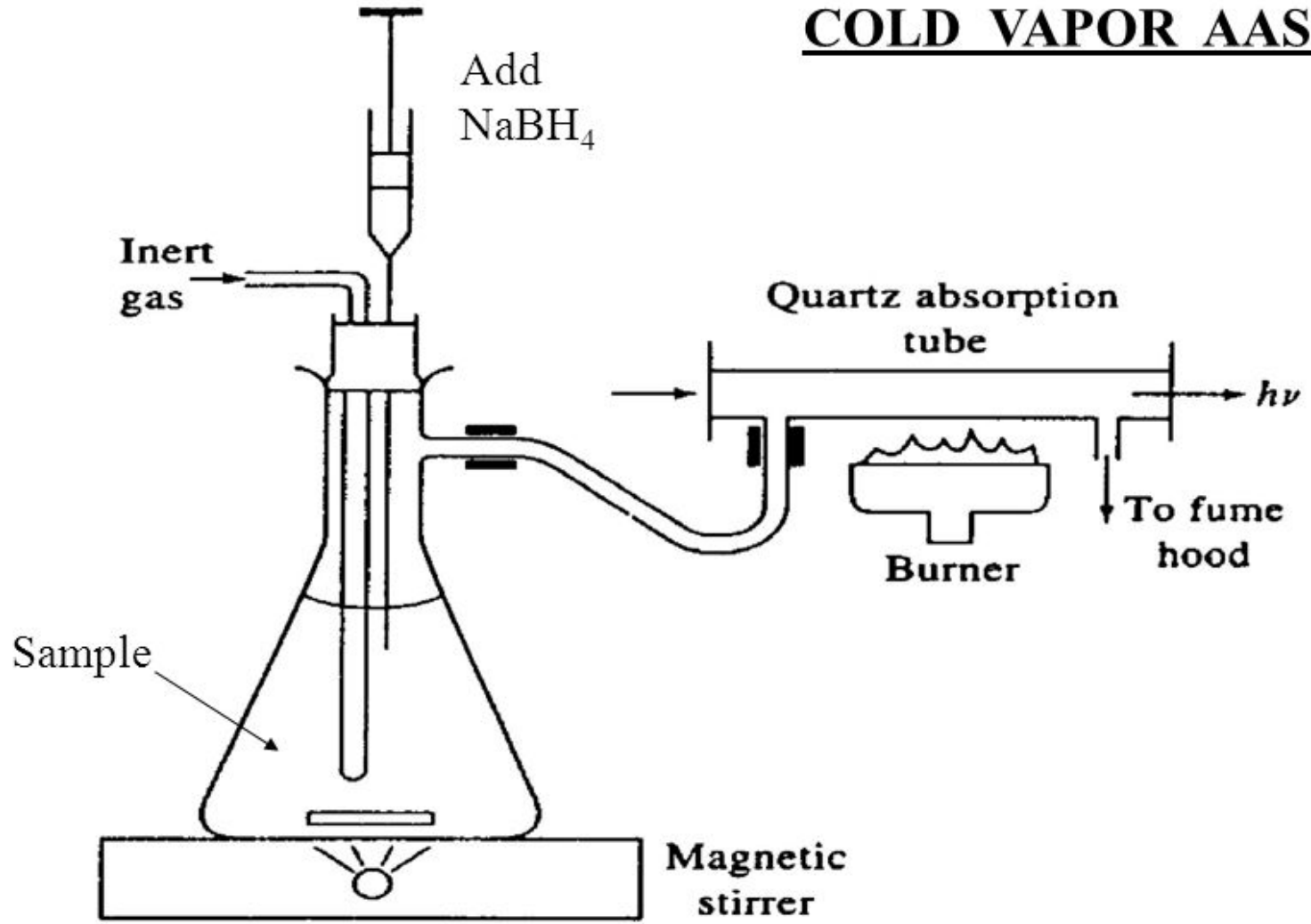


Figure 9-9 A hydride generation and atomization system for atomic absorption spectrometry.

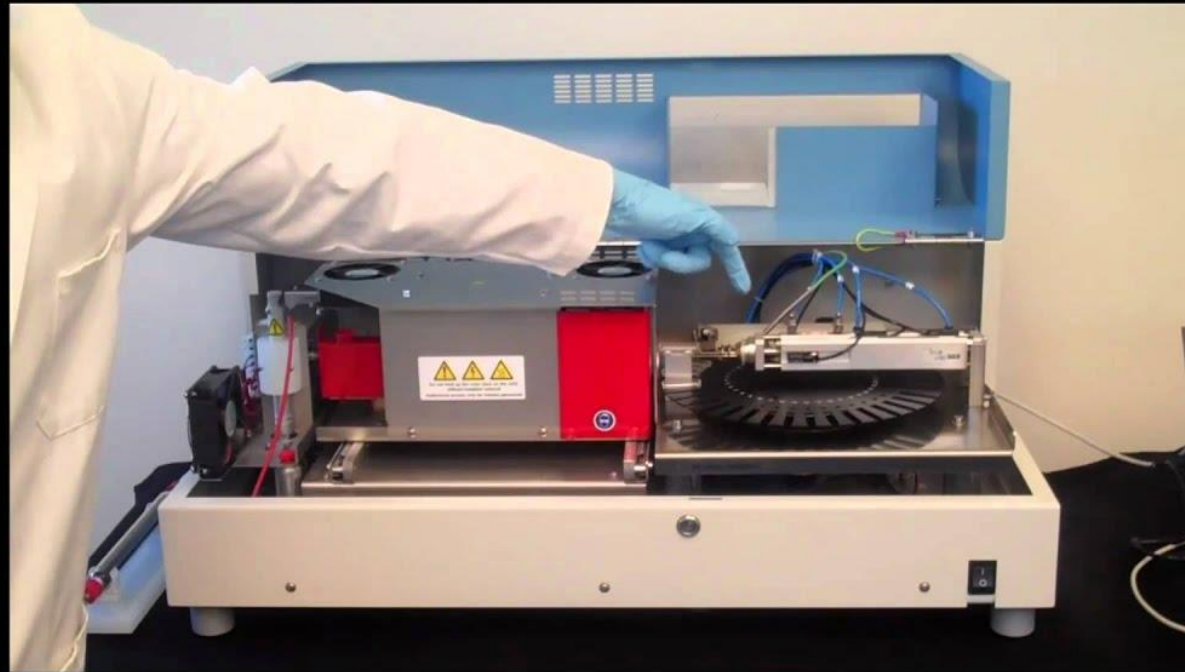
AAS Perkin Elmer AAnalyst 100

modulo FIAS 100 della
Perkin-Elmer per la
generazione del Hg^0 con il
metodo dei «vapori freddi»
(Cold Vapour)

AAS Perkin Elmer AAnalyst 100

modulo FIAS 100 della
Perkin-Elmer per la
generazione del Hg^0 con il
metodo dei «vapori freddi»
(Cold Vapour)

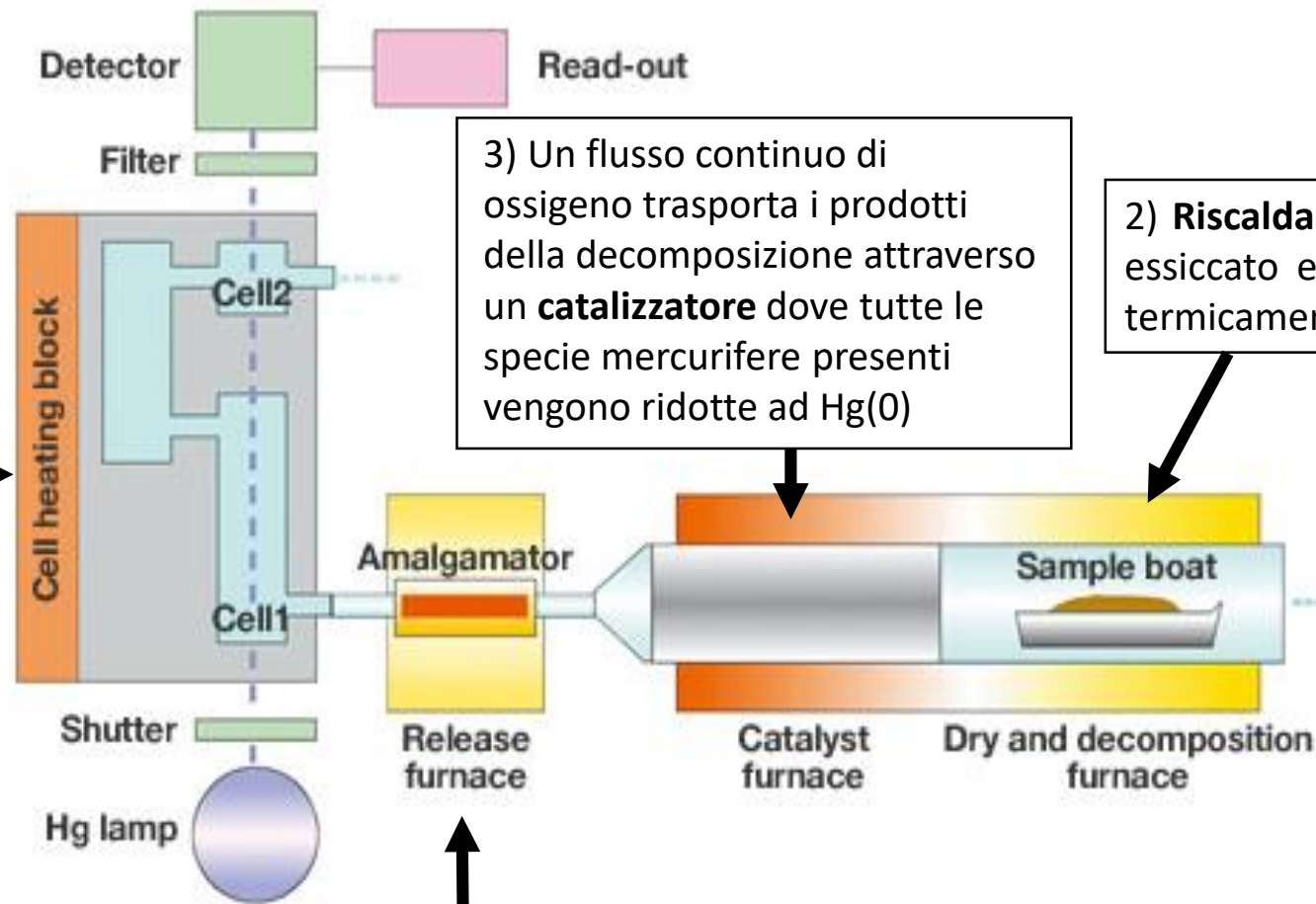
Analizzatore diretto di mercurio (Milestone DMA-80)



| Sample | Amount | St | Height | Hg [ng] | [mg/k] | Cal-Factor | Σ |
|--------------------|---------|----|--------|---------|--------|------------|---|
| Covelli | 0.0028g | ✓ | 0.0829 | 1.1275 | 0.4027 | 1.0000 | |
| Paolaamica Covelli | 0.0025g | ✓ | 0.0444 | 0.0012 | 0.0005 | 1.0000 | |
| Daniele Kar | 0.0022g | ✓ | 0.0305 | 0.0000 | 0.0000 | 1.0000 | |
| Stella | 0.0056g | ✓ | 0.0643 | 0.5841 | 0.1043 | 1.0000 | |
| Luigi | 0.0113g | ✓ | 0.3169 | 7.9564 | 0.7041 | 1.0000 | |
| Alessio | 0.0063g | ✓ | 0.0849 | 1.1856 | 0.1882 | 1.0000 | |
| Lorenzo | 0.0028g | ✓ | 0.2610 | 6.3262 | 2.2594 | 1.0000 | |
| Stefano | 0.0071g | ✓ | 0.1438 | 2.9043 | 0.4091 | 1.0000 | |
| Covelli_r2 | 0.0044g | ✓ | 0.0844 | 1.1693 | 0.2658 | 1.0000 | |
| Daniele Kar_r2 | 0.0069g | ✓ | 0.1171 | 2.1236 | 0.3078 | 1.0000 | |

5) I vapori di Hg(0) sono misurati dallo spettrofotometro.

Due celle di lettura:
- La PRIMA CELLA per le basse concentrazioni (Abs < 1);
- la SECONDA CELLA per concentrazioni più elevate (Abs > 1)



3) Un flusso continuo di ossigeno trasporta i prodotti della decomposizione attraverso un catalizzatore dove tutte le specie mercurifere presenti vengono ridotte ad Hg(0)

2) **Riscaldamento**: il campione viene essiccato ed in seguito decomposto termicamente in un tubo di quarzo

1) I campioni pesati nelle navicelle in nichel vengono posizionati nell'autocampionatore

4) Il Hg(0) arriva ad un sistema di amalgamazione dove viene trattenuto (pre-concentrato) da una trappola in oro che successivamente viene riscaldata (T > 800 °C) e rilascia i vapori di Hg(0)

Hg = 0,005 -1200 ng

EPA method 7473

ANALISI DEL MERCURIO DISCIOLTO

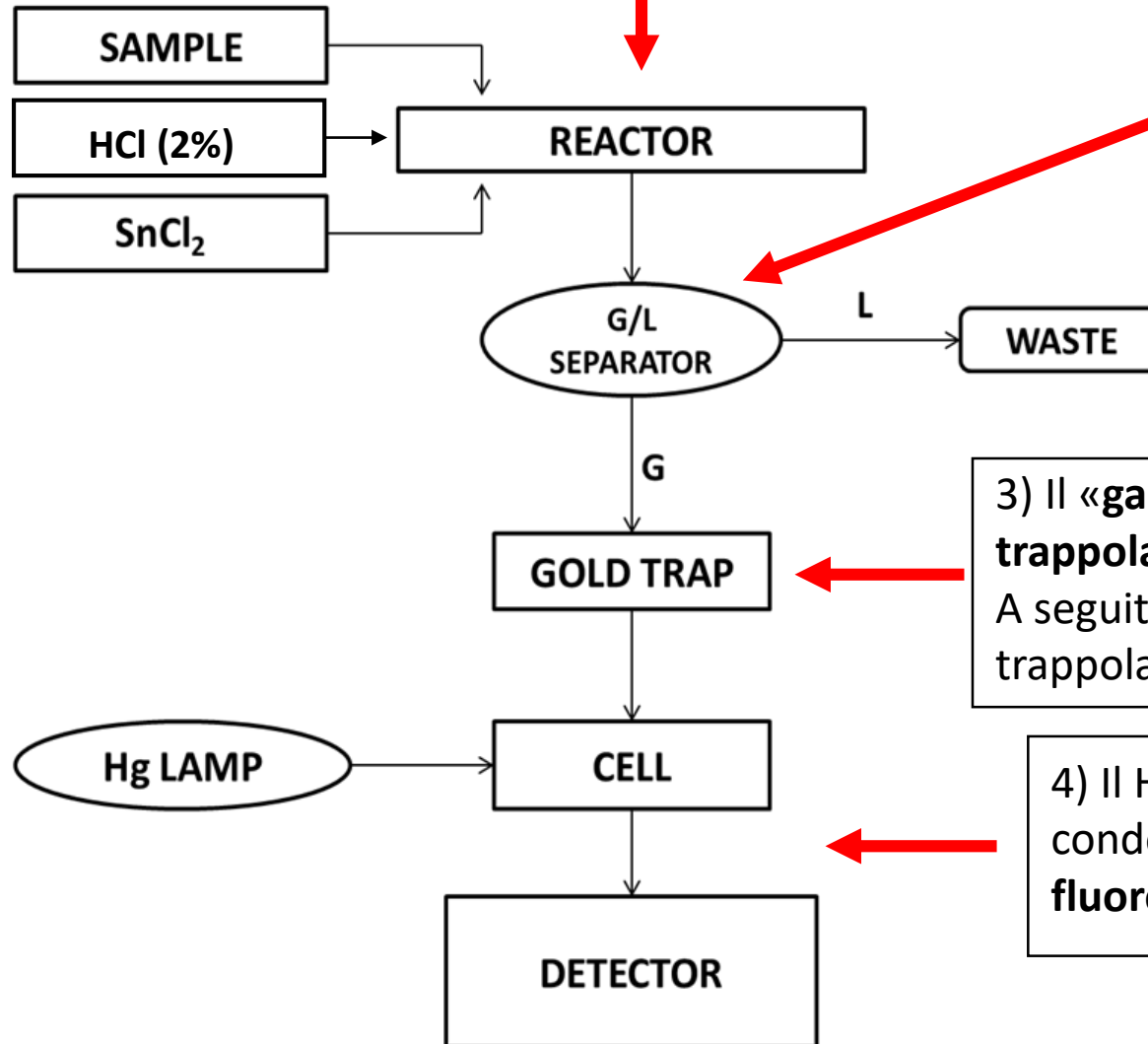
- Tecnica: SPETTROFOTOMETRIA A FLUORESCENZA ATOMICA (CV_AFS)
- Determina la concentrazione di Hg nei campioni liquidi (acque dolci, marine, salmastre, urine, matrici acide, ecc.). Metodo EPA 1631e;
- La concentrazione di Hg varia dall'ordine dei ppt (ng/l) fino ai ppb (µg/l); limite di rilevabilità pari a 0,1 ng/l;
- La calibrazione è effettuata utilizzando uno standard di Hg liquido (es. NIST 3133 – Hg = 10.004 mg/g ± 0.040 mg/g);
- Reagenti: *carrier* (HCl, 2%) e agente riducente (SnCl₂, 4%). Gas di trasporto: Argon;
- Utilizzo della trappola in oro per concentrazioni < 100 ng/l, senza trappola per concentrazioni > 100 ng/l fino ad un massimo di 1 µg/l.



CV-AFS Analytik Jena «Mercur»

1) Il campione, l'acido (HCl) e l'agente riducente (SnCl_2) vengono aspirati ciascuno dalle rispettive pompe e raggiungono il **Reattore**, dove il campione viene ridotto e il Hg atomico rilasciato

2) Il prodotto delle reazioni viene trasportato dall'Argon (Ar, gas inerte) al **Separatore Gas/Liquido**, dove la fase gassosa (vapore di Hg e il gas inerte) e la fase liquida vengono separate l'una dall'altra. Il **liquido** viene eliminato



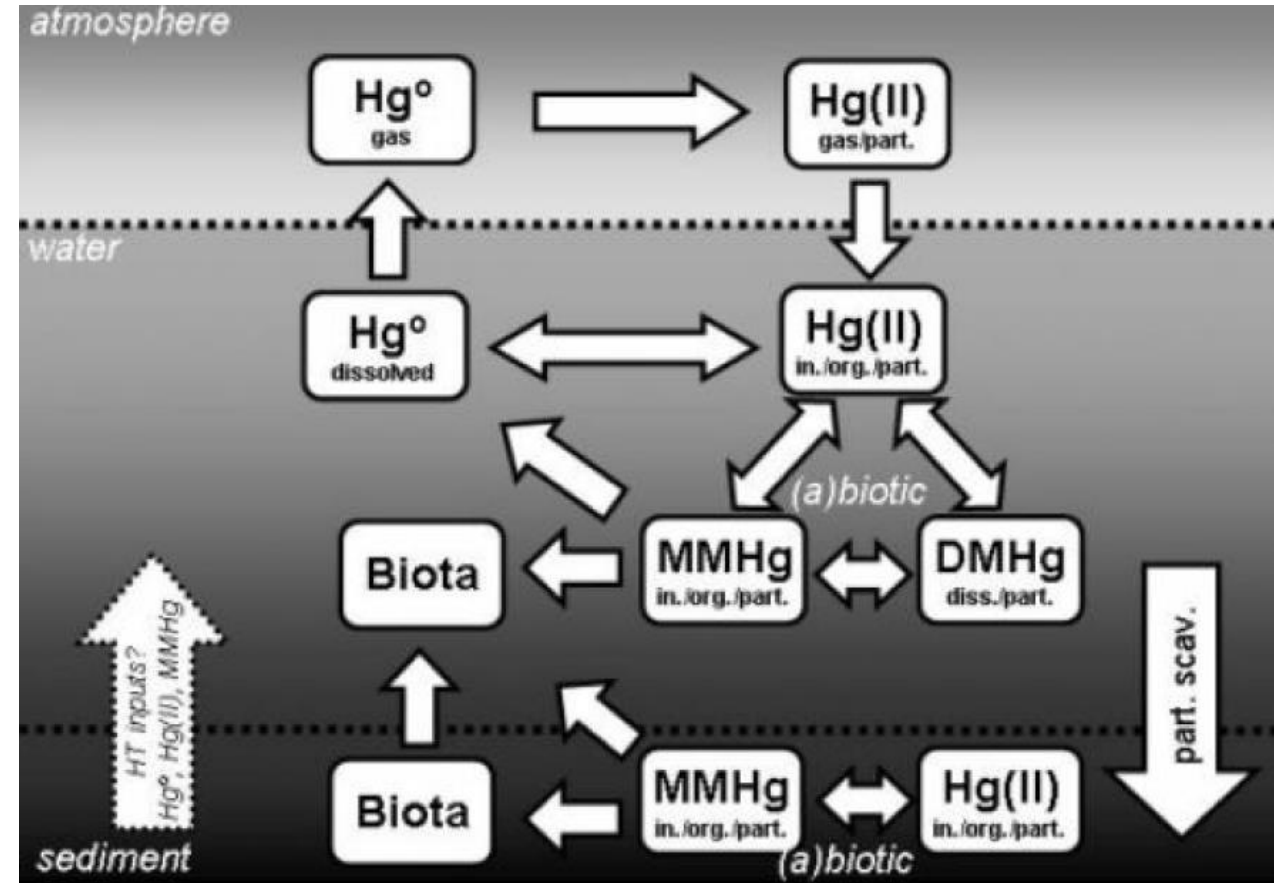
3) Il «gas» separato, invece, raggiunge la **trappola in oro** dove forma l'amalgama. A seguito del riscaldamento della trappola viene **rilasciato Hg(0)**

4) Il Hg(0) liberato viene poi condotto direttamente nella **cella a fluorescenza** e rilevato dal **detector**

Cosa vuol dire «speciazione» ?

- Deposizioni atmosferiche e apporti fluviali
- Hg^{2+} specie chiave:
 - Complessazione e sedimentazione
 - Metilazione
 - Riduzione a Hg^0
- Sedimenti: *sink* e/o fonte secondaria

Il mercurio in ambiente marino



Fitzgerald et al., 2007

Opzioni per l'analisi speciativa del Mercurio

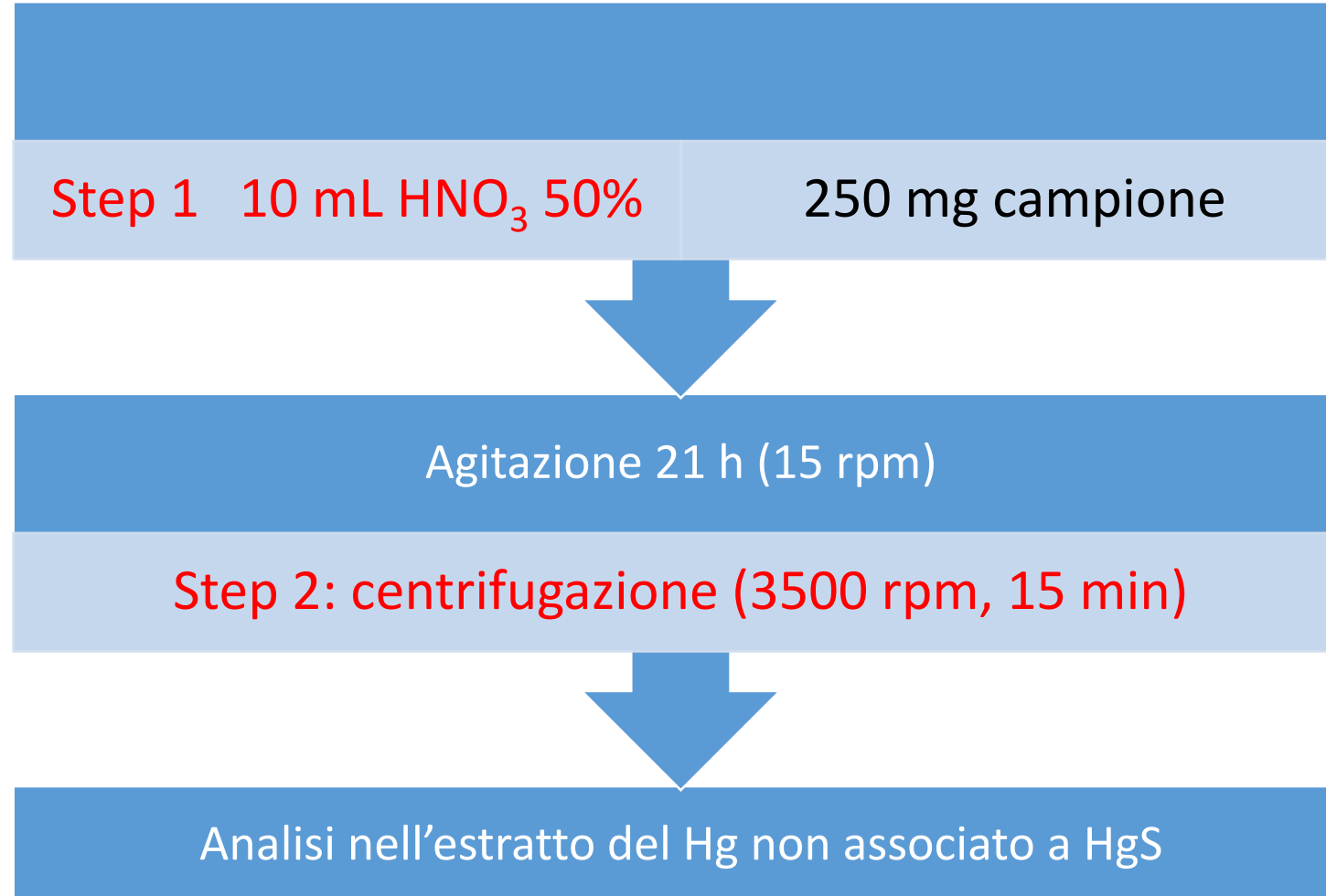


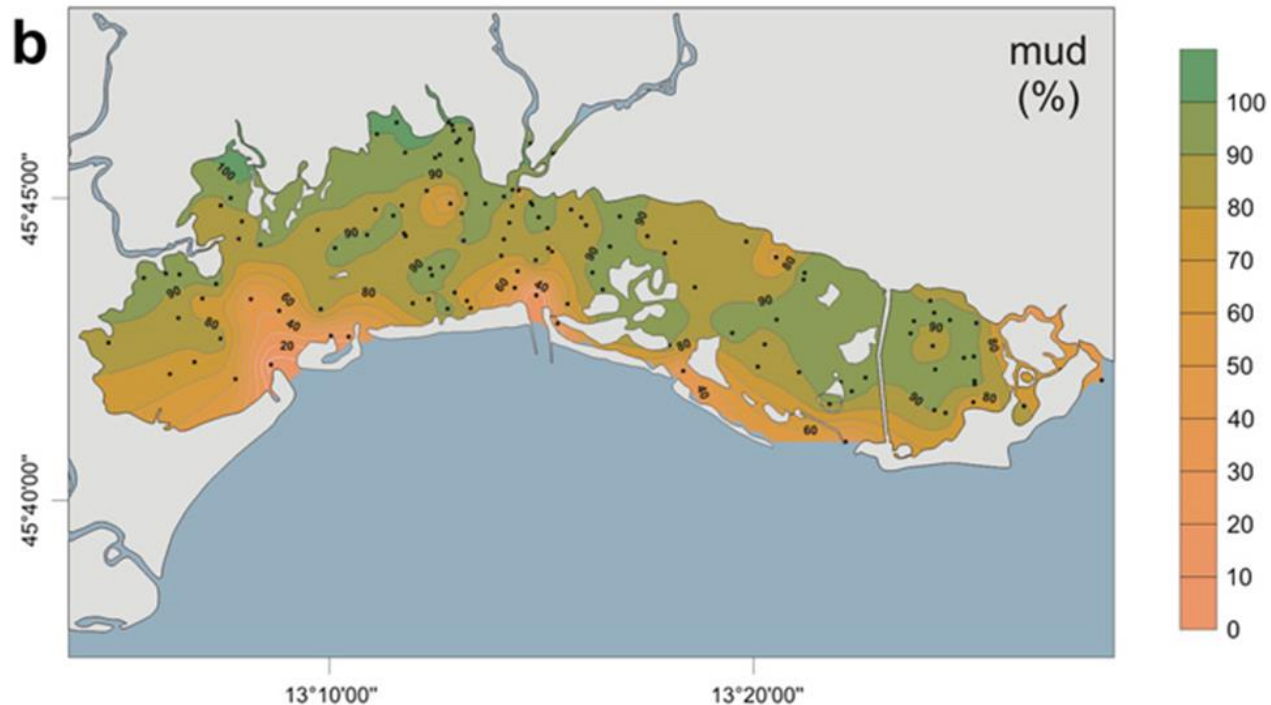
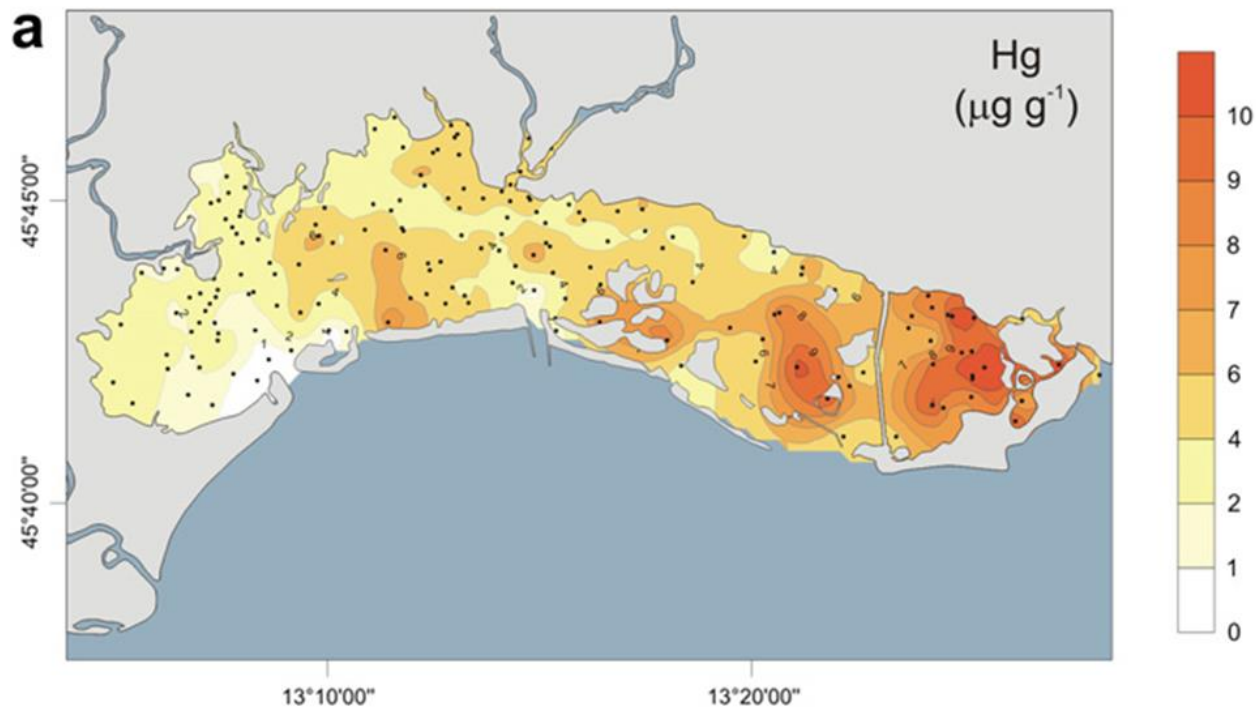
via pirolitica



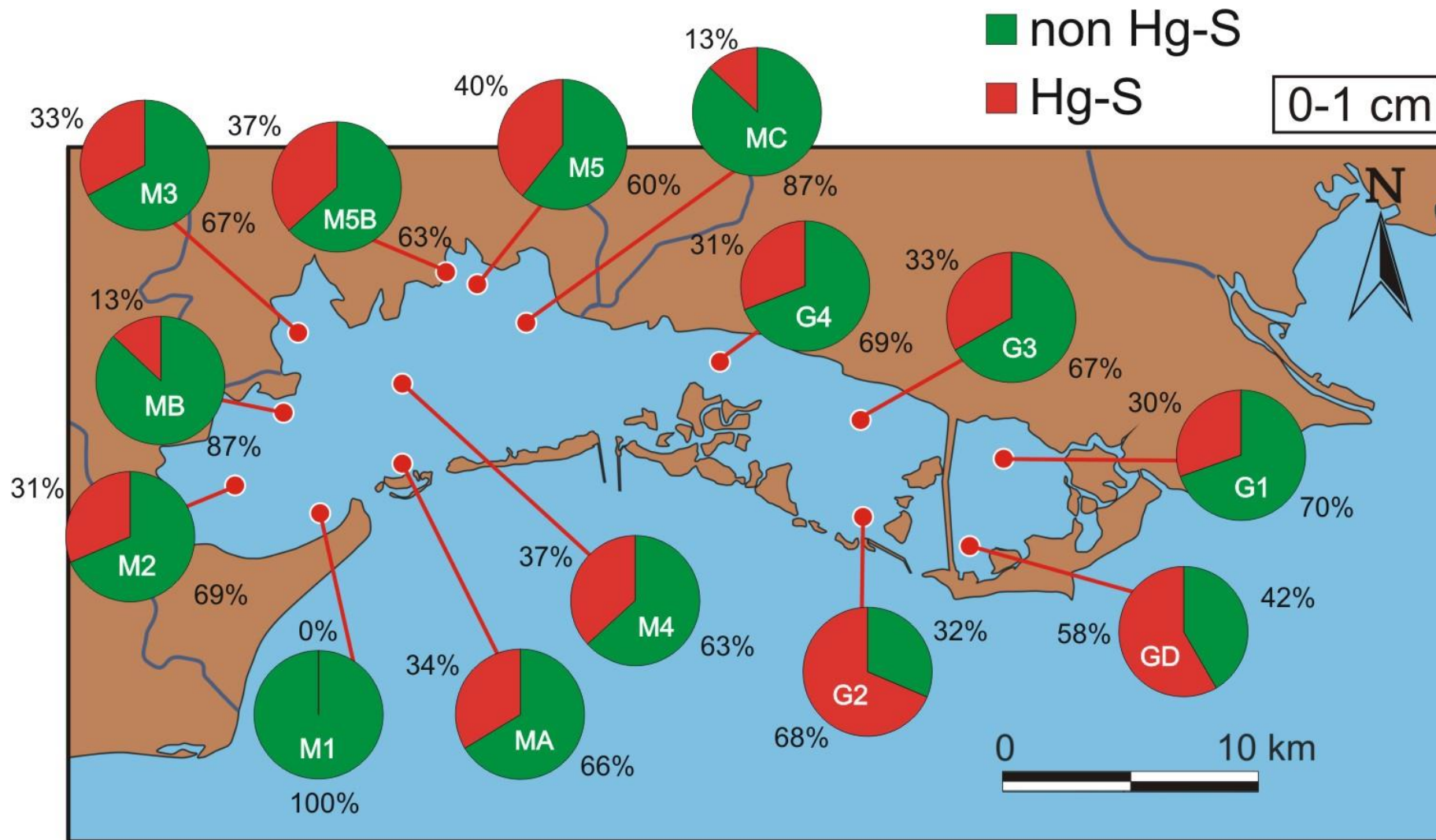
via chimica

1. Estrazione con HNO_3 (50 % v/v) a freddo – Fernandez Martinez & Rucandio (2003) *Anal. Bioanal. Chemistry*



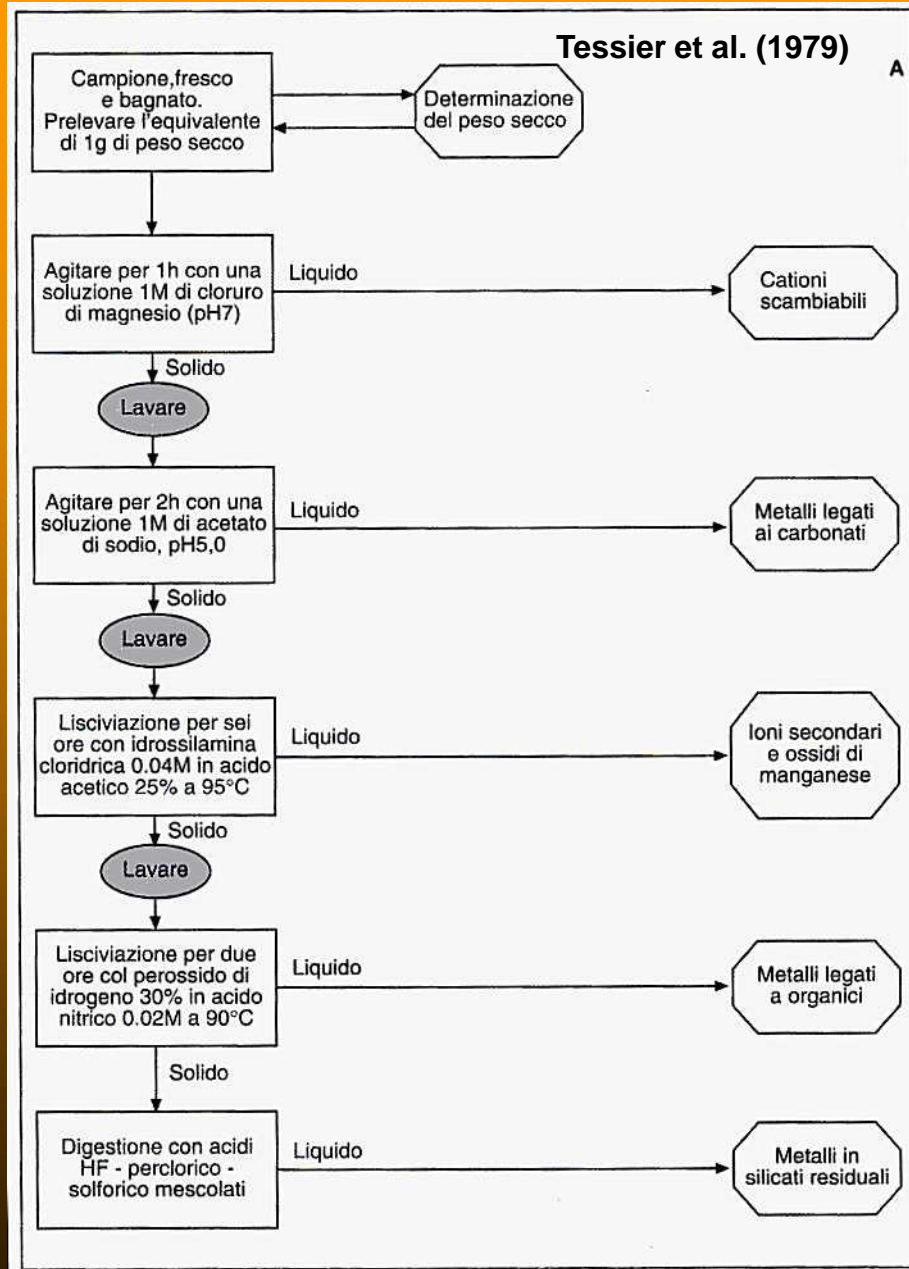


Distribuzione areale delle concentrazioni di Mercurio nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano e Grado e della frazione siltoso-argillosa (Acquavita et al., 2012 Est. Coastal Shelf Sci.)



Distribuzione areale delle percentuali di Mercurio associato ai solfuri e alla componente non solfurea nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano e Grado (Acquavita et al., 2012 Est. Coastal Shelf Sci.)

Estrazione sequenziale selettiva - 1



E' utilizzata per definire la percentuale del metallo nelle diverse fasi mineralogiche:

non litogenica

- scambiabile
- riducibile (ossi-idrossidi Fe e Mn)
- carbonatica
- ossidabile (solfuri e sostanza organica)

litogenica

- silicati (residuale ed insolubile)

Estrazione sequenziale - 2

Vantaggi:

- informazioni sulle componenti che “trasportano” i metalli;
- previsioni sugli effetti negativi a lungo termine (potenziale biodisponibilità dei metalli).

Svantaggi:

- reazioni influenzate dalla durata dell'esperimento e dal rapporto tra solido e volume dell'estratto;
- le fasi mobili possono essere trasformate durante la manipolazione del campione;
- tempi di lavoro.

Opzioni per l'analisi speciativa del Mercurio



via chimica



via pirolitica

2. Estrazione Sequenziale Selettiva – Bloom et al. (2003) *Analytica Chimica Acta*, modificata da Shi et al. (2005) *Environment International*

0.40 ± 0.04 g (1:100) campione
+ 40 ml soluzione estraente

- Agitazione (30 rpm) per 18 ± 4 h
- Centrifugazione 20 min a 3000 rpm
- Surnatante filtrato su GF/F
- Lavaggio 2x fase solida con Milli-Q
- Recupero del surnatante in palloncino da 100 ml

F1 – water soluble (Hg-w)

↓ *milli-Q water*

F2 – “human stomach acid” soluble (Hg-h)

↓ *CH₃COOH + HCl*

F3 – organo-chelated (Hg-o)

↓ *KOH*

F4 – elemental Hg (Hg-e)

↓ *HNO₃*

F5 – Hg sulphide (Hg-s)

aqua regia

Hg via CV AFS

Hg via CV AAS + FIAS
o CV AFS

Lo schema adottato per l'estrazione sequenziale è basato sulla procedura proposta da Bloom et al. (2003) e modificata da Shi et al. (2005)

| Frazione | Tipologia frazione | Specie estratte | Estraente |
|-----------------|------------------------------------|---|--|
| F1 | Solubile in acqua | HgCl ₂ , HgSO ₄ , Hg(0) | acqua deionizzata (Milli-Q, 18,2Ω) |
| F2 | Solubile in “acidi gastrici umani” | HgO | CH ₃ COOH (0,1M)+HCl (0,01M) |
| F3 | Complessi organici | Hg legato ad acidi umici, Hg ₂ Cl ₂ | KOH (1M) |
| F4 | Complessi forti | Hg(0), Hg(II), | HNO ₃ (12M) |
| F5 | Solfuri | α-HgS, β-HgS, HgSe, HgAu | <i>aqua regia</i> (HNO ₃ : HCl = 1 : 3) |

Dragaggio → risospensione → maggior mobilità delle specie di Hg ?

«Studio geochimico sulla potenziale mobilità e biodisponibilità del mercurio nei sedimenti di escavo del Porto di Monfalcone» (2013)

Committente: Azienda Speciale per il Porto di Monfalcone

Esecutore: Università di Trieste *Dipartimento di Matematica e Geoscienze*

SQA-MA Hg 0.3 mg/kg



Tabella 3.4-1 – Valori percentuali del Hg associato alle singole frazioni ottenute dall'estrazione sequenziale selettiva applicata a 6 campioni di sedimento del canale di accesso al Porto di Monfalcone

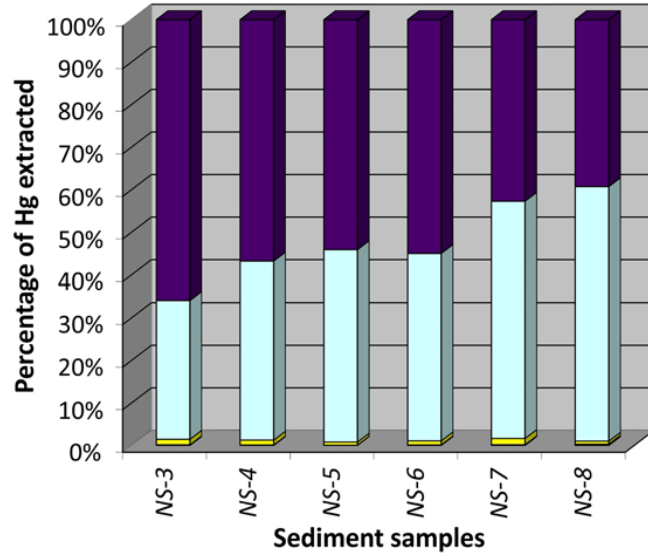
| Risultati DMA-80 Porto Monfalcone | | |
|-----------------------------------|---------------|------|
| sigla | media [mg/kg] | ds |
| AREA-07 | 2.81 | 0.25 |
| AREA-23 | 0.36 | 0.04 |
| AREA-42 | 0.54 | 0.04 |
| NS-01 | 8.47 | 0.12 |
| NS-02 | 7.32 | 0.31 |
| NS-03 FONDO | 3.23 | 0.09 |
| NS-03 SUP. | 9.01 | 0.27 |
| NS-04 | 11.11 | 0.19 |
| NS-05 | 13.50 | 0.27 |
| NS-06 | 8.34 | 0.27 |
| NS-07 SUP. | 8.65 | 0.05 |
| NS-08 | 6.36 | 0.05 |
| NS-09 | 1.12 | 0.05 |
| NS-10 | 0.94 | 0.12 |
| NS-11 FONDO | 0.10 | 0.01 |
| NS-11 SUP. | 1.00 | 0.19 |
| NS-12 | 0.30 | 0.00 |
| NS-13 | 0.58 | 0.02 |
| NS-7 FONDO | 0.27 | 0.00 |

| sigla | F1 + F2 % | F3 % | F4 % | F5 % | F4 + F5 % |
|-------|-----------|------|------|------|-----------|
| NS-3 | 0.21 | 1.30 | 32.6 | 65.9 | 98.5 |
| NS-4 | 0.15 | 1.16 | 41.9 | 56.7 | 98.7 |
| NS-5 | 0.12 | 0.73 | 45.1 | 54.1 | 99.1 |
| NS-6 | 0.19 | 0.96 | 43.9 | 54.9 | 98.9 |
| NS-7 | 0.23 | 1.47 | 55.6 | 42.7 | 98.3 |
| NS-8 | 0.36 | 0.71 | 59.7 | 39.9 | 98.9 |

Tabella 3.4-2 – Valori percentuali del Hg associato alle singole frazioni ottenute dall'estrazione sequenziale selettiva applicata ai campioni prelevati in Laguna di Grado (BAR) ed a Ravenna (RA); da Covelli et al. (2011).

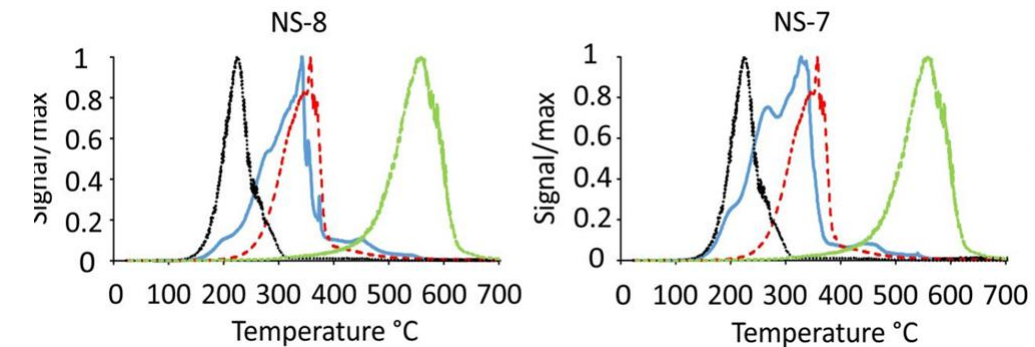
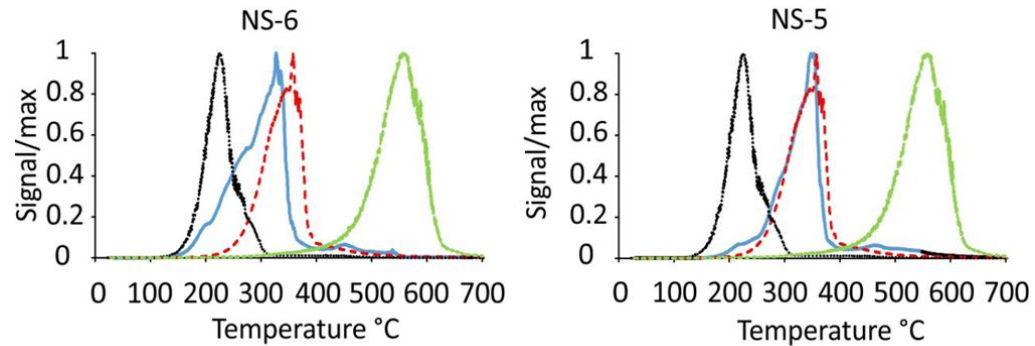
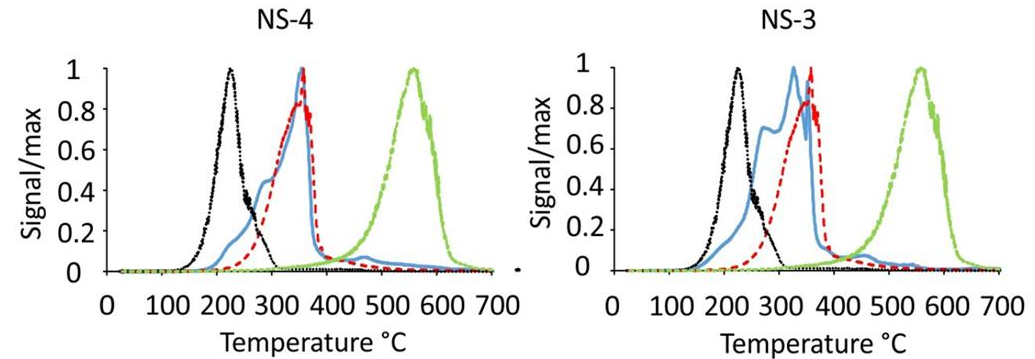
| sigla | F1 + F2 % | F3 % | F4 % | F5 % | F4 + F5 % |
|---------|-----------|------|------|------|-----------|
| BAR 0-1 | 0.2 | 2.7 | 43.6 | 53.5 | 97.1 |
| BAR 1-2 | 0.2 | 4.3 | 53.3 | 42.2 | 95.5 |
| RA 0-1 | 0.2 | 6.3 | 87.8 | 5.7 | 93.5 |
| RA 1-2 | 0.4 | 4.8 | 87.0 | 7.8 | 94.8 |

Valori percentuali del Hg associato alle singole frazioni ottenute dall'estrazione sequenziale selettiva applicata a 6 campioni di sedimento del canale di accesso al Porto di Monfalcone e curve di desorbimento



- Legend:**
- F1 % (Milli-Q water)
 - F2 % (CH_3COOH (0.1 M) + HCl (0.01 M))
 - F3 % (KOH 1M)
 - F4 % (HNO_3 12 M)
 - F5 % (*aqua regia* = HNO_3 : HCl (1:3))

| sigla | F1 + F2 % | F3 % | F4 % | F5 % | F4 + F5 % |
|-------|-----------|------|------|------|-----------|
| NS-3 | 0.21 | 1.30 | 32.6 | 65.9 | 98.5 |
| NS-4 | 0.15 | 1.16 | 41.9 | 56.7 | 98.7 |
| NS-5 | 0.12 | 0.73 | 45.1 | 54.1 | 99.1 |
| NS-6 | 0.19 | 0.96 | 43.9 | 54.9 | 98.9 |
| NS-7 | 0.23 | 1.47 | 55.6 | 42.7 | 98.3 |
| NS-8 | 0.36 | 0.71 | 59.7 | 39.9 | 98.9 |



- Legend:** — Sample — α -HgS Idrija β -HgS — HgO red

Opzioni per l'analisi speciativa del Mercurio



via pirolitica



via chimica

1. Riscaldamento per step successivi - Fernandez Martinez et al. (2013) Geoderma

N°3 FRAZIONI

Hg⁰

Hg_bound

HgS

Campione tal quale al DMA: [THg]

Step 1: 80°C x 8 h

Dal DMA: [Hg_bound+HgS]

$[THg] - [Hg_bound+HgS] = [Hg^0]$

Step 2: 250°C x 48 h

Dal DMA: [HgS]

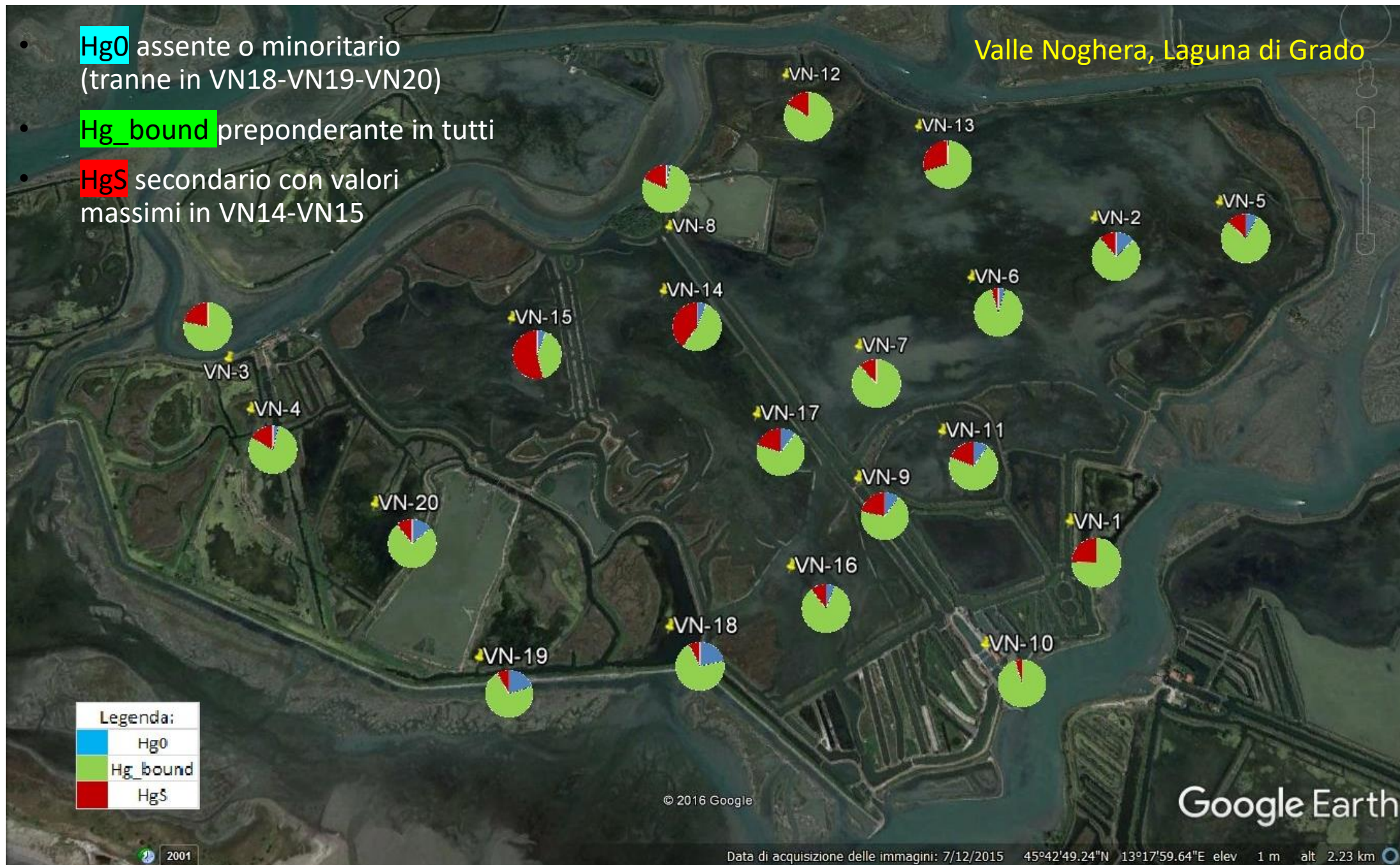
$[Hg_bound] = [Hg_bound + HgS] - [HgS]$

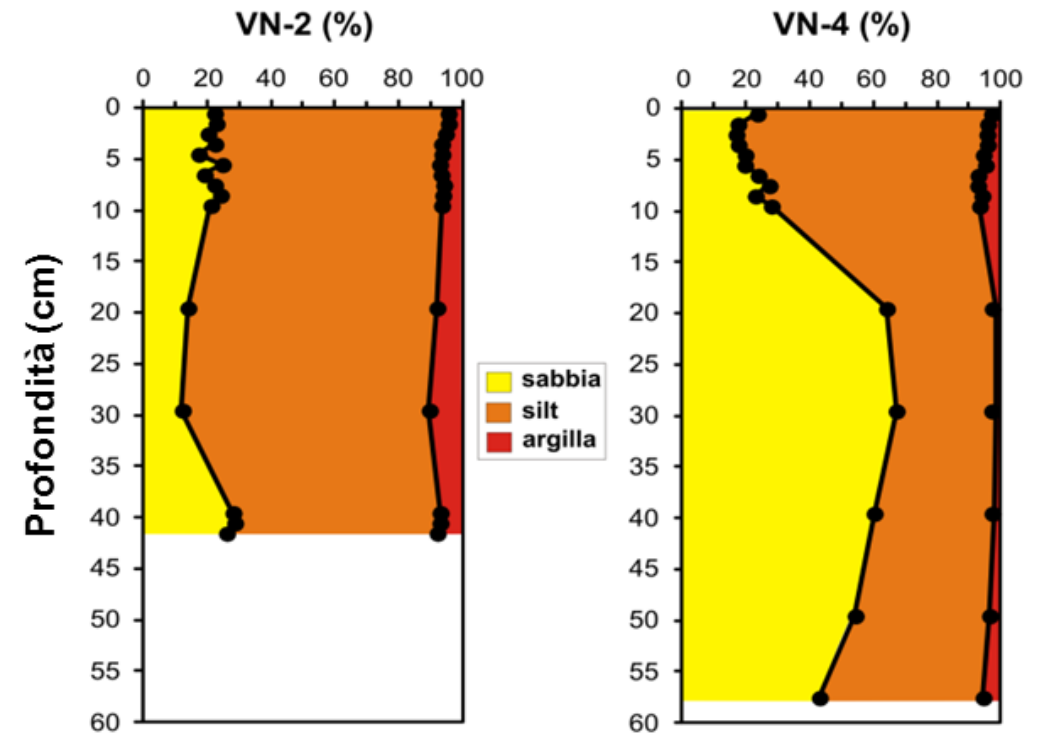
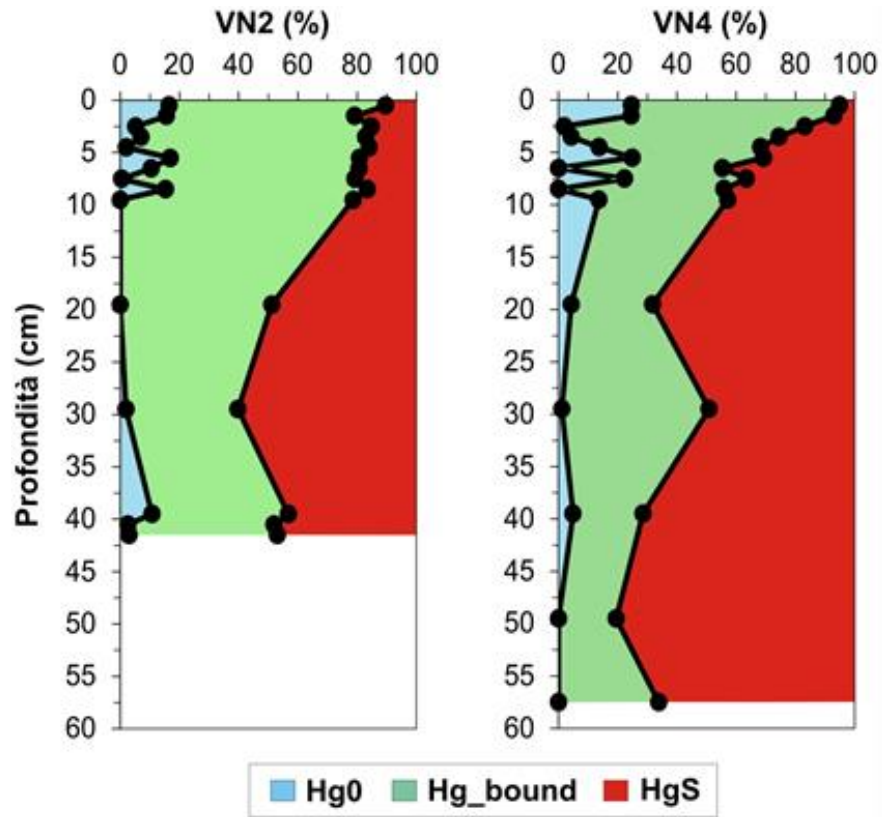
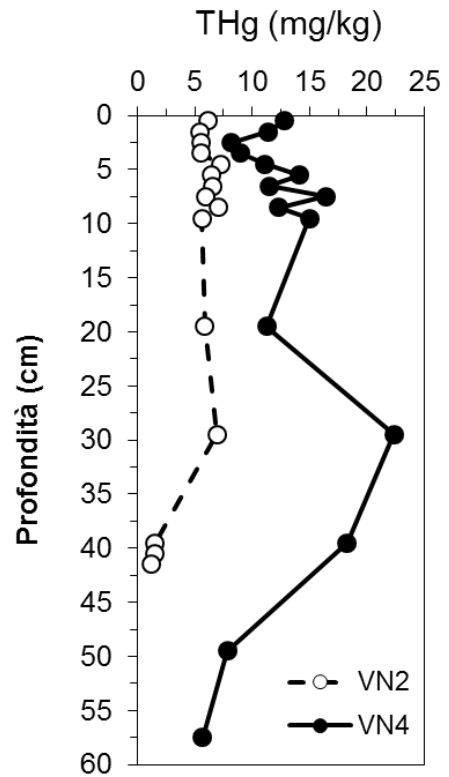
- **Hg0** assente o minoritario (tranne in VN18-VN19-VN20)

- **Hg_bound** preponderante in tutti

- **HgS** secondario con valori massimi in VN14-VN15

Valle Noghera, Laguna di Grado

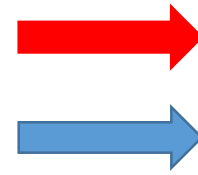




VN2 (settore Est): **THg** costante e tendente al background naturale; **Hg_bound** elevato in superficie, dai 10 cm incremento di **HgS** con la profondità.

VN4 (settore Ovest): **THg** maggiore rispetto VN2; **Hg_bound** elevato in superficie, aumento di **HgS** con la profondità fin dai primi livelli.

Opzioni per l'analisi speciativa del Mercurio

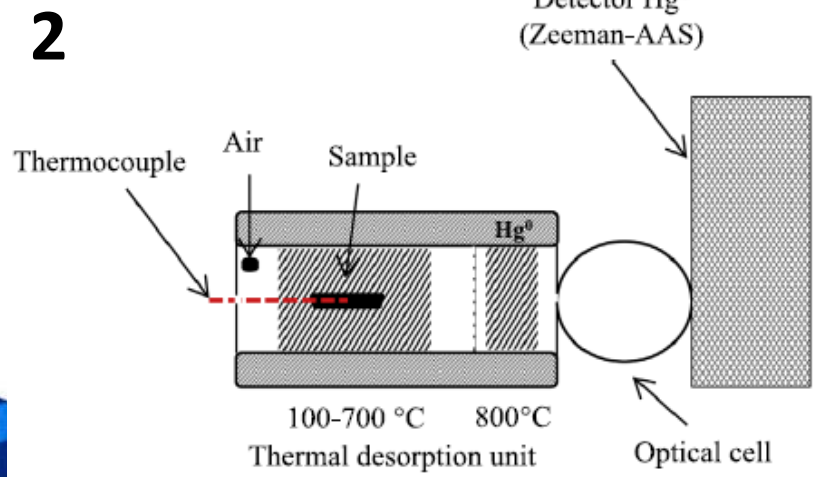
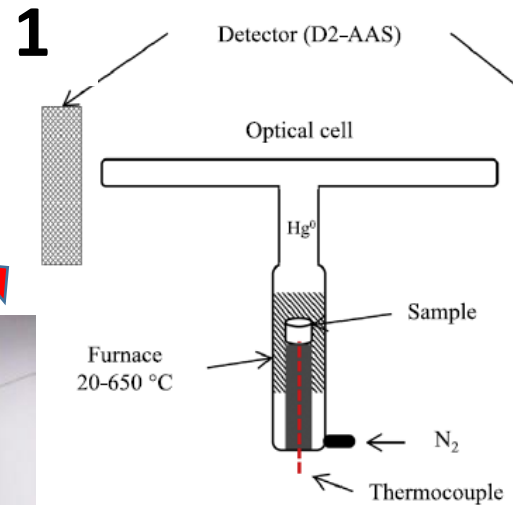


via pirolitica

via chimica

2. Tecnica pirolitica con riscaldamento progressivo del campione

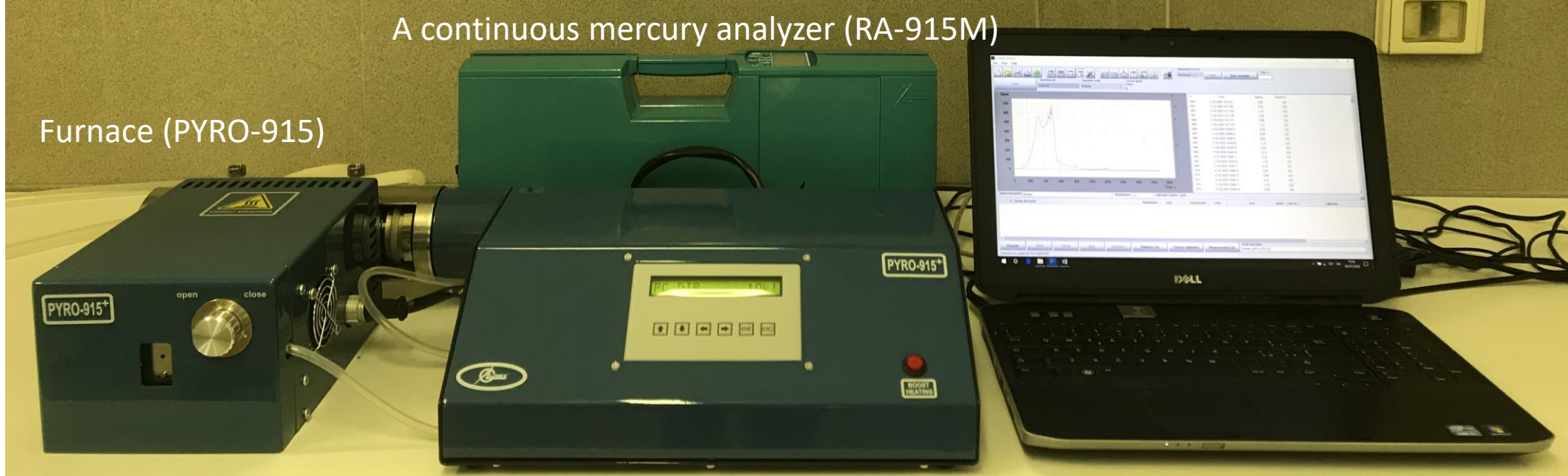
An electronically controlled heating unit and a mercury detection unit (AAS)



A continuous mercury analyzer (RA-915M) coupled to a furnace (PYRO-915) from Lumex

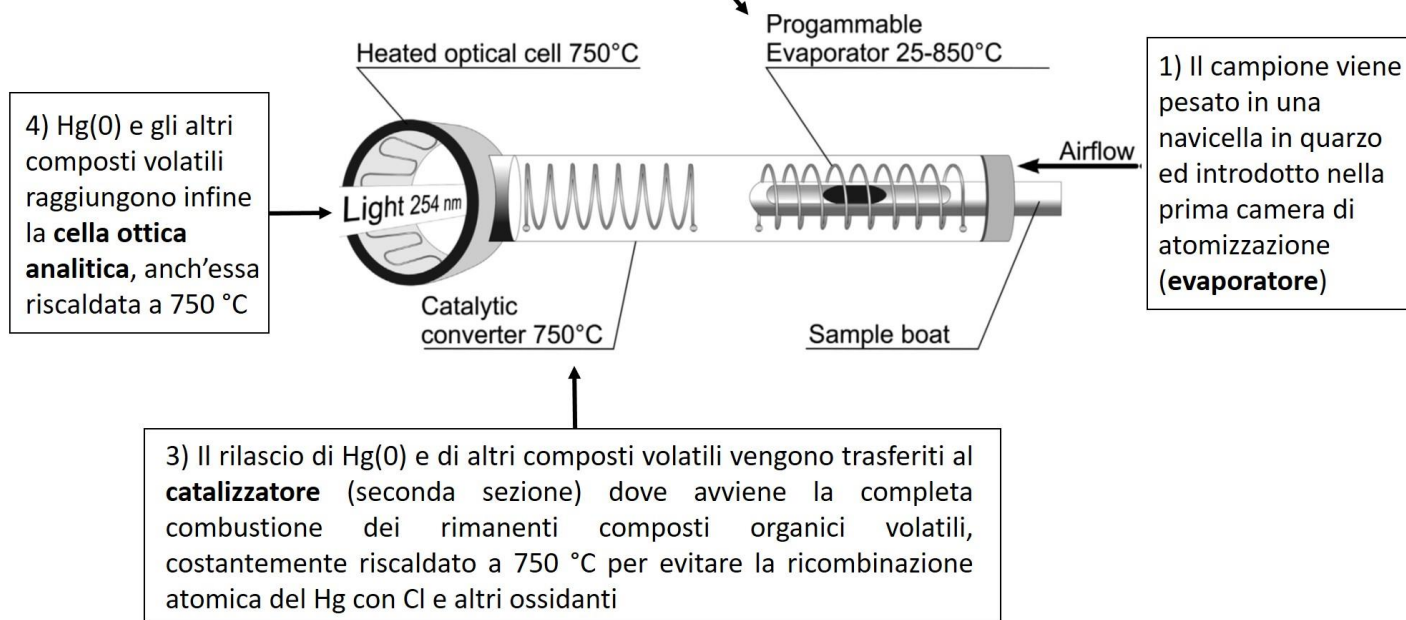
A continuous mercury analyzer (RA-915M)

Furnace (PYRO-915)



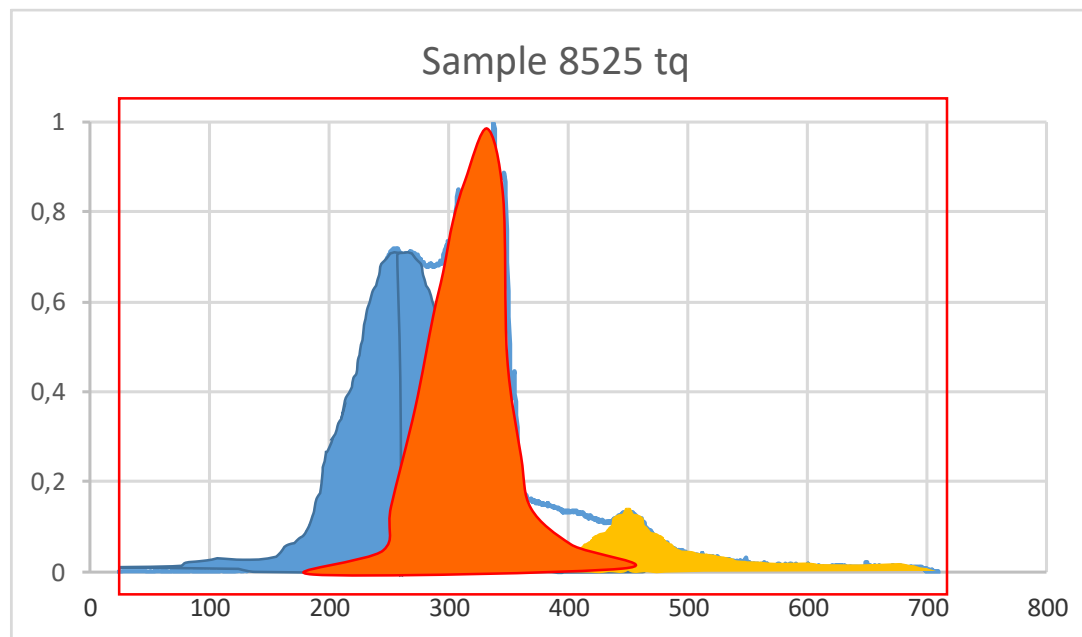
$\text{Hg}^0 = 2 - 30.000 \text{ ng m}^3$

2) La temperatura nell'evaporatore varia da T_{amb} a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, dove il Hg viene ridotto ad $\text{Hg}(0)$



Modalità di calcolo della percentuale delle singole specie di Hg dal termogramma

P.to 18 - Hg = 3,61 mg/kg



Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia)

Mateja Gosar ^{a,*}, Robert Šajn ^a, Harald Biester ^b

^a Geological Survey of Slovenia, Dimiceva 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia
^b Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, 69120 Heidelberg, Germany



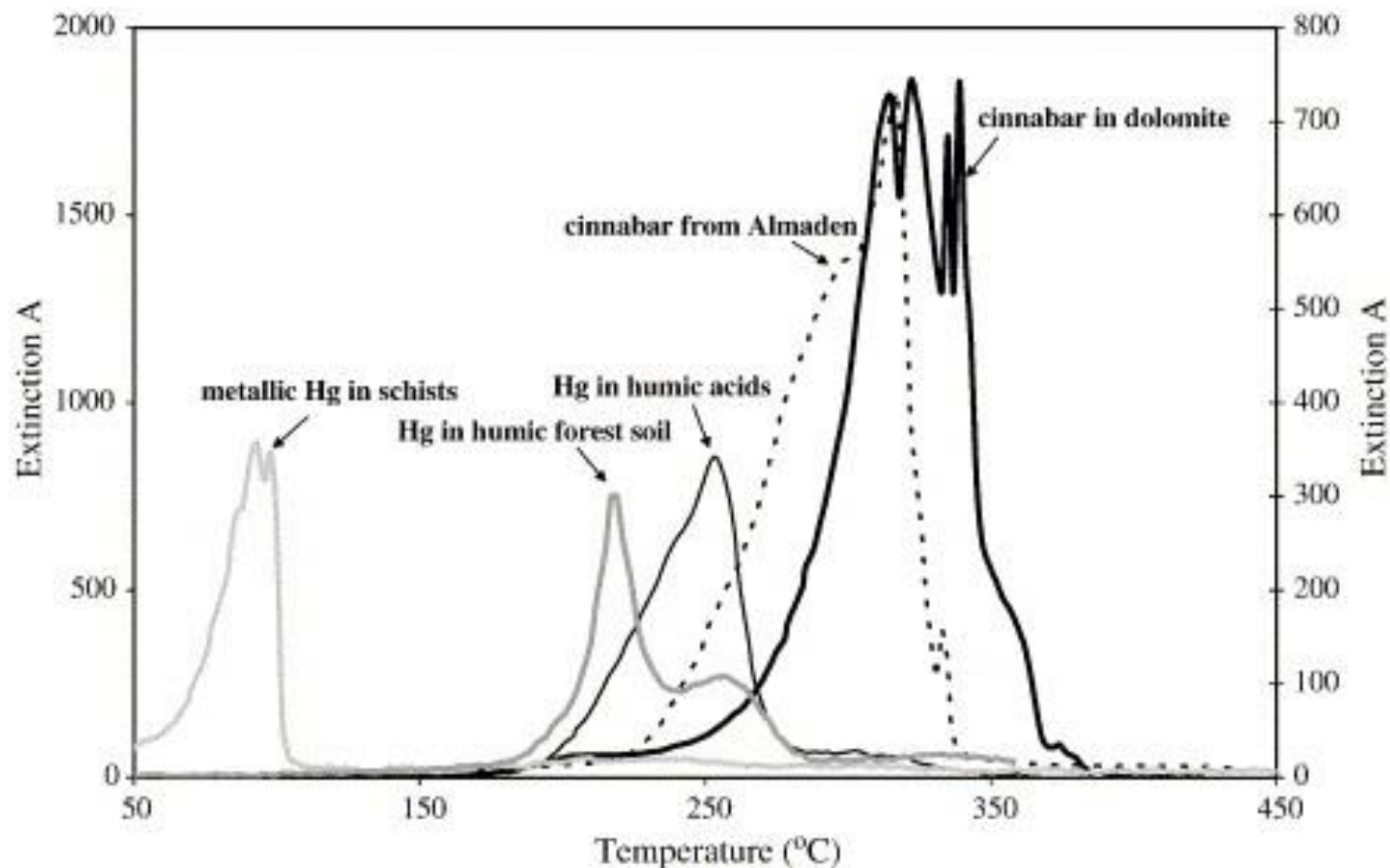
Available online at www.sciencedirect.com



Science of the Total Environment 369 (2006) 150–162

Science of the
Total Environment
An International Journal for Scientific Research
into the Environment and its Relationship with Humankind

www.elsevier.com/locate/scitotenv



**Curve di desorbimento
termico del mercurio
associato
a diverse matrici**

Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia)

Mateja Gosar ^{a,*}, Robert Šajn ^a, Harald Biester ^b

^a Geological Survey of Slovenia, Dimiceva 14, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

^b Institute of Environmental Geochemistry, INF 236, 69120 Heidelberg, Germany



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Science of the Total Environment 369 (2006) 150–162

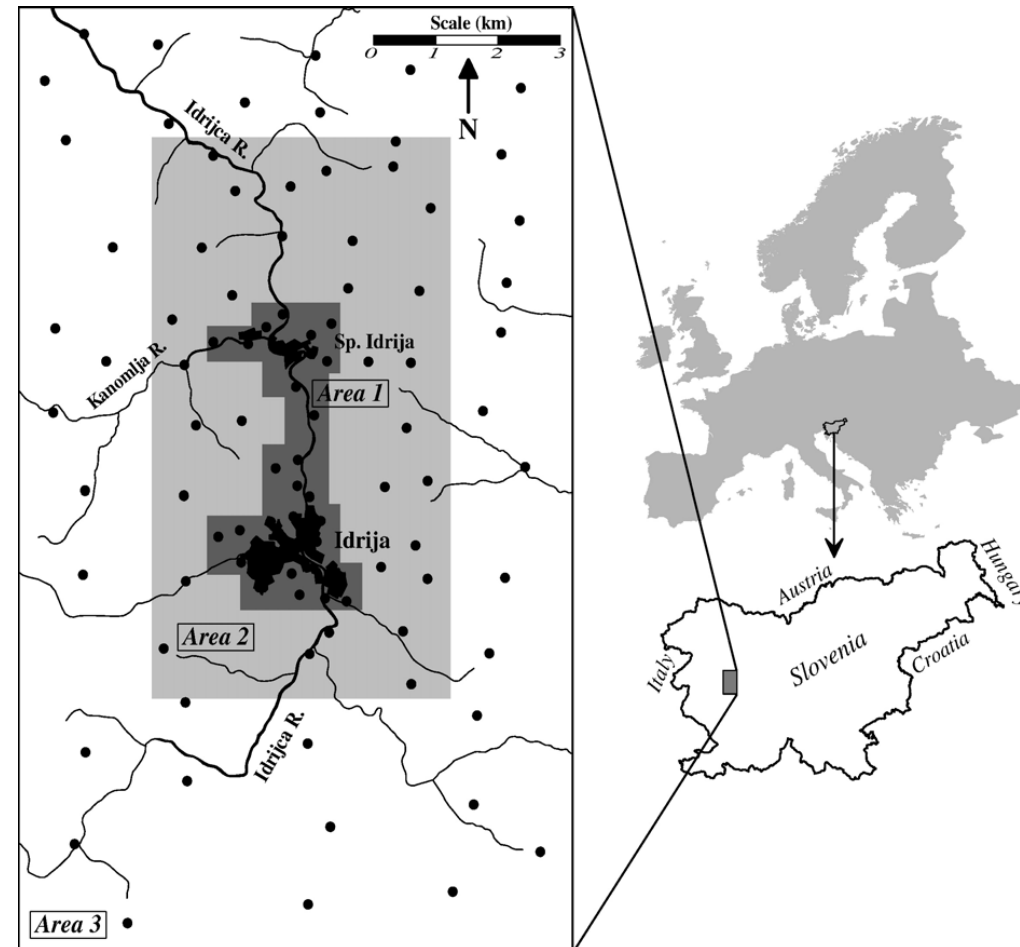
Science of the
Total Environment

An International Journal for Scientific Research
on the Environment and its Relationship with Human Health

www.elsevier.com/locate/scitotenv

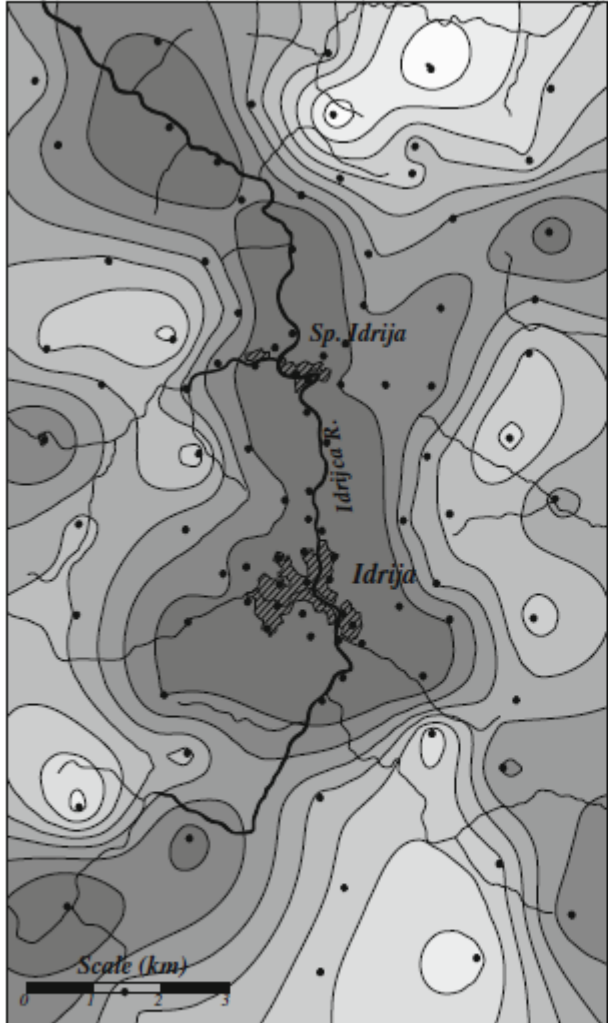
Concentrazioni di Hg e relativa speciazione nei suoli e nelle polveri (*attic dust*) su una superficie di 160 km² (100 punti di prelievo).

Il mercurio è stato separato in 2 composti definiti **cinabrifero** e **non-cinabrifero** applicando la tecnica pirolitica (*thermo-desorption technique*).

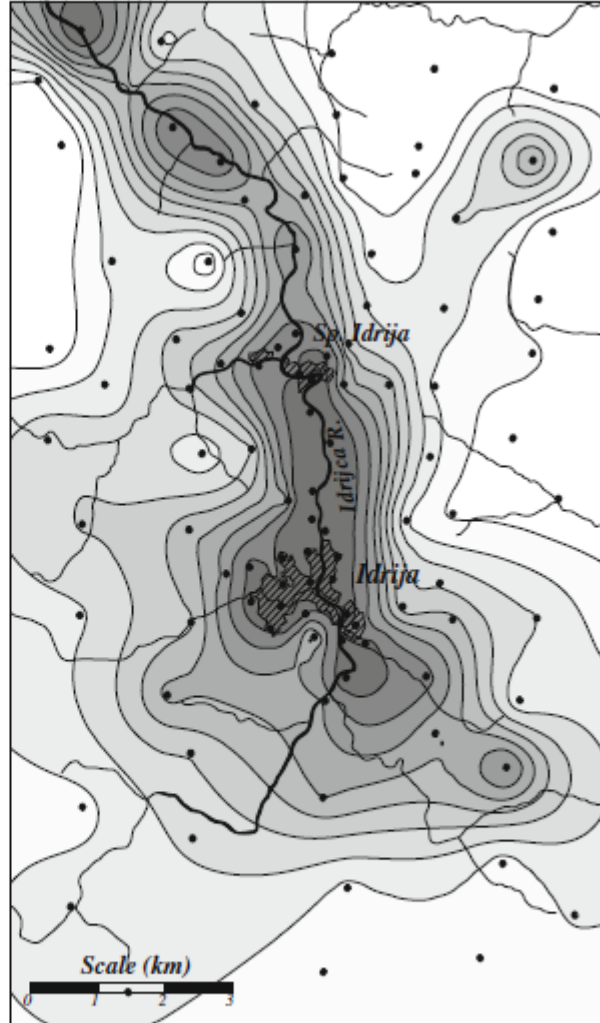


Gosar et al., 2006 STOTEN

Polveri (*attic dust*)



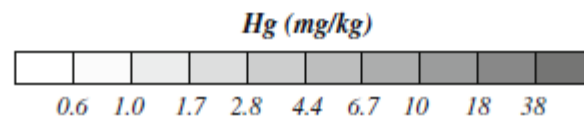
Suoli



Le concentrazioni di Hg nella polvere sono significativamente superiori rispetto ai terreni circostanti e il rapporto tra polvere e suolo varia a seconda della distanza.

I rapporti di concentrazione Hg_{dust}/Hg_{soil} più elevati sono stati identificati alla massima distanza dalla fonte di contaminazione, i più bassi in prossimità della stessa.

Le distribuzioni spaziali dei contenuti di Hg nel suolo e nella polvere sono in buon accordo ($r = 0.76$), e dipendono dalla morfologia del terreno.



Tipologie di curve di desorbimento per campioni di suolo e polveri atmosferiche

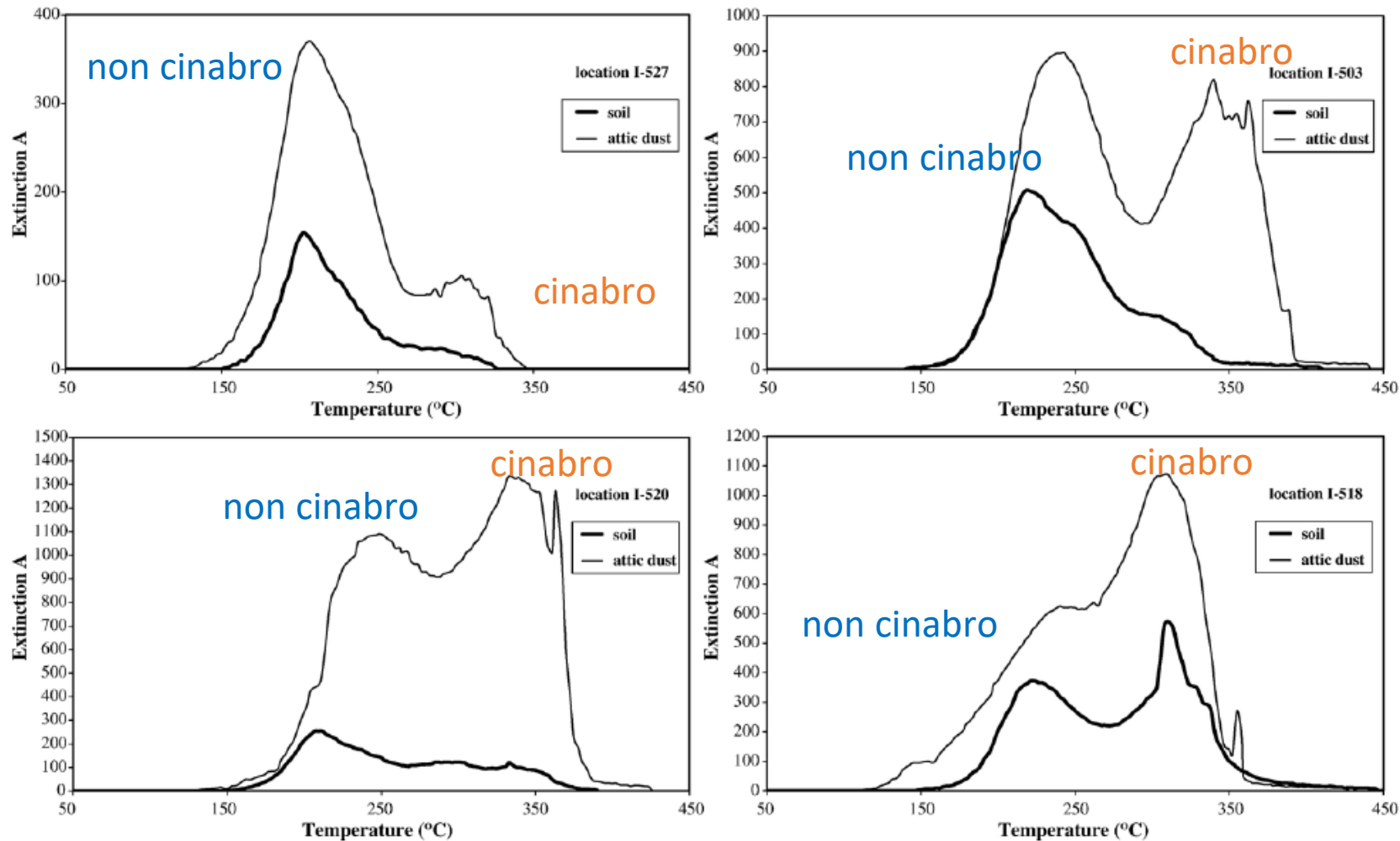
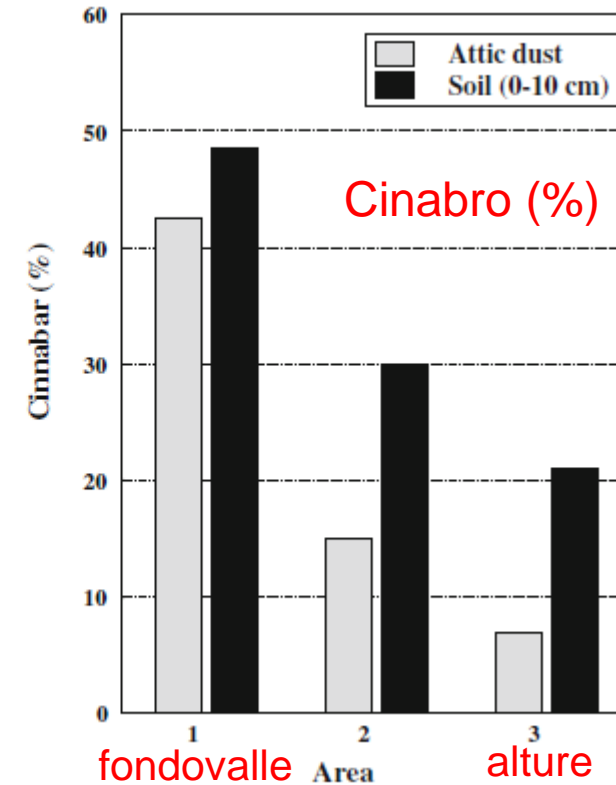
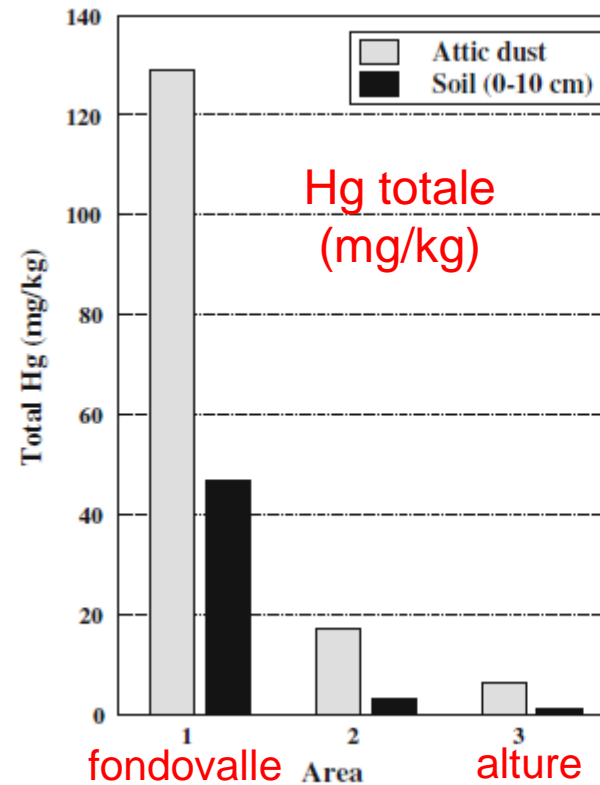
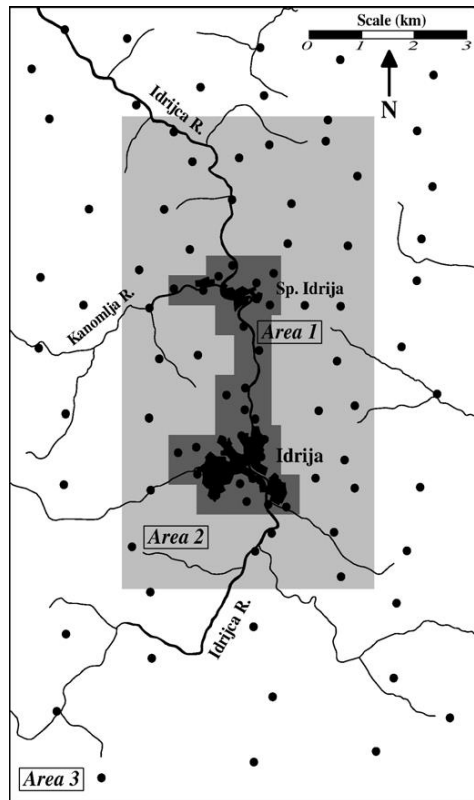


Fig. 9. Typical Hg-thermo-desorption curves show soil and attic dust samples where mercury is predominantly present in non-cinnabar compounds in both sampling media (location I-527) and equally in cinnabar compounds and in non-cinnabar compounds in attic dust and predominantly in non-cinnabar compounds in soil (location I-503). In location I-520 cinnabar prevails in attic dust and non-cinnabar in soil. Mercury prevailing bound in cinnabar in soil and attic dust in location I-518.

Dove si è depositato il Hg e quale specie di Hg?

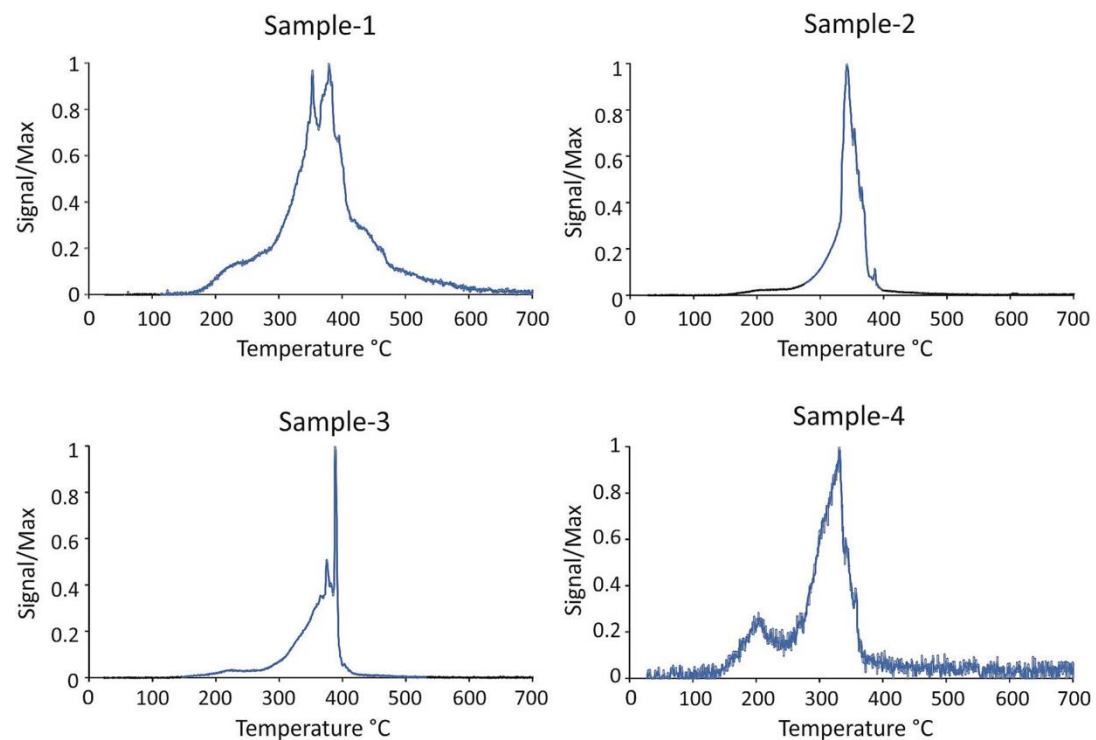


- Suoli e polveri si presentano impoveriti nella frazione cinabrifera in aree distanti in cui si è depositato materiale più fine.
- Particelle più grossolane, con Hg percentualmente più ricco in cinabro, si depositarono nelle immediate vicinanze dei forni, mentre la frazione fine poteva essere dispersa più lontano.
- In sintesi, il materiale fine, prevale in località remote ed è più ricco in Hg^{2+} e Hg^0 legati a suoli e polvere con la matrice inorganica e la materia organica come componenti di mercurio non cinabrifero.



Occupational exposure to mercury from cinnabar enriched sand in workers of Grado Beach, Gulf of Trieste (North-eastern Italy, upper Adriatic Sea)

Luca Cegolon^{a,b,*}, Giuseppe Mastrangelo^c, Stefano Covelli^d, Elisa Petranich^d, Elena Pavoni^d,
Francesca Larese Filon^a



Analisi del contenuto di mercurio nei sedimenti della spiaggia GIT di Grado

Committente: G.I.T. Grado Impianti Turistici, Via Dante Alighieri, 72 – 34073 Grado (GO)

Analisi Hg: Dipartimento di Matematica e Geoscienze (DMG) - Università di Trieste (Prot. DMG N° 453 dd. 26/06/2013)

| Verbale ARPA-FVG | Codice identificativo campione | Profondità [m] | Hg [mg/kg] | Deviazione Standard |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------|---------------|------------------------|
| LV 190613-1 | 1A 0-0.6 | 0-0.6 | 0.17 | 0.01 |
| LV 190613-2 | 1A 0.6-1 | 0.6-1 | 0.73 | 0.04 |
| LV 190613-3 | 1B 0-1 | 0-1 | 6.07 | 0.09 |
| LV 190613-4 | 2A 0-0.5 | 0-0.5 | 0.10 | 0.05 |
| LV 190613-5 | 2A 0.5-1 | 0.5-1 | 0.62 | 0.03 |
| LV 190613-6 | 2B 0-1 | 0-1 | 4.50 | 0.08 |
| LV 190613-7 | 3A 0-1 | 0-1 | 0.96 | 0.07 |
| LV 190613-8 | 3A 1-1.65 | 1-1.65 | 2.51 | 0.06 |
| LV 190613-9 | 3A 1.65-2 | 1.65-2 | 2.59 | 0.12 |
| LV 190613-10 | 3B 0-1 | 0-1 | 2.75 | 0.08 |
| LV 190613-11 | 3B 1-1.5 | 1-1.5 | 4.74 | 0.12 |
| LV 190613-12 | 4A 0-1 | 0-1 | 0.53 | 0.02 |
| LV 190613-13 | 4A 1-1.3 | 1-1.3 | 0.59 | 0.03 |
| LV 190613-14 | 4A 1.3-1.6 | 1.3-1.6 | 1.87 | 0.05 |
| LV 190613-15 | 4B 0-1 | 0-1 | 1.06 | 0.04 |

