

Opzioni per l'analisi del Mercurio in matrici ambientali



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

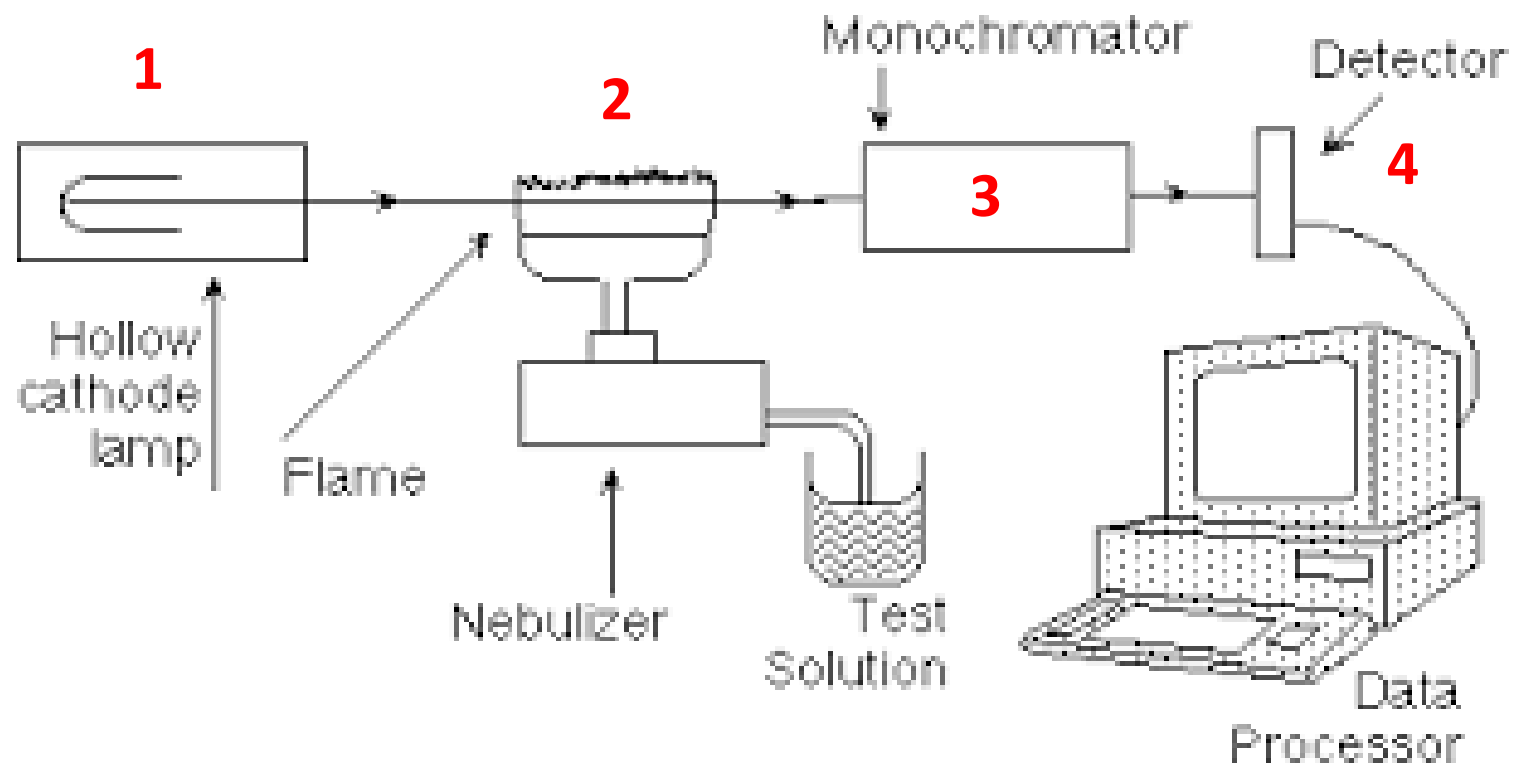


Analizzatore diretto di Hg – DMA80



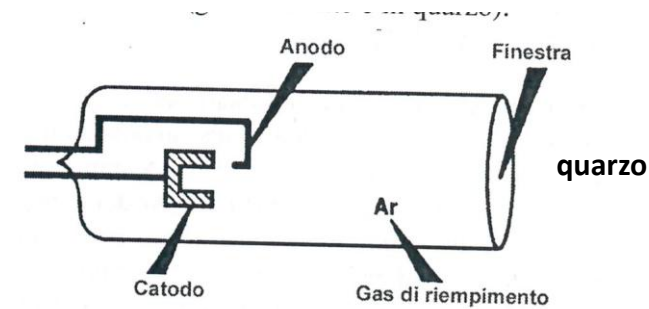
Spettroscopia di Fluorescenza Atomica
accoppiata ai «Vapori Freddi» (CV-AFS)
con o senza amalgama d'oro

Principali componenti di uno Spettrofotometro ad Assorbimento Atomico (AAS)

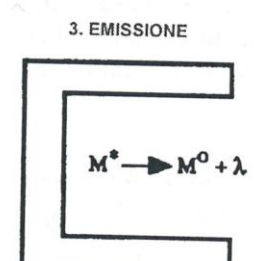
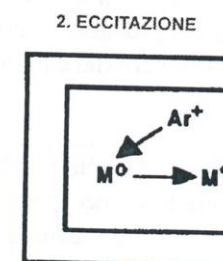
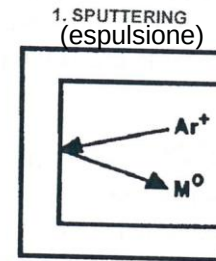


Componenti AAS

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

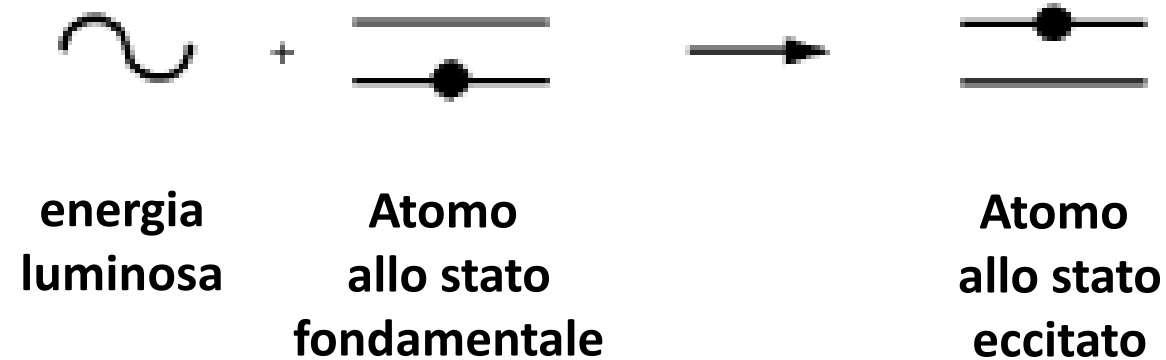


Differenza di
potenziale

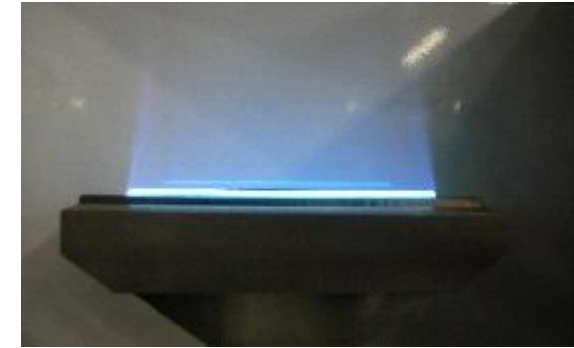
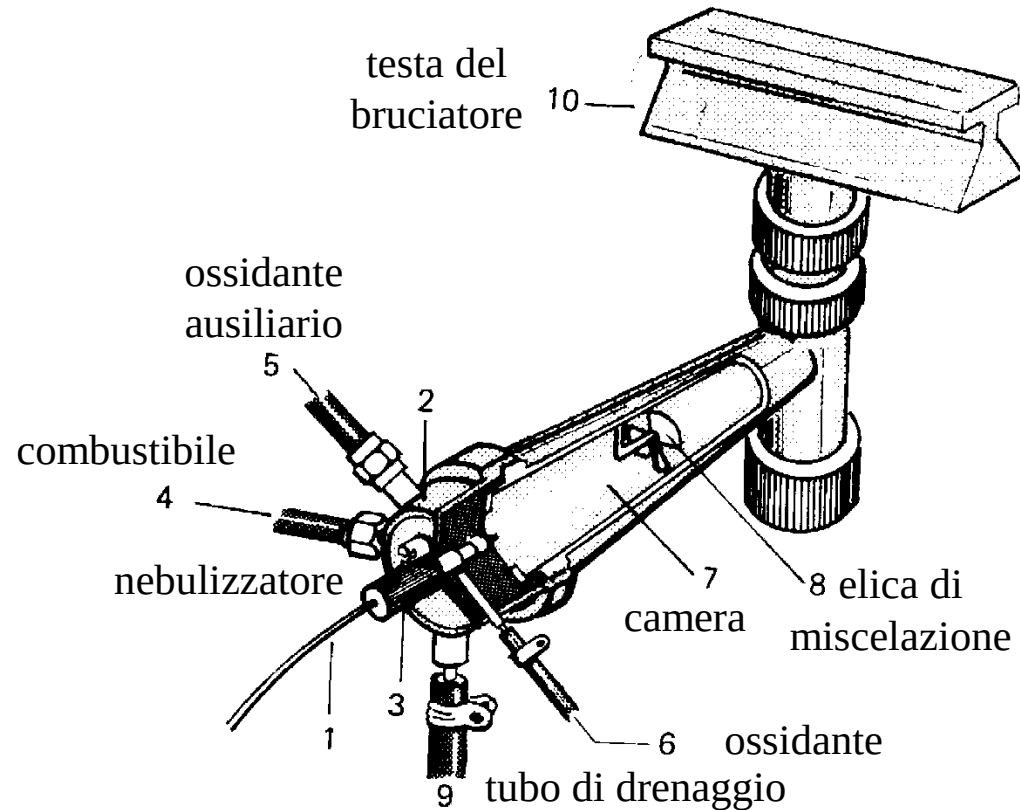


Componenti AAS

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



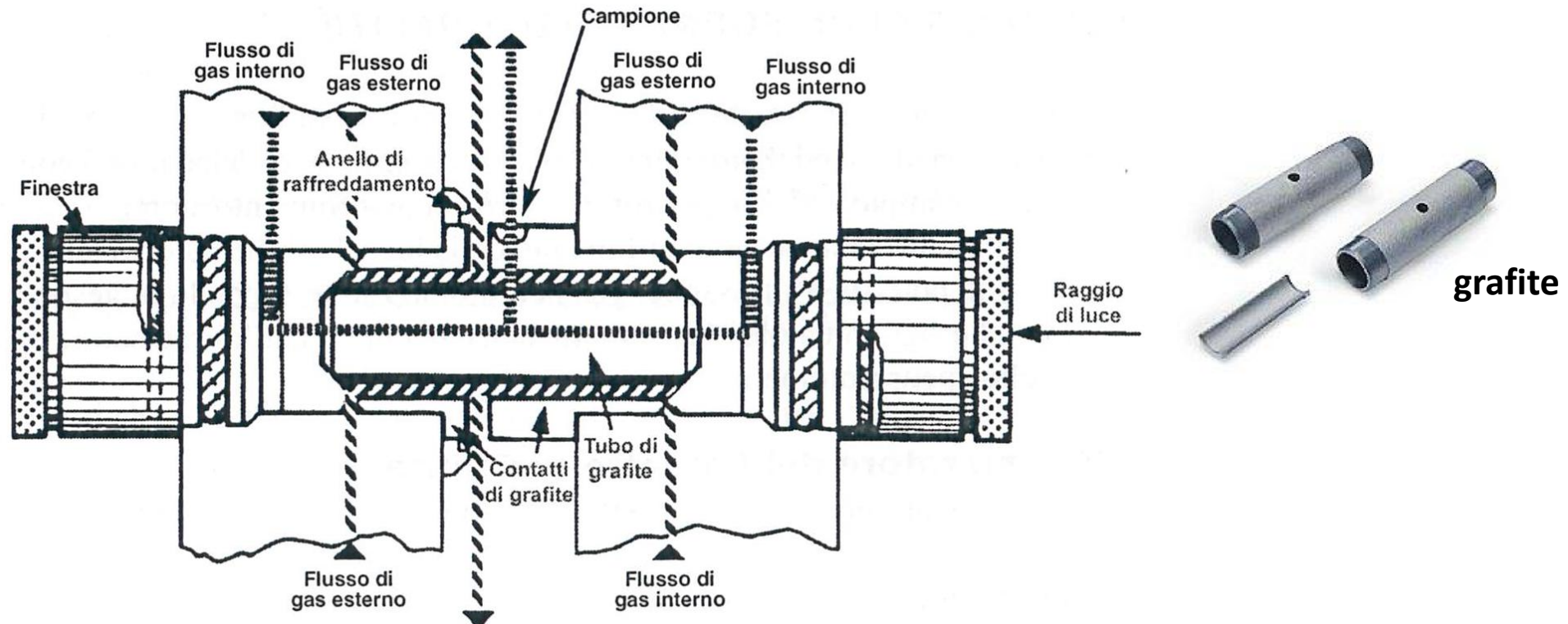
1. Nebulizzazione
2. Desolvatazione
3. Fusione
4. Vaporizzazione
5. Atomizzazione
6. Eccitazione
7. Ionizzazione

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

Non si usa una fiamma ma un riscaldamento termoelettrico fino a 2800-3000°C in atmosfera inerte (argon).

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



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

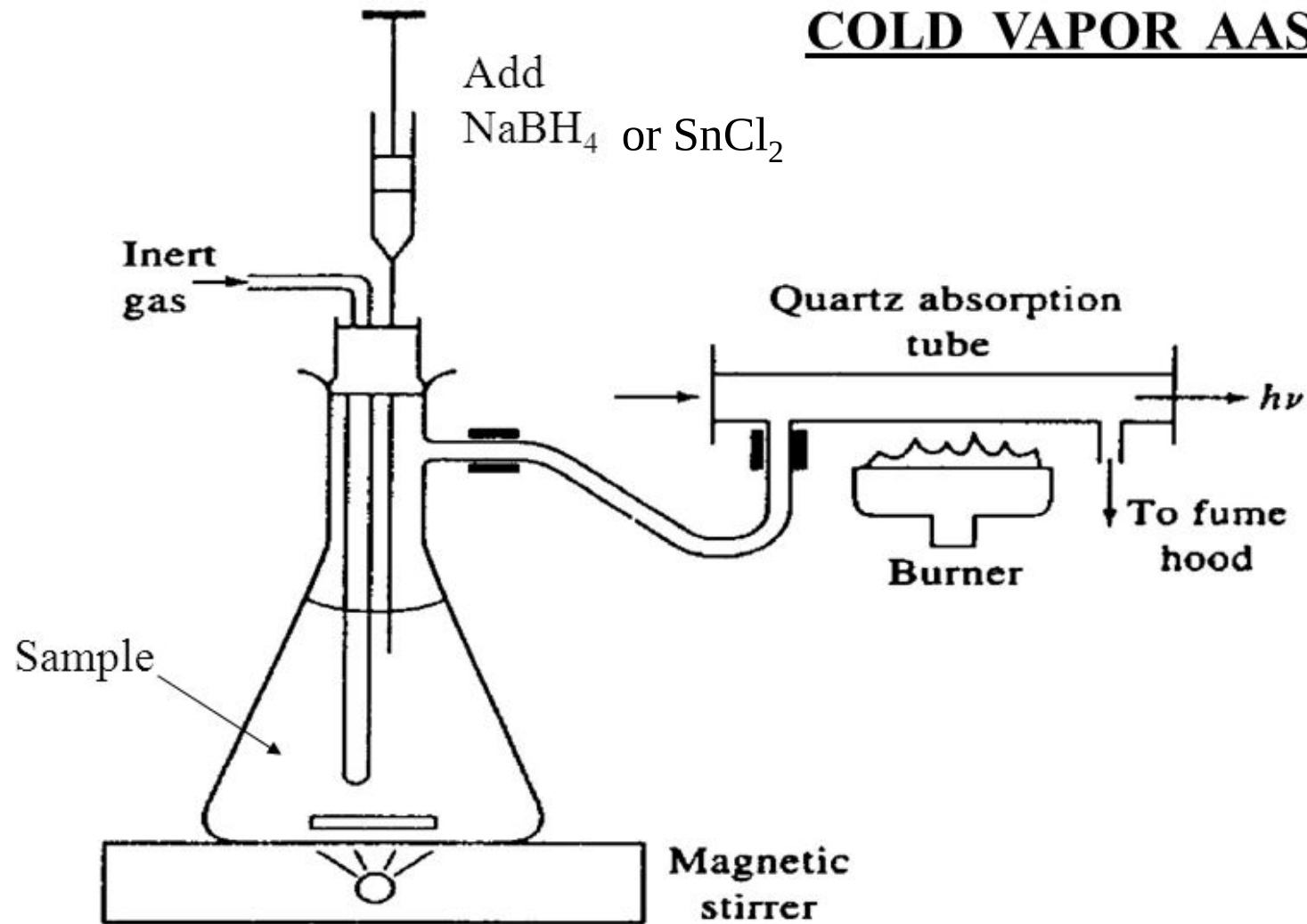


Figure 9-9 A hydride generation and atomization system for atomic absorption spectrometry.

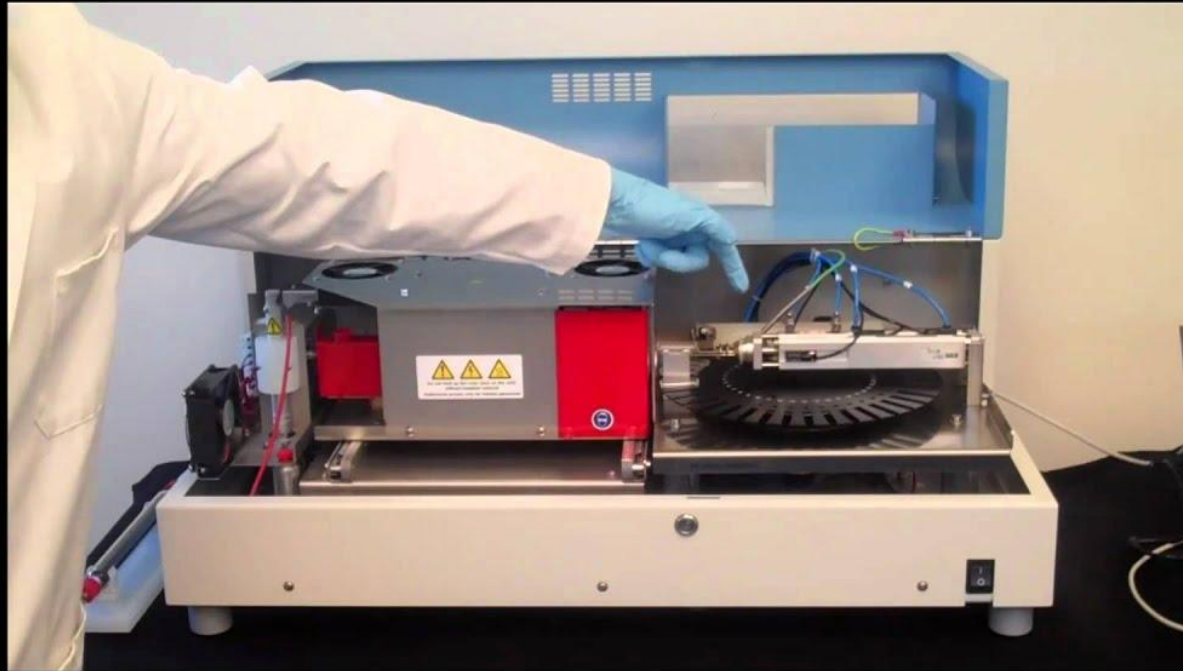
AAS Perkin Elmer AAnalyst 100

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)

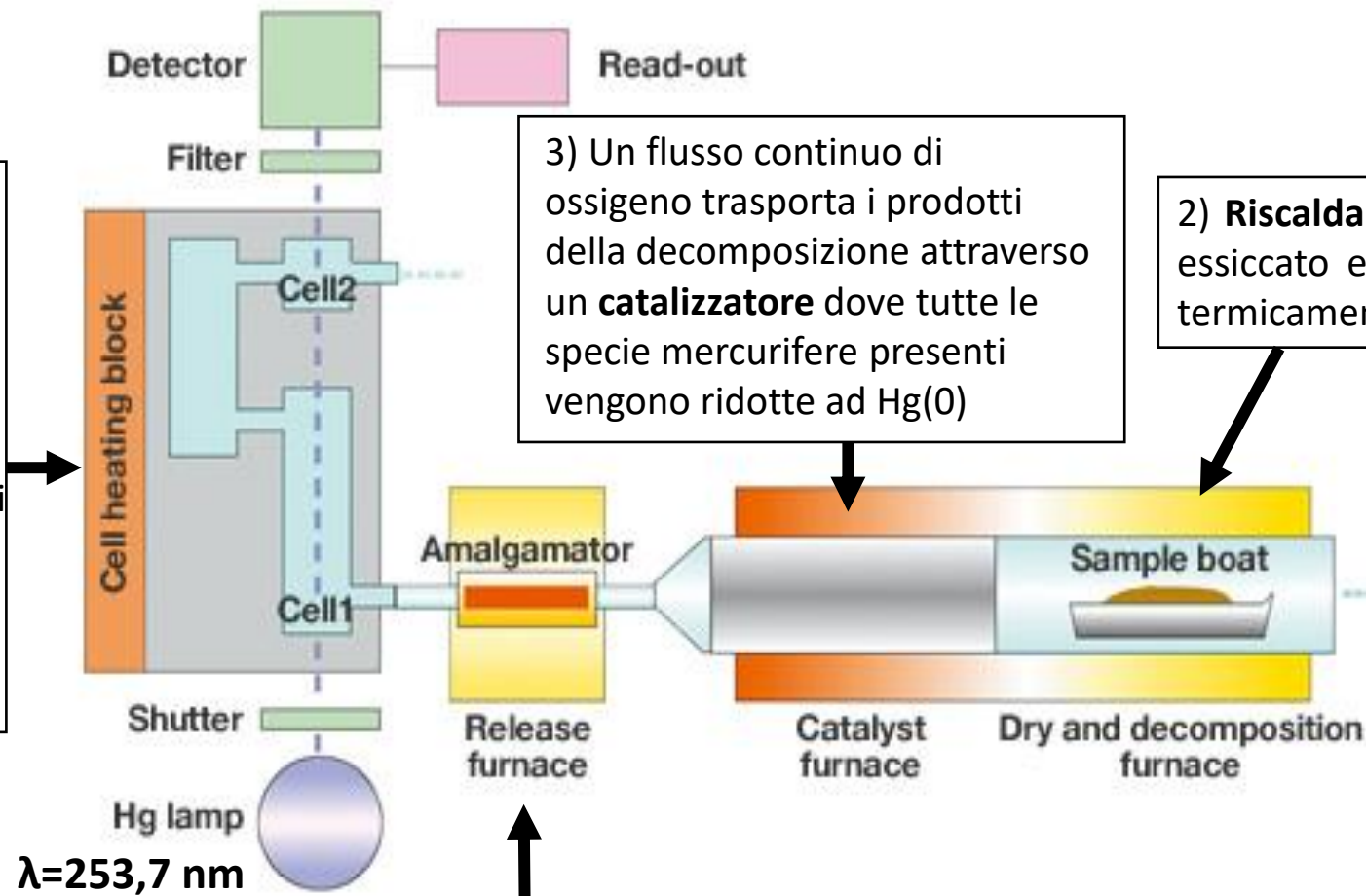
Analizzatore diretto di mercurio (Milestone DMA-80)



Sample	Amount	St	Height	Hg [mg]	[mg/k]	Cal-Factor	Σ	Res
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 $\text{Hg}(0)$ sono misurati dallo **spettrofotometro**.

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



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

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 $\text{Hg}(0)$ arriva ad un sistema di amalgamazione dove viene trattenuto (pre-concentrato) da una **trappola in oro** che successivamente viene riscaldata ($T > 800^\circ\text{C}$) e rilascia i **vapori di $\text{Hg}(0)$**

EPA method 7473

Hg = 0,005 -1200 ng

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..).
- 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»

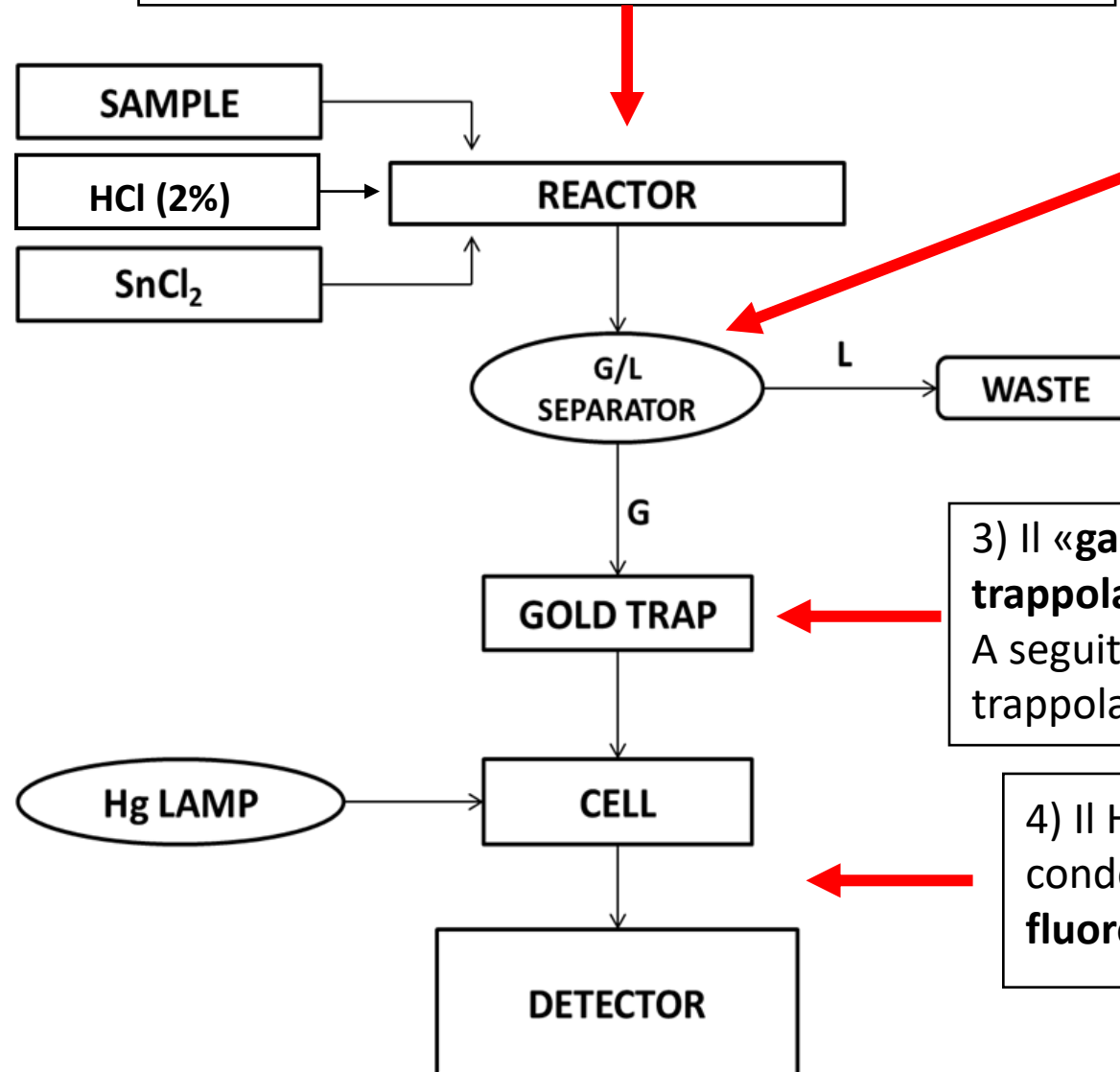
Metodo EPA 1631e

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 reazione 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)**

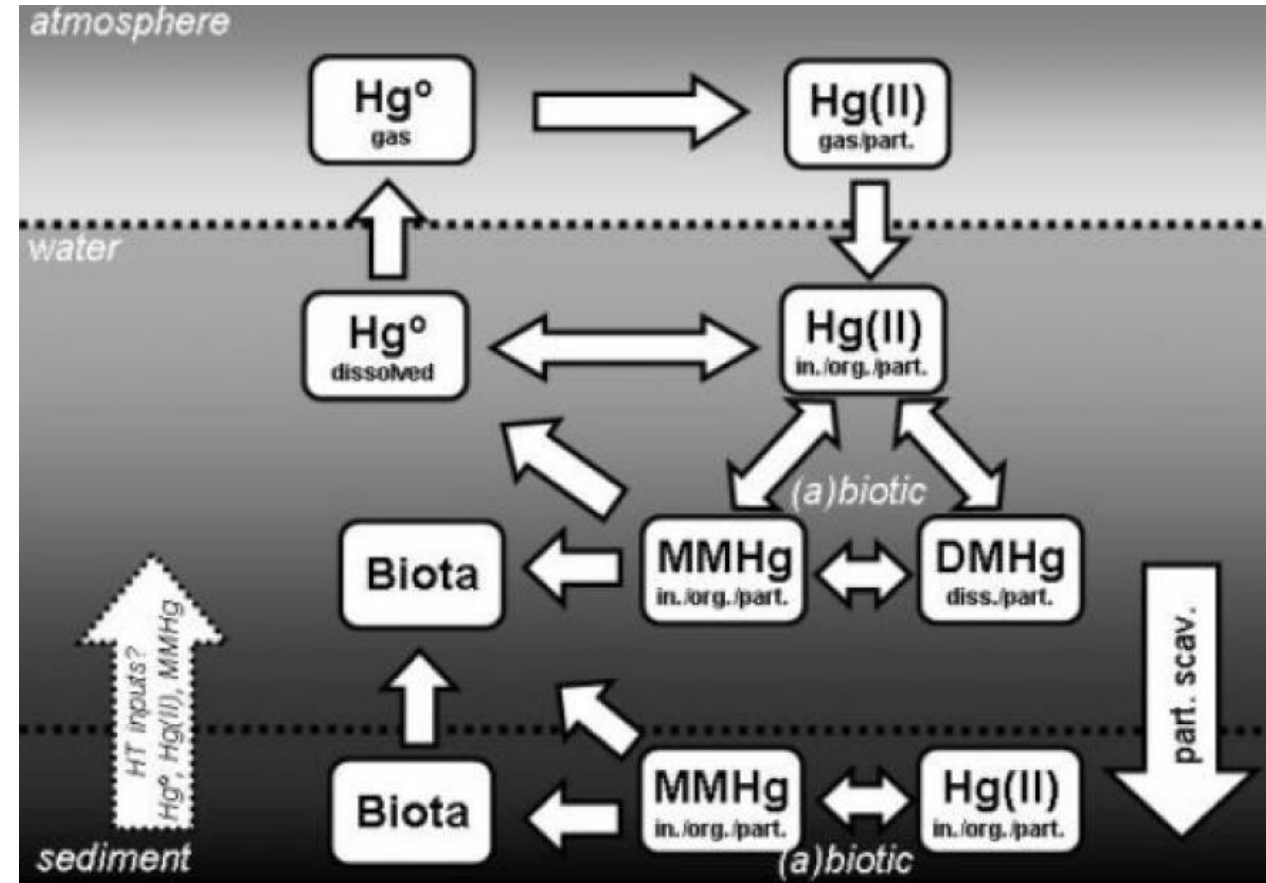
4) Il Hg(0) liberato viene poi condotto direttamente nella **cella a fluorescenza** e rilevato dal **detector**



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 acquatico



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

Step 1 10 mL HNO_3 50%

250 mg campione



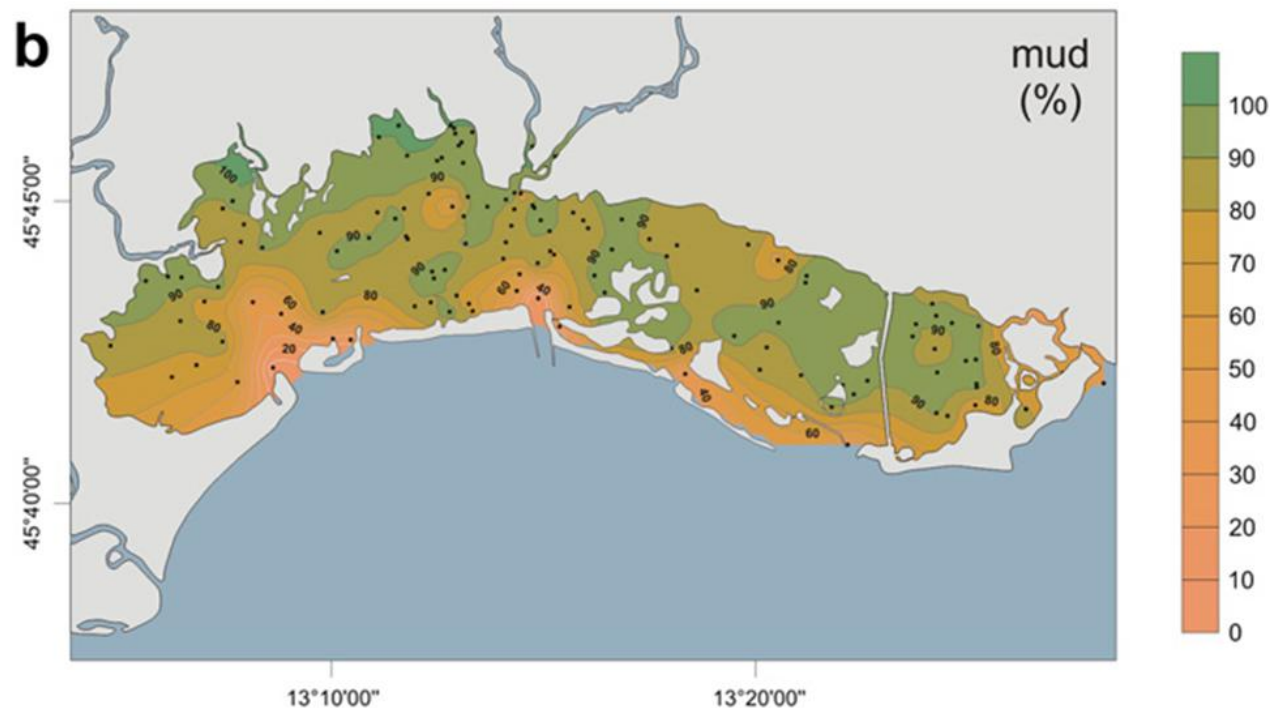
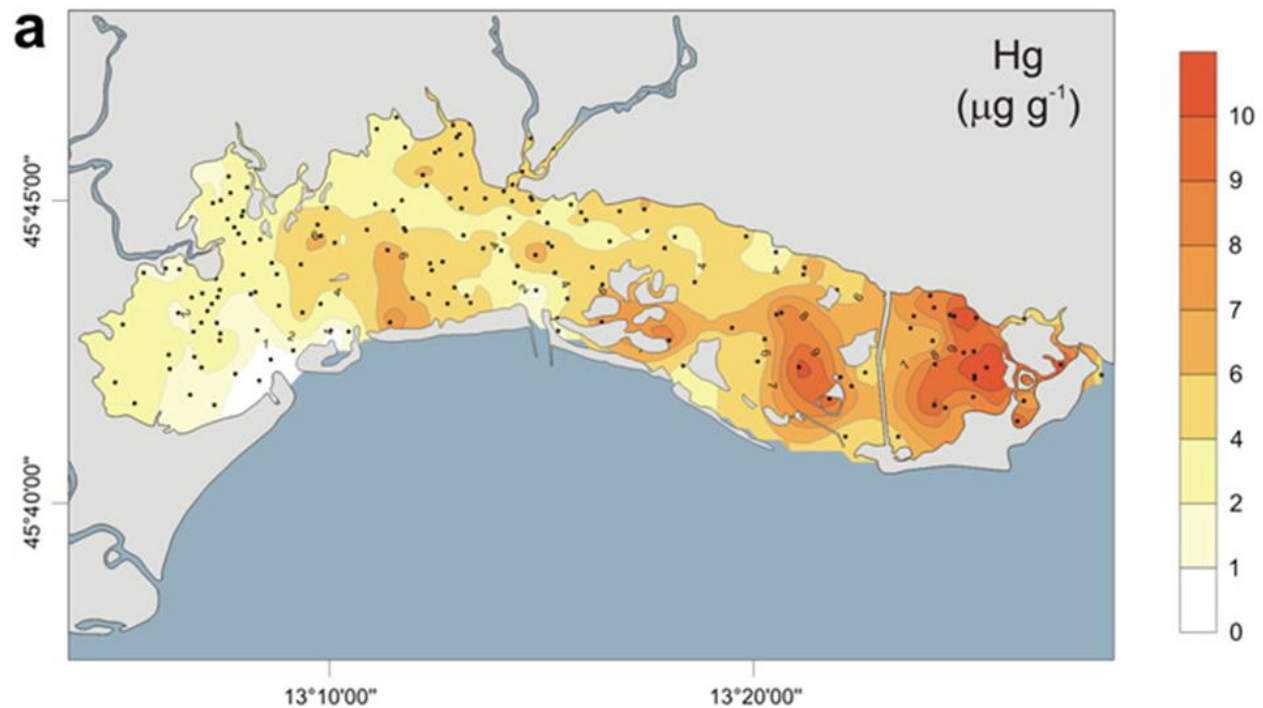
Agitazione 21 h (15 rpm)

Step 2: centrifugazione (3500 rpm, 15 min)

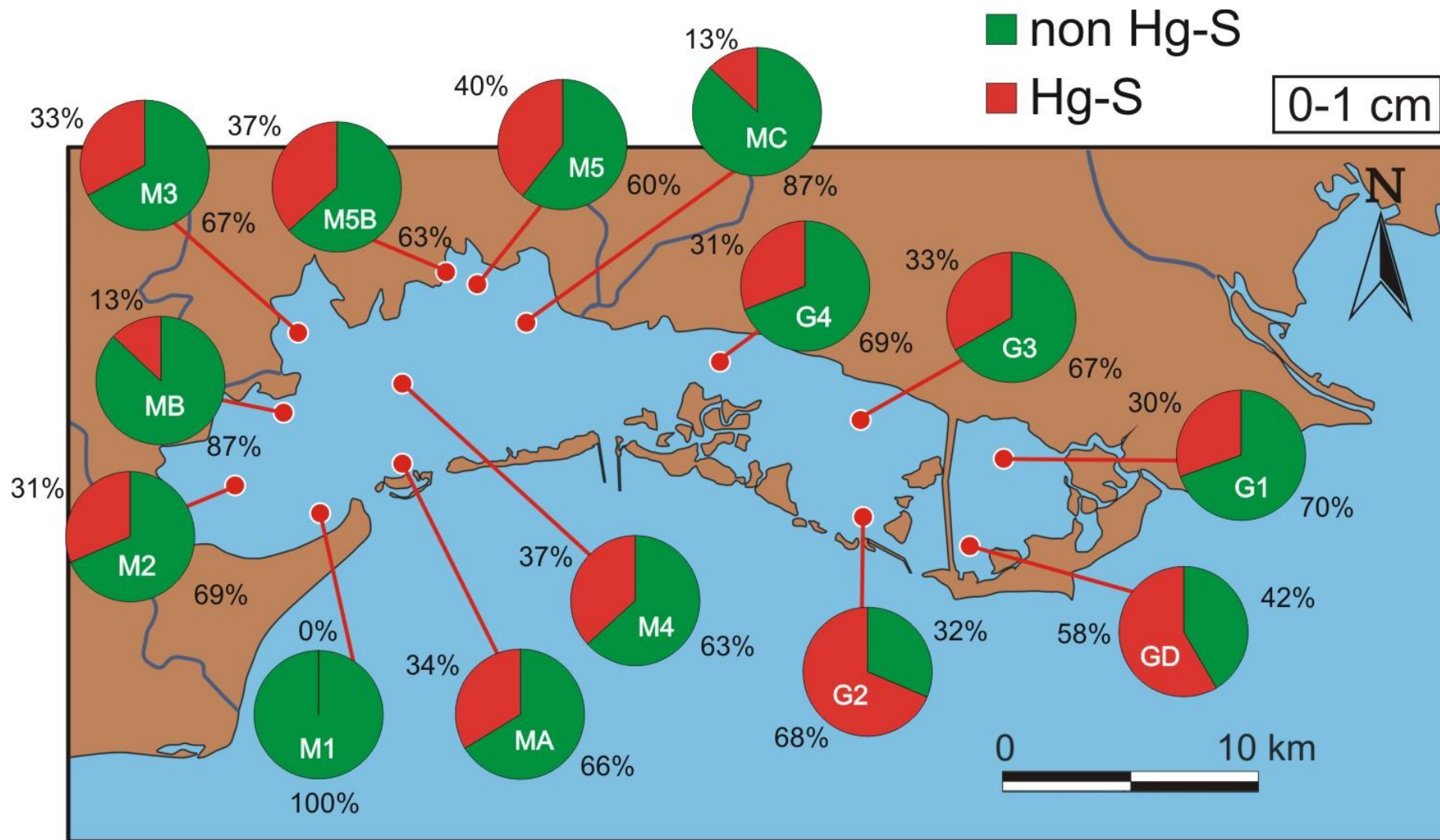


Analisi nell'estratto del Hg non associato a HgS



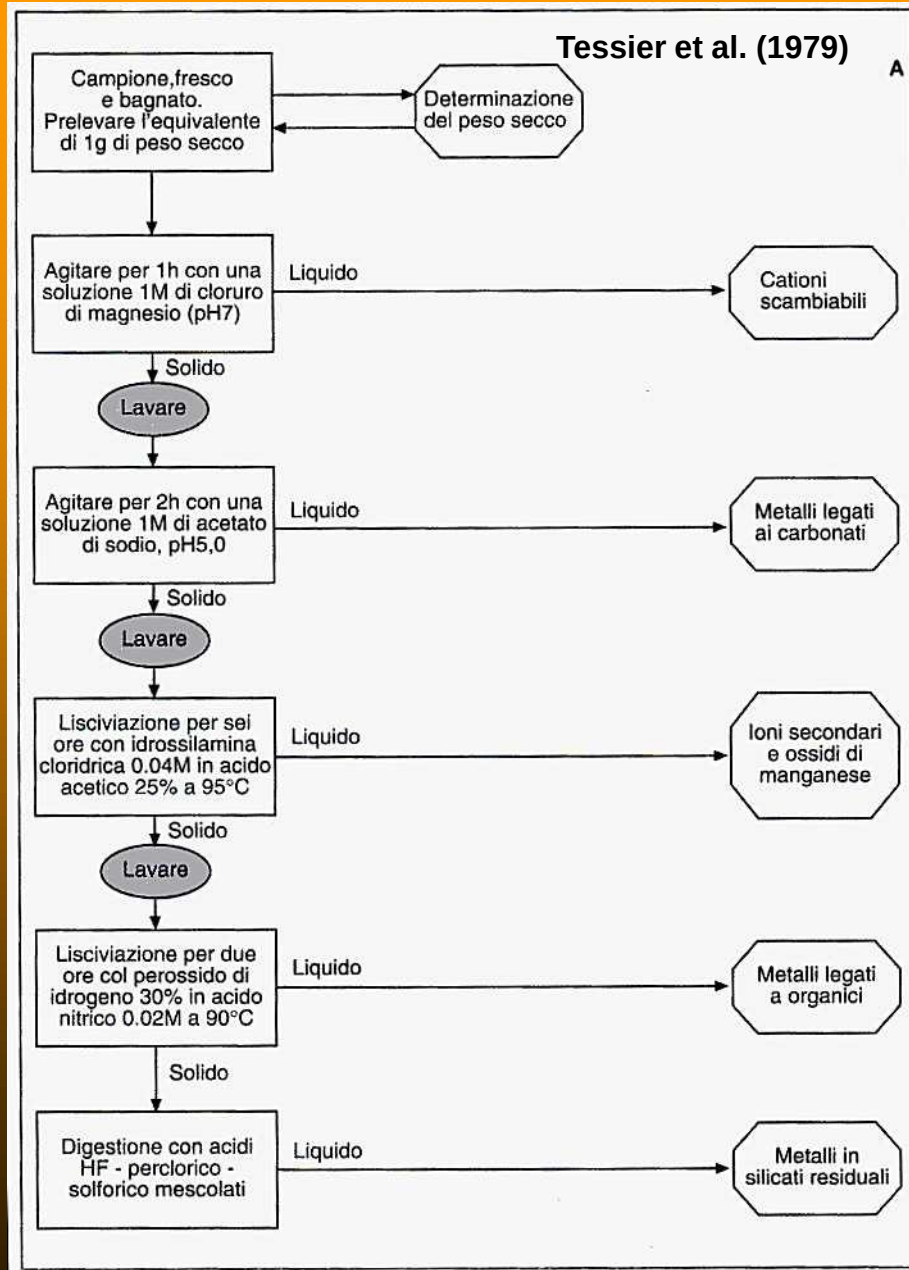


Distribuzione areale delle concentrazioni di Mercurio nei sedimenti superficiali della Laguna di Marano e Grado e della frazione siltoso-argillosa (Acquavita et al., 2012 Est. Coastal Shelf Sci.)



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)

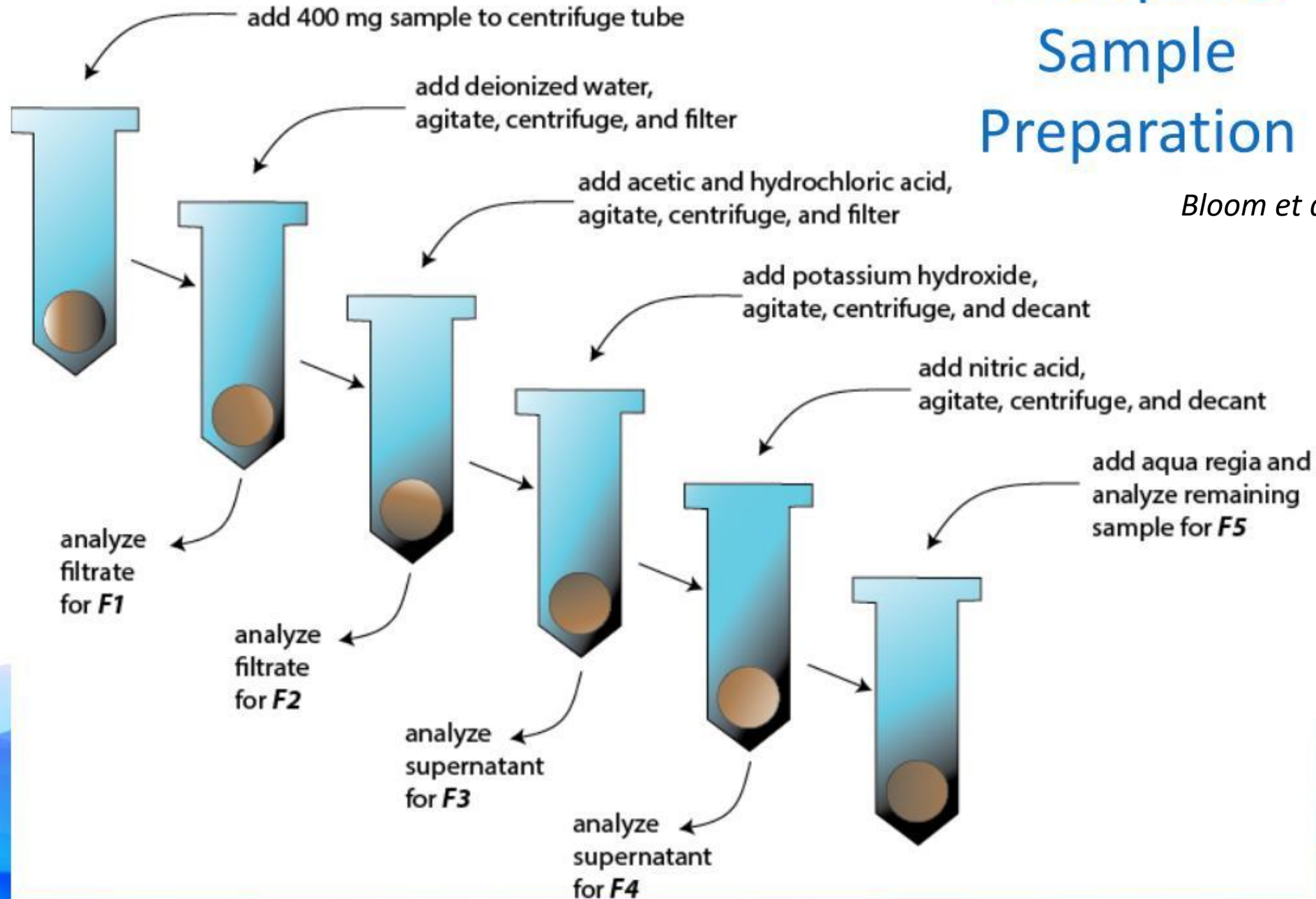
aqua regia

Hg via CV AFS

Hg via CV AAS + FIAS
o CV AFS

5-Step SSE Sample Preparation

Bloom et al. (2003)



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	acqua deionizzata (Milli-Q, 18,2Ω)
F2	Solubile in “acidi gastrici umani”	HgO, HgSO ₄	CH ₃ COOH (0,1M)+HCl (0,01M)
F3	Complessi organici	Hg complessato da acidi umici, Hg ₂ Cl ₂ , CH ₃ Hg	KOH (1M)
F4	Complessi forti	Hg(0), Hg(II) legato alla matrice minerale	HNO ₃ (12M)
F5	Solfuri	α-HgS, β-HgS, HgSe, HgAu	<i>aqua regia</i> (HNO ₃ : HCl = 1 : 3)

Estrazione sequenziale by Bloom et al. (2003)

Svantaggi:

- analisi semiquantitativa;
- riassorbimento sulle particelle solide (specialmente per F1 e F2) può dare errori, in particolare a basse concentrazioni di Hg;
- materiali di riferimento possono non rimanere stabili per lungo tempo disperdendosi in diverse frazioni;
- tempi di lavoro lunghi (6 gg preparativa + 1-2 gg. analisi);
- analisi costosa

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

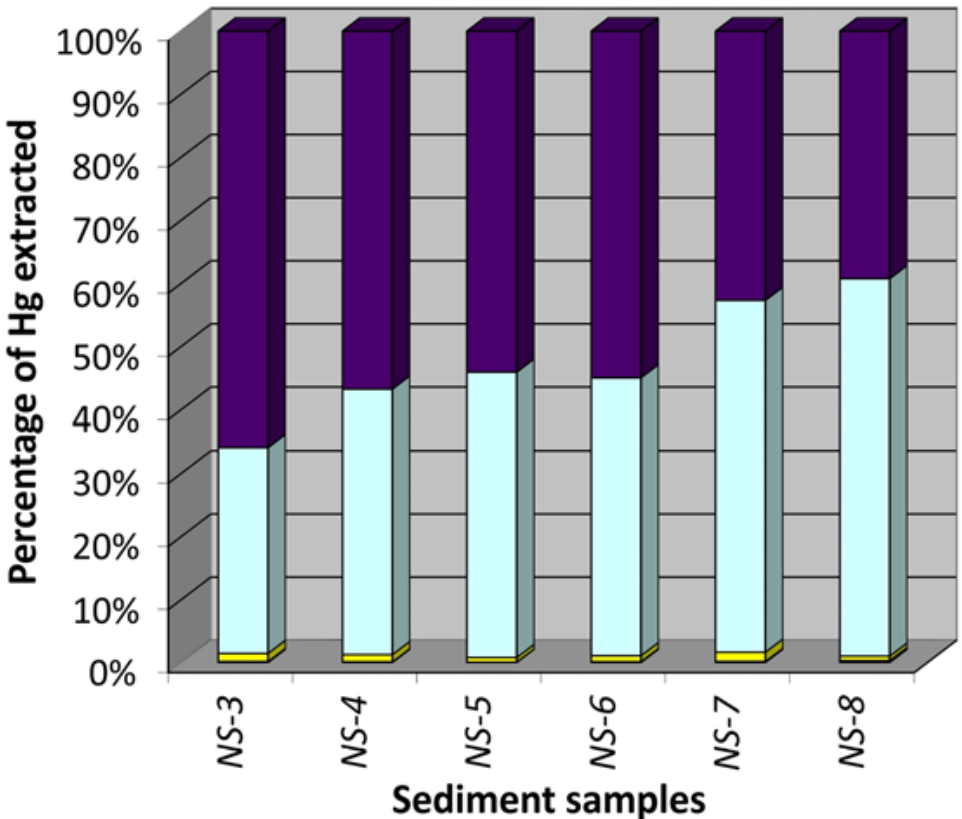
Risultati DMA-80 Porto Monfalcone		
sigla	media [mg/kg]	ds
AREA-07	2.81	0.25
AREA-23	0.36	0.04
AREA-42	0.54	0.04
NS-01	8.47	0.12
NS-02	7.32	0.31
NS-03 FONDO	3.23	0.09
NS-03 SUP.	9.01	0.27
NS-04	11.11	0.19
NS-05	13.50	0.27
NS-06	8.34	0.27
NS-07 SUP.	8.65	0.05
NS-08	6.36	0.05
NS-09	1.12	0.05
NS-10	0.94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



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

Opzioni per l'analisi speciativa del Mercurio



via pirolitica



via chimica

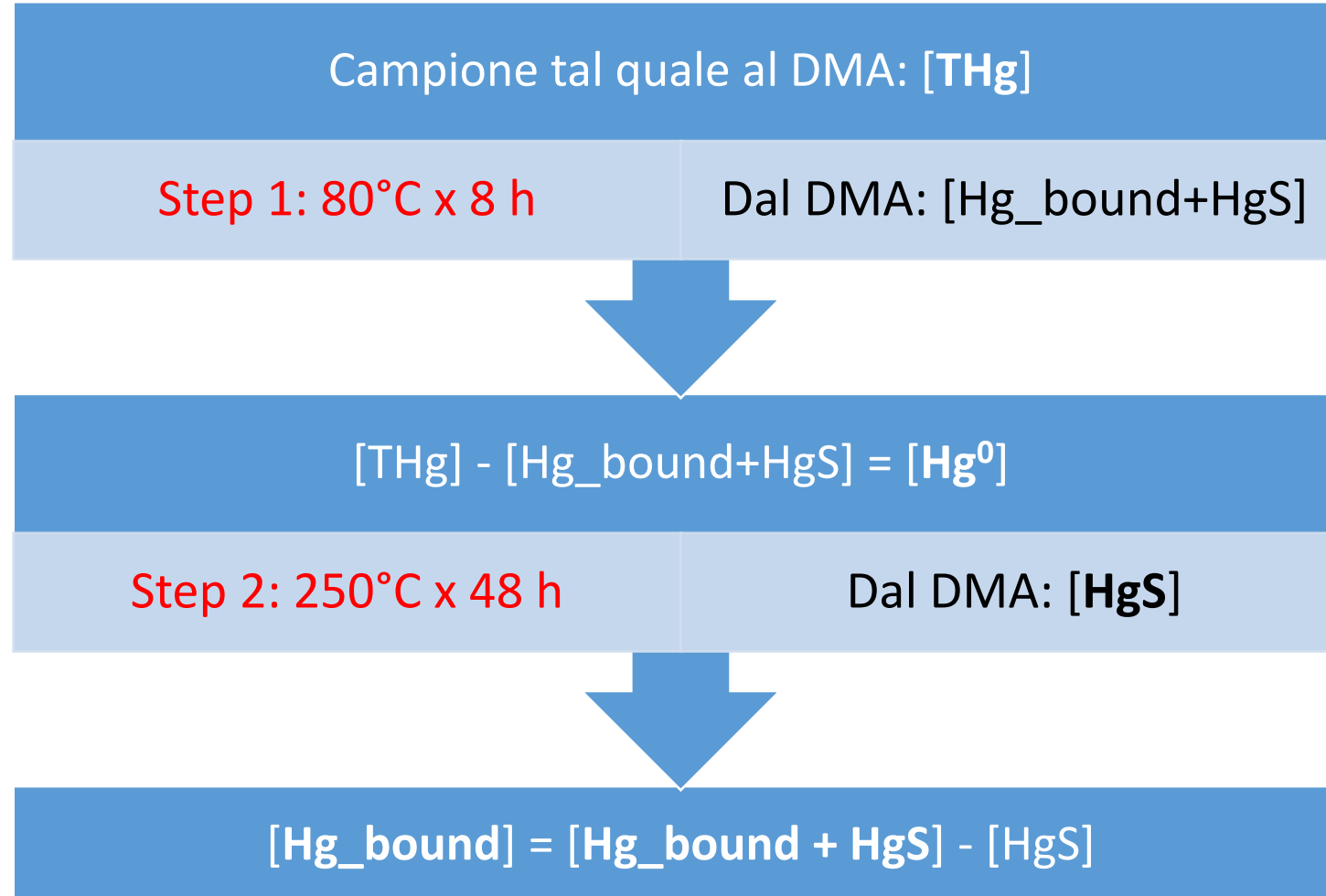
1. Riscaldamento per step successivi - Fernandez Martinez et al. (2013) Geoderma

N°3 FRAZIONI

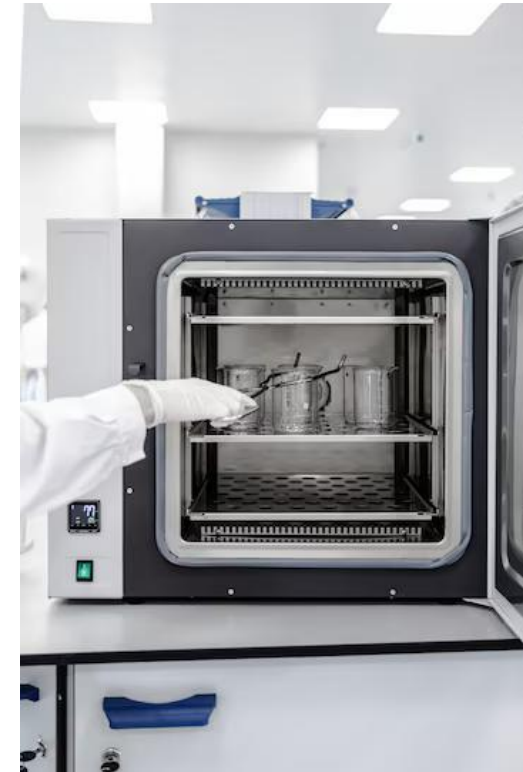
Hg⁰

Hg_bound

HgS

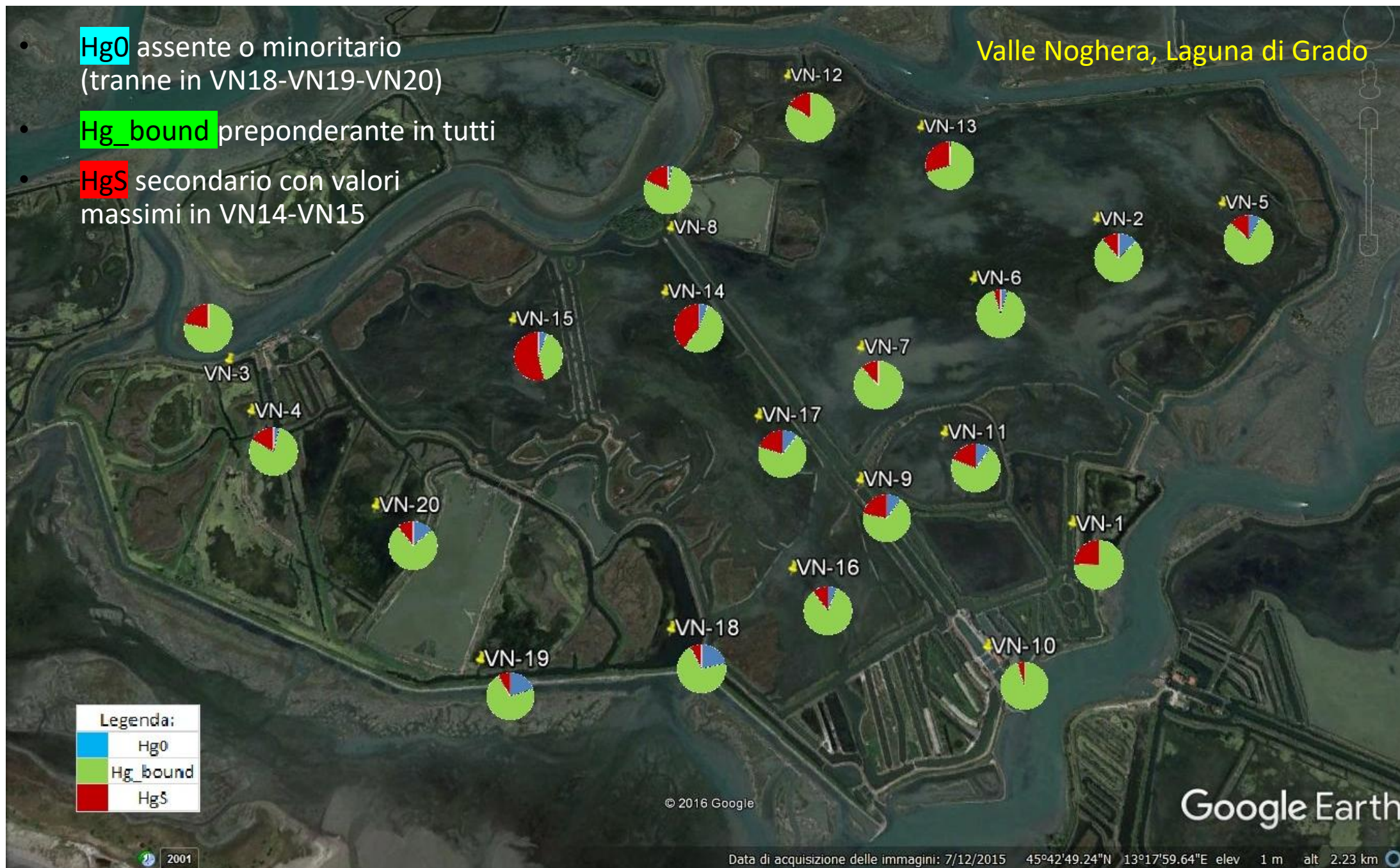


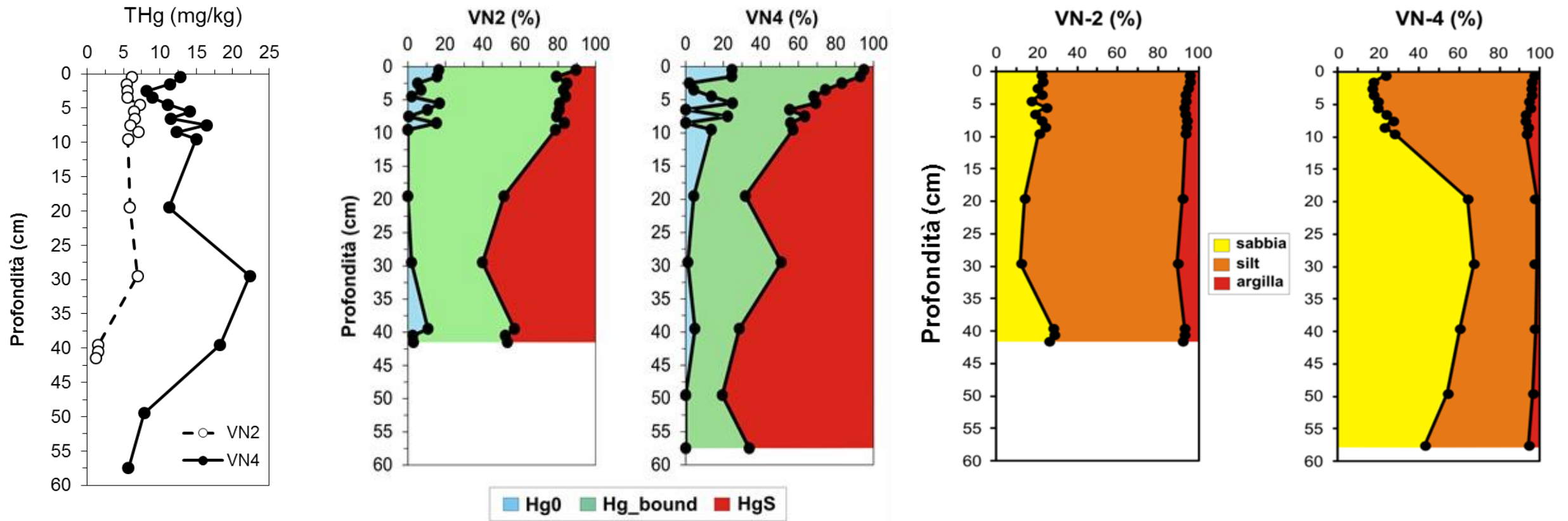
2



- **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

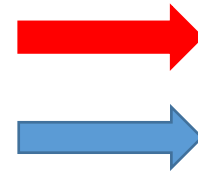




VN2 (settore Est): **THg** costante e tendente al background naturale; **Hg_bound** elevato in superficie, dai 10 cm incremento di **HgS** con la profondità.

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

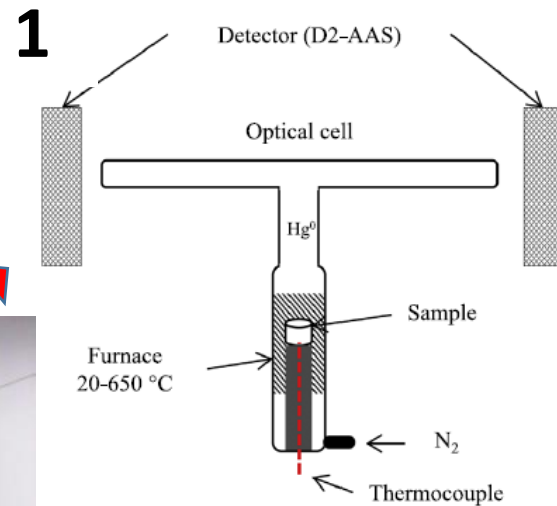


via pirolitica

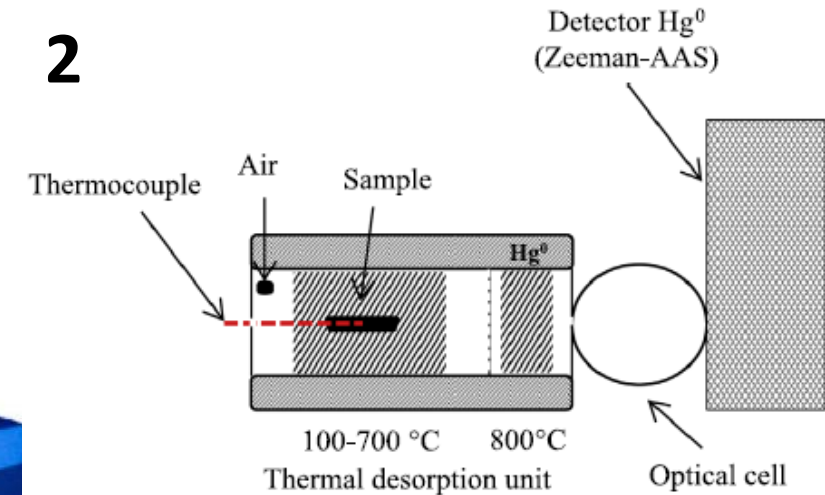
via chimica

2. Tecnica pirolitica con riscaldamento progressivo del campione

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



2



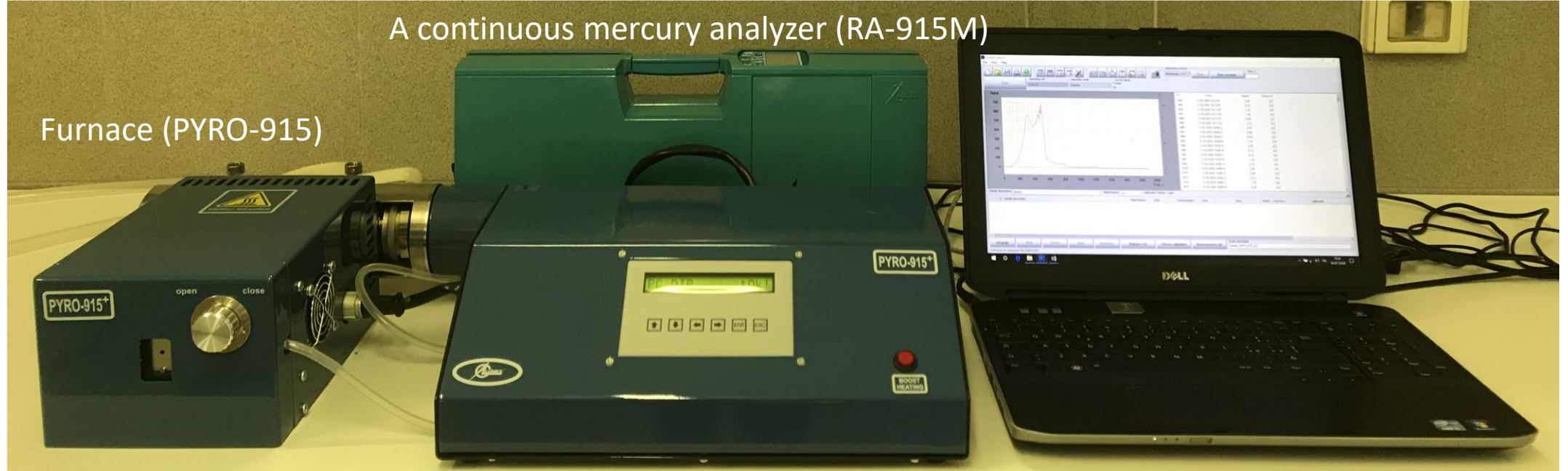
A continuous mercury analyzer (RA-915M) coupled to a furnace (PYRO-915) from Lumex

Biester et al. (1999) J. Geochem. Explor.

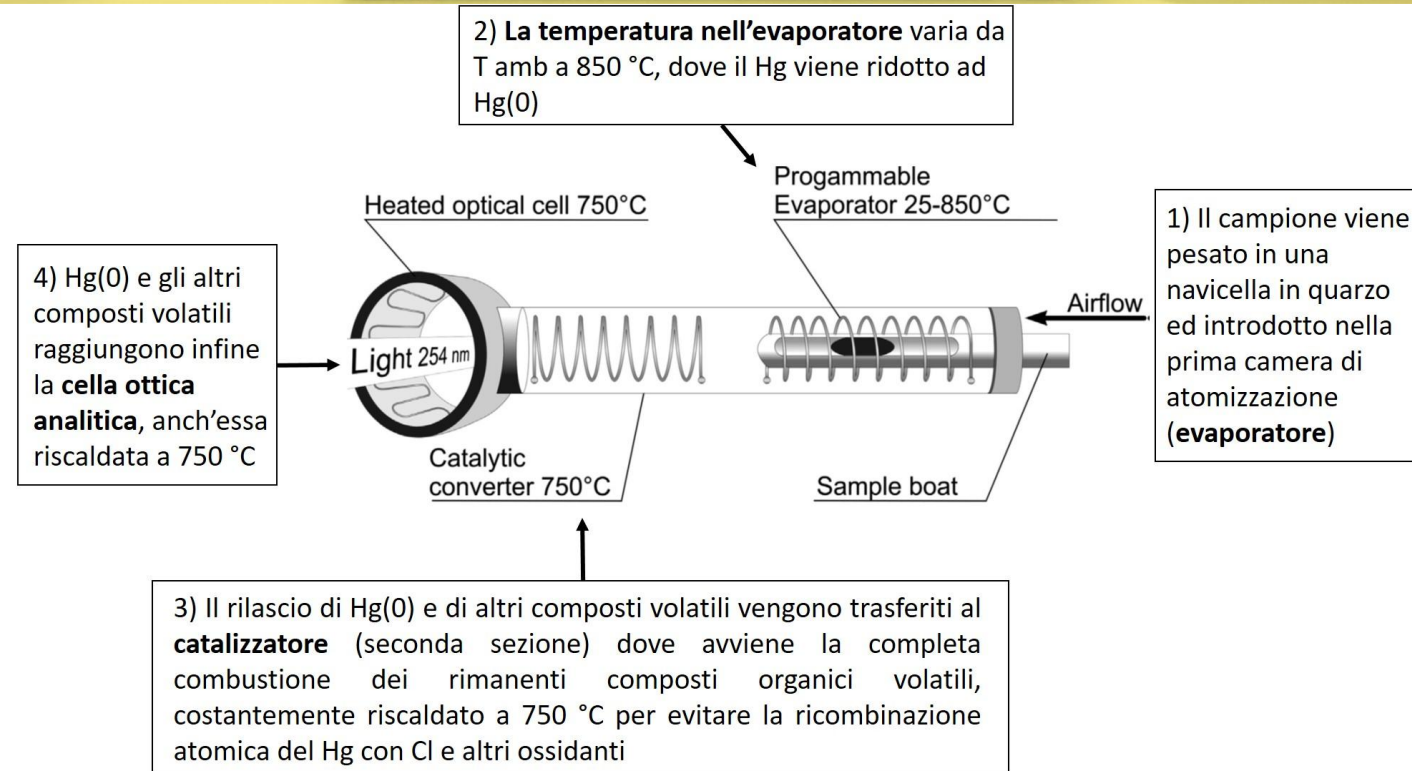
Rumayor et al. (2016) Talanta

A continuous mercury analyzer (RA-915M)

Furnace (PYRO-915)

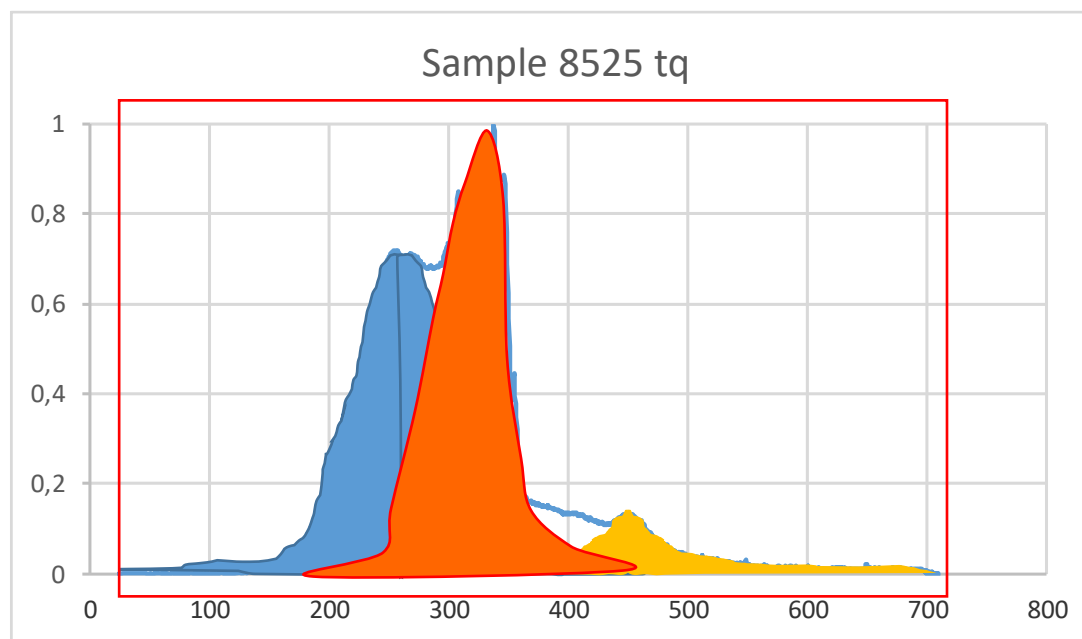


$$\text{Hg}^0 = 2 - 30.000 \text{ ng m}^3$$



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



ELSEVIER

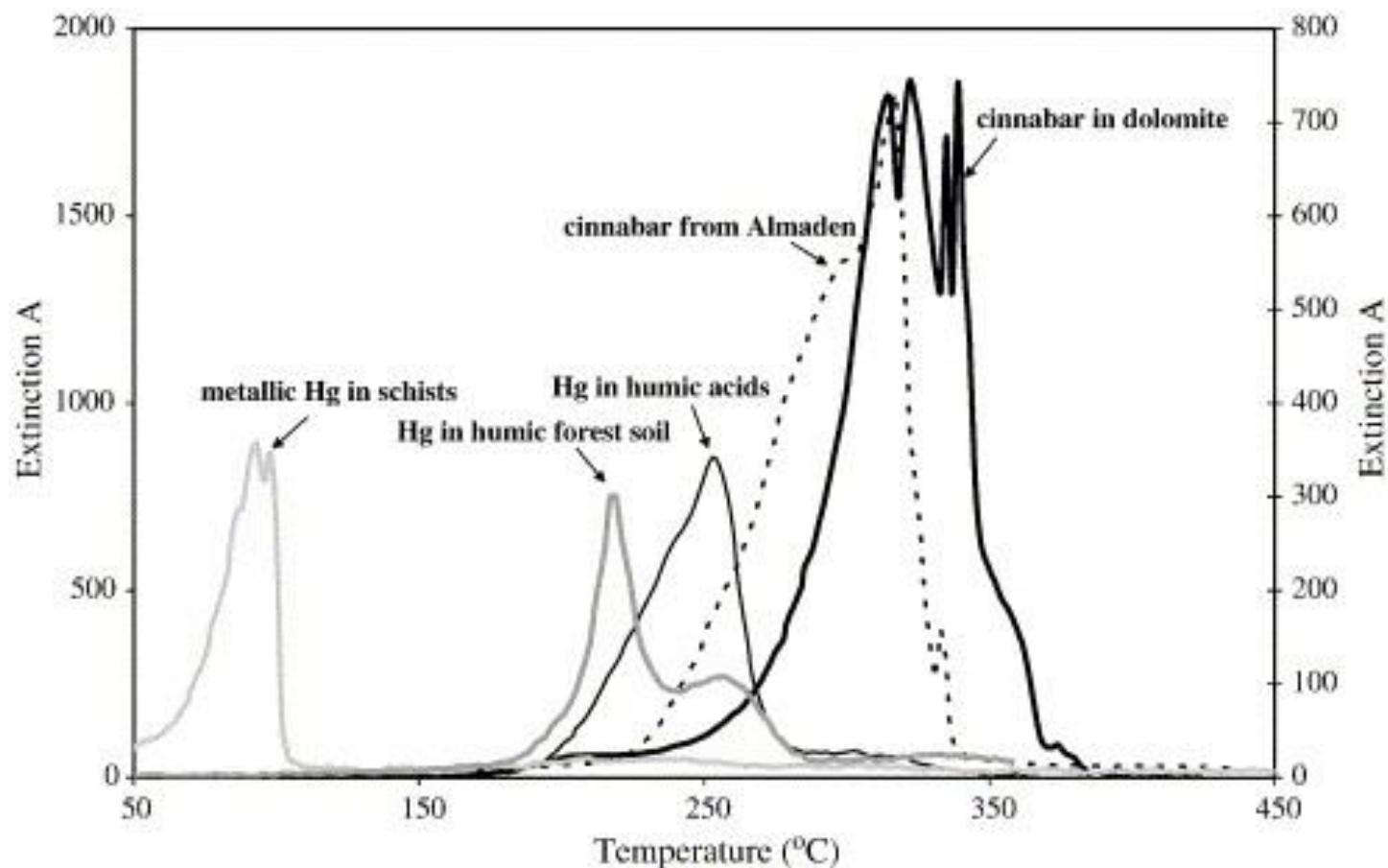
Available online at www.sciencedirect.com



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



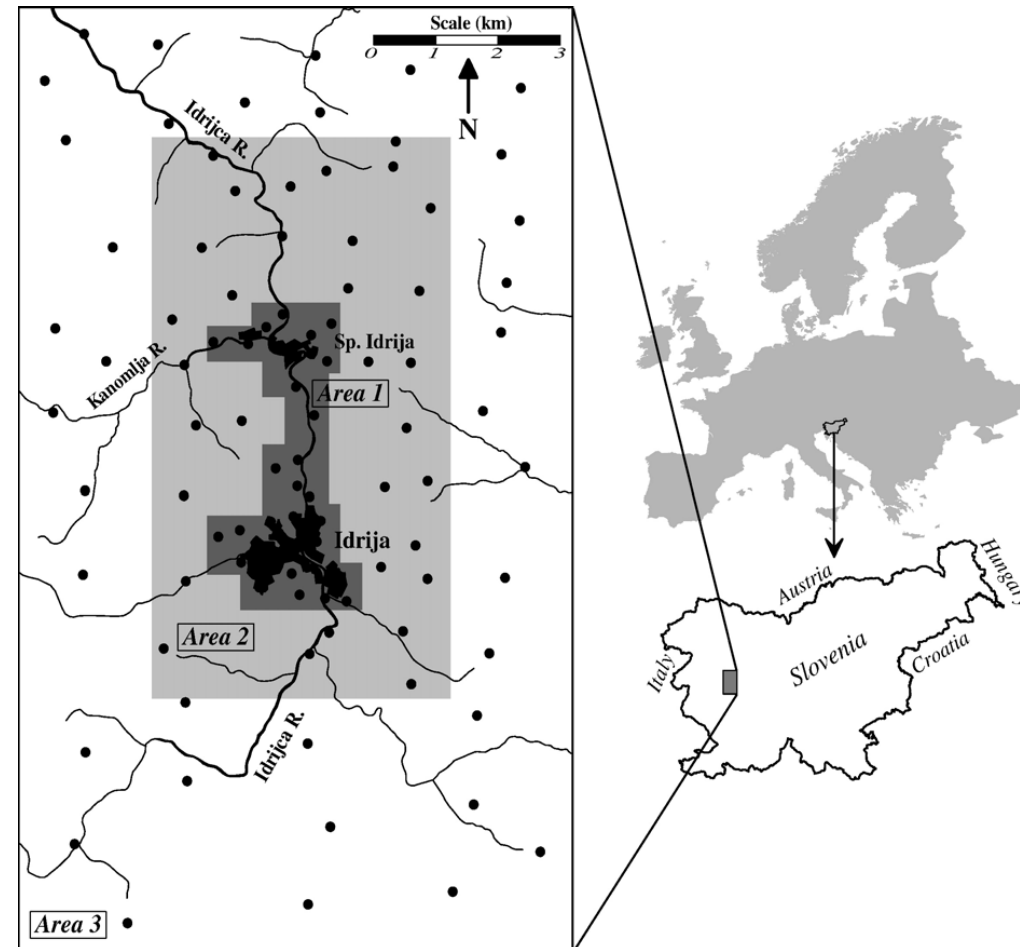
Science of the Total Environment 369 (2006) 150–162

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

www.elsevier.com/locate/scitotenv

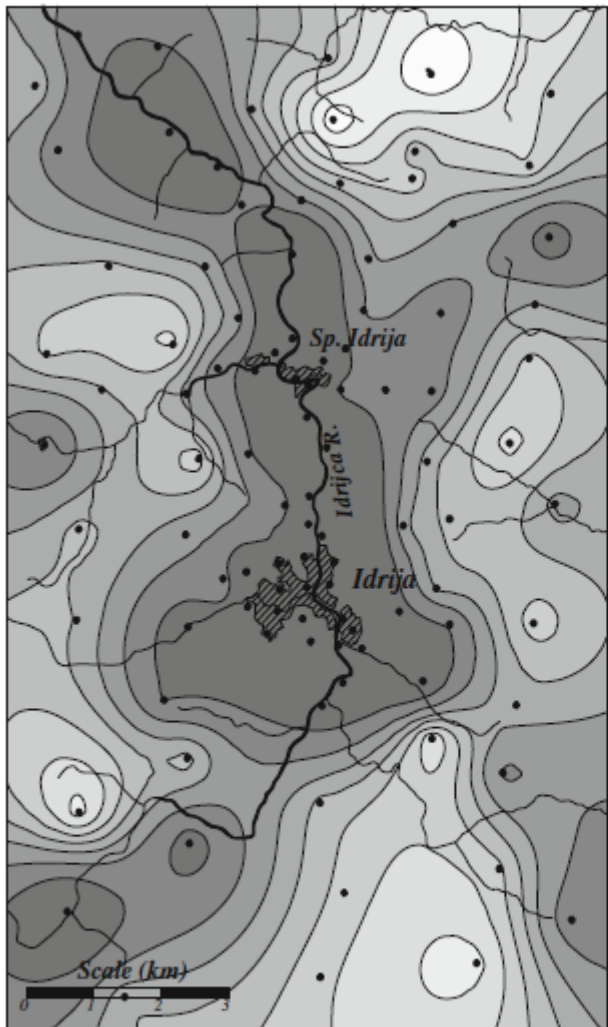
Concentrazioni di Hg e relativa speciazione nei suoli e nelle polveri (*attic dust*) su una superficie di 160 km² (100 punti di prelievo).

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

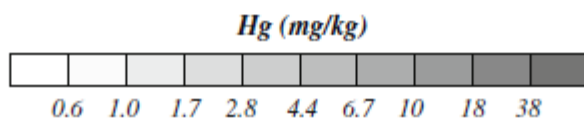
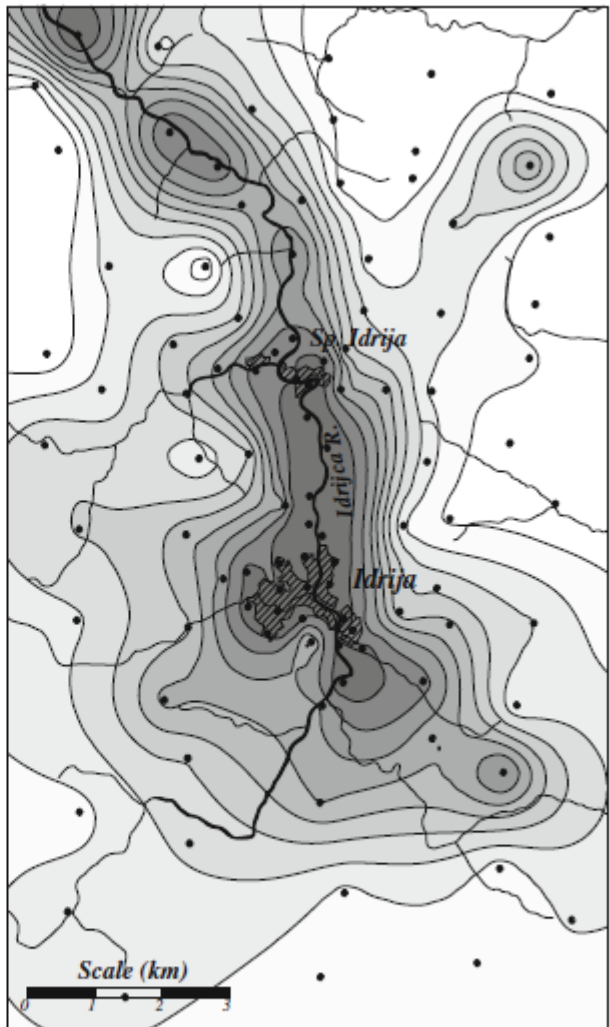


Gosar et al., 2006 STOTEN

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

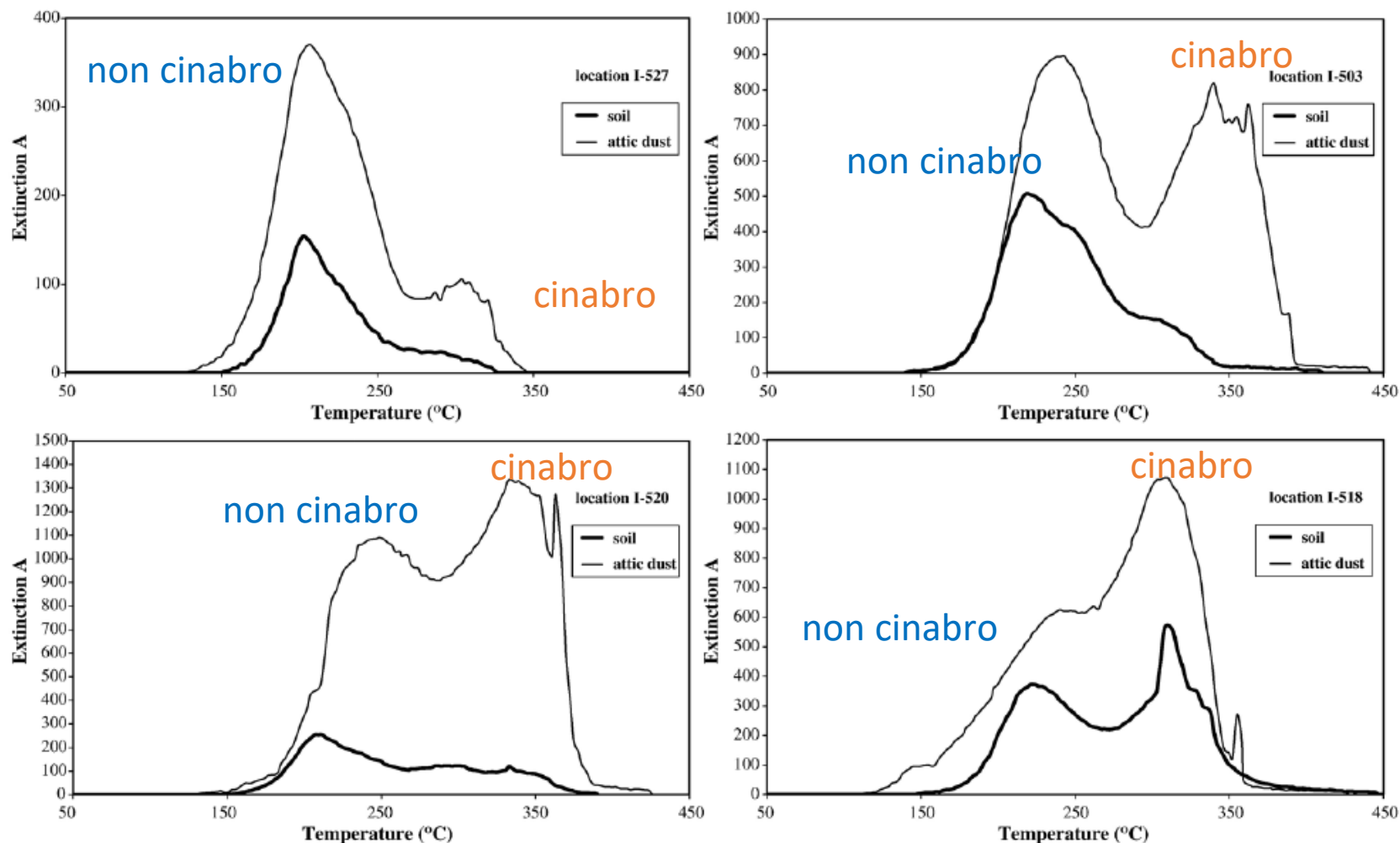
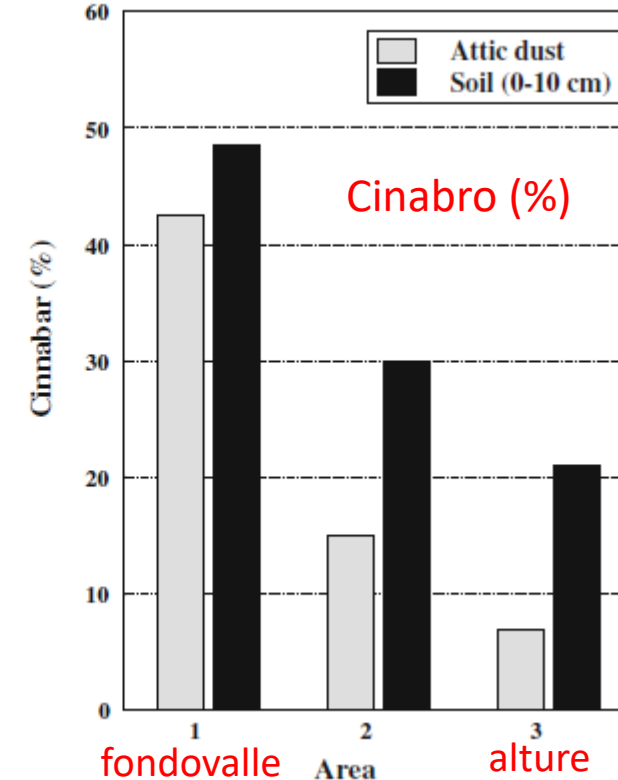
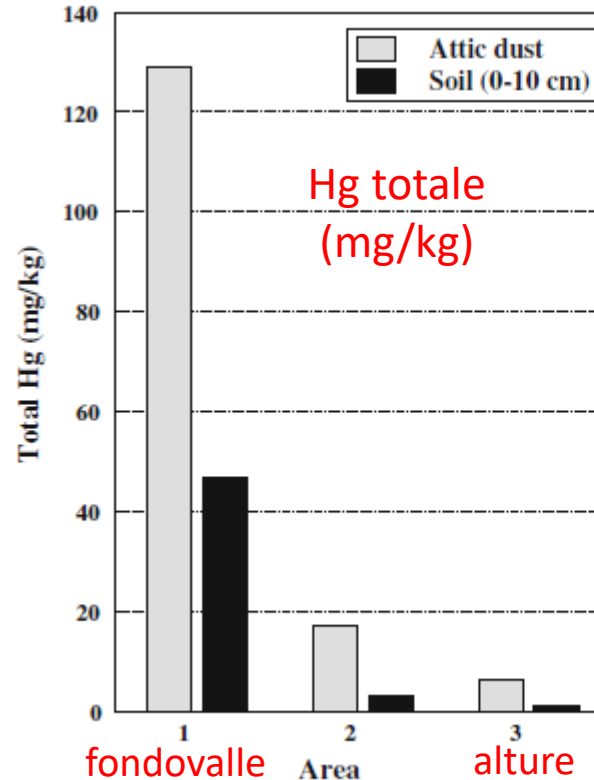
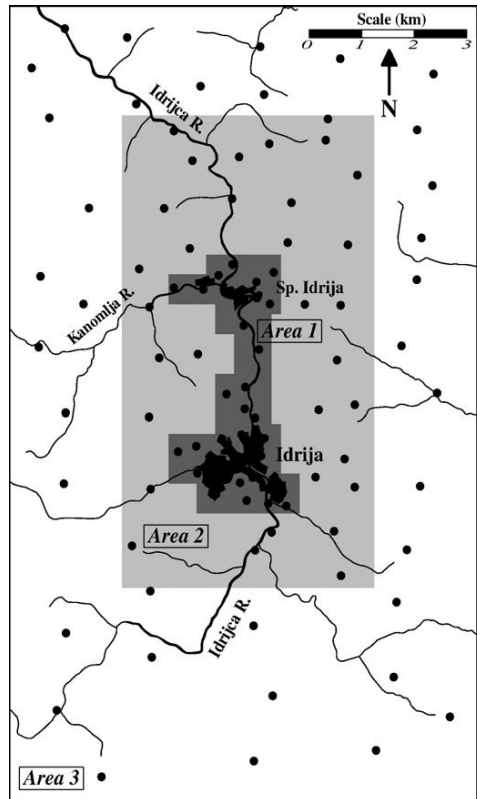


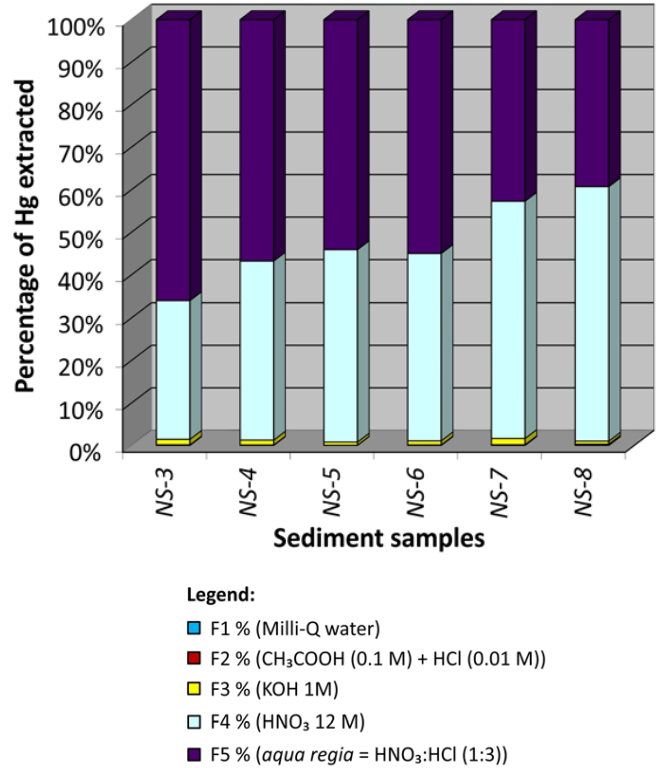
Fig. 9. Typical Hg-thermo-desorption curves show soil and attic dust samples where mercury is predominantly present in non-cinnabar compounds in both sampling media (location I-527) and equally in cinnabar compounds and in non-cinnabar compounds in attic dust and predominantly in non-cinnabar compounds 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?

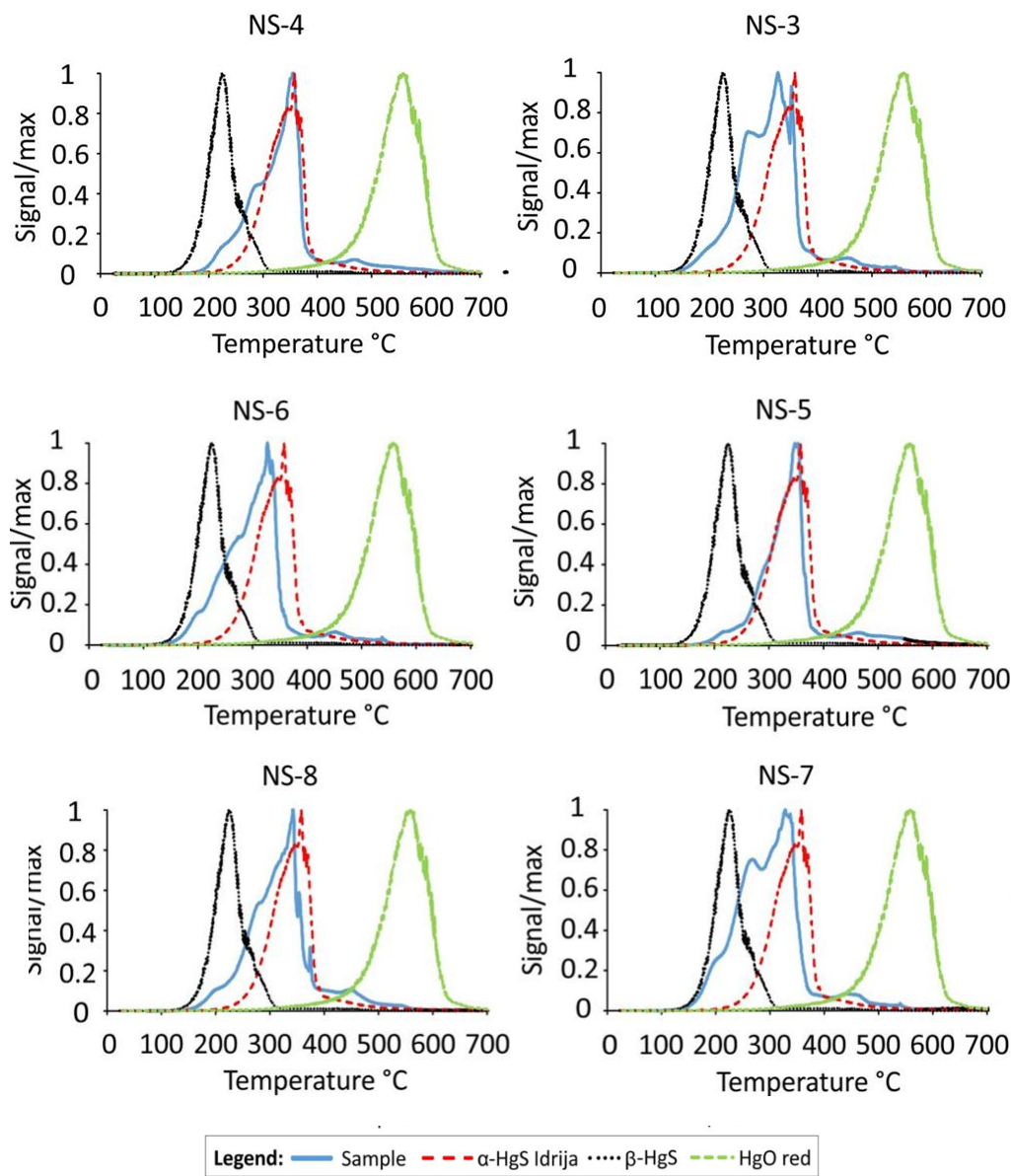


- Suoli e polveri si presentano impoveriti nella frazione cinabrifera in aree distanti in cui si è depositato materiale più fine.
- Particelle più grossolane, con Hg percentualmente più ricco in cinabro, si depositarono nelle immediate vicinanze dei forni, mentre la frazione fine poteva essere dispersa 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.

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



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



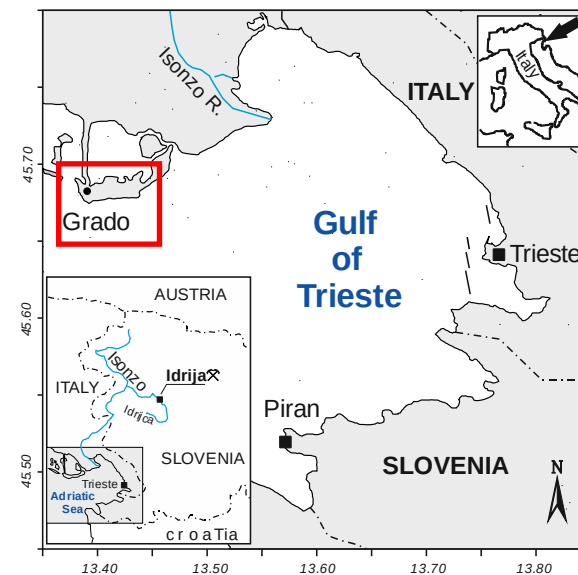
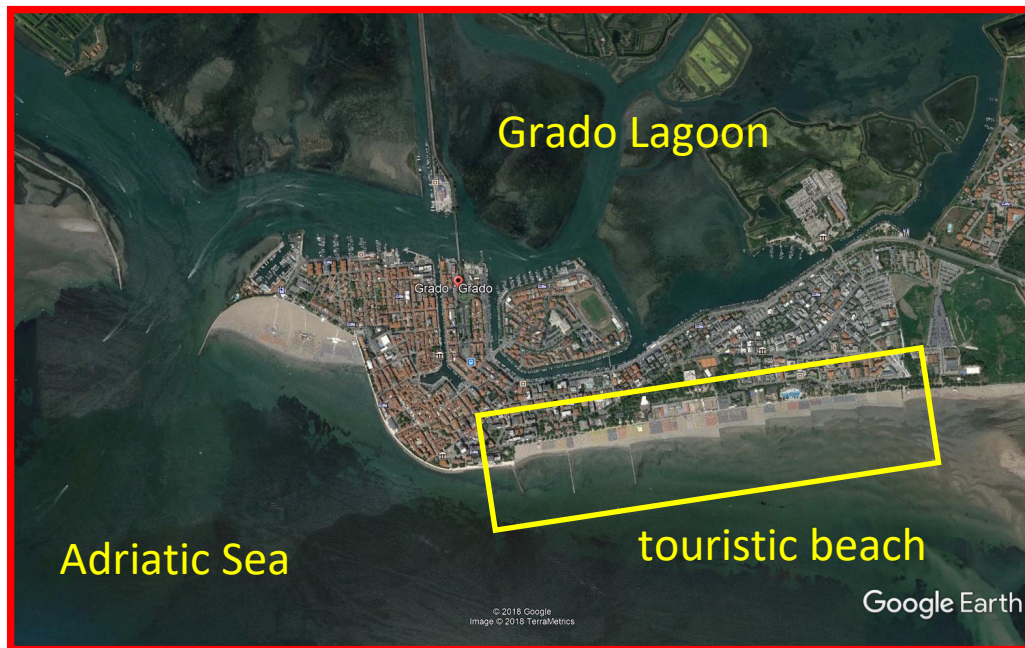
Analisi del contenuto di mercurio nei sedimenti della spiaggia GIT di Grado

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





**Beach
nourishment**

↓

Sand with Hg

↓

What kind of Hg ?

La Procura "sequestra" una parte della spiaggia di Grado

NORDEST > UDINE

venerdì 16 maggio 2014

MENU CERCA

IL GAZZETTINO.it

