



DETERMINAZIONE DEL MERCURIO NELLE ACQUE

80
Hg

Mercury
200.59

50 ml
In 20°C
A



Determinazione del mercurio nelle acque



Firenze, marzo 2018

Determinazione del mercurio nelle acque

Verifica dell'affidabilità dei prodotti di pulizia per la vetreria

Conferma della robustezza del metodo in funzione della matrice

Prima valutazione dell'incertezza di campionamento

Autori: Elisa Di Alessandro¹, Fabrizio Mannelli², Franco Castellani Tarabini¹, Claudia Cavazza³, Carlo Cini¹, Guido Spinelli⁴

¹ARPAT - Area Vasta Costa, ²ARPAT - Area Vasta Sud, ³ARPAT- Settore Centro regionale per la tutela della qualità dell'aria (CRTQA), ⁴ARPAT - Direzione tecnica

Si ringraziano: Riccardo Biancalana¹, Francesco Lavista¹, Nicoletta Giorgi², Valeriano Gori², Daniele Leone Danesi³, Riccardo Pellegrini⁴, Chiara Elmi⁵, Francesco Sbrana⁶ e Dario Giannerini ed Ettore Lorenzoni

¹ARPAT - Area Vasta Costa - Settore Mare, ²ARPAT - Dipartimento di Arezzo,

³ARPAT - Dipartimento di Grosseto, ⁴ARPAT - Area Vasta Sud - Settore Geotermia,

⁵ARPAT - Area Vasta Sud, ARPAT - ⁶Direzione Tecnica - Settore SIRA

Editing e copertina: ARPAT, Settore Comunicazione, informazione e documentazione

ARPAT, marzo 2018

ISBN - 9788896693155

Per suggerimenti e informazioni:

ARPAT - Settore comunicazione, informazione e documentazione

via Nicola Porpora 22, 50144 Firenze - tel.05532061

Numero Verde: 800800400

www.arpat.toscana.it

urp@arpat.toscana.it

Acronimi, abbreviazioni e simboli

Hg: mercurio

ICP-MS: spettrometro di massa al plasma accoppiato induttivamente

DMA 80: Direct Mercury Analyzer

ANOVA: Analysis of Variance

W: white/bianco

MAR: Monitoraggio acque marine e marino-costiere

MAS: Monitoraggio acque superficiali

MAT: Monitoraggio acque sotterranee

Reagenti: acronimi, abbreviazioni e simboli

HCl: acido cloridrico ultrapuro (36,5-38%) per analisi in tracce di metalli (Hg < 0,1 ppb)

Acqua MilliQ: acqua grado reagente (18,2 mΩ)

Soluzione bromidrica: Baker “bromine” (bromide-Bromate) 0,05 M/l codice 7123 oppure soluzione preparata dal laboratorio sciogliendo 0,28g di KBrO₃ e 1,19 g di KBr in 50 ml di acqua grado reagente (18,2 mΩ).

INDICE

Premessa.....	6
Scopo.....	7
Introduzione.....	8
1° Campagna - Determinazione dell'Hg in acque ad elevata salinità (MAR).....	9
1) Fase di precampionamento.....	9
2) Fase di campionamento.....	9
3) Fase di post campionamento.....	12
2° Campagna - Determinazione dell'Hg in acque superficiali (MAS).....	13
1) Fase di precampionamento.....	13
2) Fase di campionamento.....	13
3) Fase di post campionamento.....	16
3° Campagna - Determinazione dell'Hg in acque sotterranee (MAT).....	17
1) Fase di precampionamento.....	17
2) Fase di campionamento.....	18
3) Fase di postcampionamento.....	20
Parte sperimentale.....	22
Analisi dei risultati.....	23
Conclusioni.....	28
Appendice A.....	29
<i>Results of enviromental monitoring of Hg up to 2015 in water column (from: Annuario Dati ARPAT 2016; www.arpat.toscana.it)</i>	29
Appendice B.....	30
<i>PO LAB.AVL.011 del 01.09.2014 “Lavaggio vetreria utilizzata per le prove chimiche” - estratto.</i>	30
Appendice C.....	31
<i>Studio propedeutico per la determinazione dell'Hg in acque sotterranee (MAT)</i>	31

PREMESSA

Tra le analisi ambientali ve ne sono alcune particolarmente delicate, sia per l'aspetto analitico sia per quello relativo al campionamento. La determinazione del mercurio nelle acque rientra tra queste, la possibilità di ottenere falsi positivi è elevata in quanto le concentrazioni da rilevare risultano estremamente basse¹ (ppt) e gli inquinamenti accidentali molto probabili. Le conseguenze di un falso positivo per questo parametro possono risultare difficili da gestire. In quest'ottica è stato ritenuto prioritario verificare l'efficacia delle procedure relative alla gestione della vetreria oltre che l'affidabilità delle risposte strumentali in matrici ambientali e infine, ottenere una stima dell'incertezza di campionamento

1 Il DM 6 luglio 2016, che recepisce la Direttiva 2014/80/UE relativa al monitoraggio delle acque sotterranee, fissa per il mercurio dei valori pari a 1 µg/L per le acque sotterranee o pari a 0,07 µg/L per le interazioni con acque superficiali

SCOPO

Lo scopo principale di questo studio è quello di procedere ad una valutazione dell'affidabilità delle procedure di lavaggio delle vetreria. Inoltre, attraverso il metodo delle aggiunte, si è potuto verificare la robustezza del metodo applicato a varie matrici quali acque superficiali interne, acque ad elevata salinità ed acque sotterranee.

Un'altra finalità dello studio è stata quella di consentire la stesura di un protocollo che permetta la valutazione dell'incertezza di campionamento processando i dati attraverso una analisi della varianza.

INTRODUZIONE

Modalità di studio

Attraverso misure replicate, effettuate su campioni prelevati nell'ambito di tre campagne, sono stati valutati i seguenti fattori:

- variabilità dei bianchi
- effetto matrice (spiked su acque superficiali interne, ad elevata salinità e sotterranee)
- variabilità dovuta al campionamento
- variabilità dovuta all'analisi (tramite metodo ANOVA)

Lo studio ha previsto l'uso di bianchi di campo e di controlli di campo.

Nel corso delle tre campagne sono state campionate diverse matrici oggetto di indagine:

1° Campagna: matrice Mare, campionamenti svolti utilizzando il battello Poseidon presso la stazione di Antignano (LI).

2° Campagna: matrice acque superficiali MAS n°113 località Chiana, ex Cerace (AR).

3° Campagna: matrice acque sotterranee ex MAT localizzato presso la sorgente situata presso i vecchi lavatoi di Bagnore nel comune di Santa Fiora (GR).

Per le prime due campagne sono stati scelti siti che nel passato avevano fornito dati "anomali" nella determinazione del mercurio. Per la terza campagna è stata individuata una sorgente che, storicamente, presenta una concentrazione rilevabile di questo metallo.

1° CAMPAGNA - DETERMINAZIONE DELL'HG IN ACQUE AD ELEVATA SALINITÀ (MAR)

Lo studio ha previsto l'uso di bianchi di campo, di controlli di campo e il prelievo con secchio di n°5 aliquote .

La zona scelta per il punto di prelievo è stata Antignano (LI), dove negli anni 2010-2015 si sono riscontrati un elevato numero di superamenti della concentrazione massima ammissibile del mercurio nella colonna d'acqua ai fini della classificazione dello stato chimico (vedi Appendice A: *Results of environmental monitoring of Hg up to 2015 in water column - from: Annuario Dati ARPAT 2016; www.arp.at.toscana.it*) .

In dettaglio:

1) Fase di precampionamento

Preparazione dei contenitori

Il laboratorio di AVC (Livorno), previo controllo di assenza mercurio tramite analisi in doppio, ha fornito 1 litro di acqua MilliQ al gruppo di campionamento.

Il gruppo di campionamento ha preparato le bottiglie fornite dal Laboratorio di Area Vasta Costa (contenitore in vetro Pyrex a bassa cessione, appositamente lavati con soluzione bromidrica, da 0,1 litro con tappo in PTFE – vedi procedura di lavaggio in appendice B “*PO LAB.AVL.011 del 01.09.2014 “Lavaggio vetreria utilizzata per le prove chimiche” - estratto*) introducendovi 0,5 ml di acido cloridrico 36.5-38% per analisi in tracce (conc. Hg<=0.1 ppb).

Materiale utilizzato

- 24 bottiglie
- 24 filtri monouso
- 5 siringhe monouso di cui almeno una graduata
- 1 litro acqua di purezza MilliQ (fornita e controllata dal lab dipartimento di Livorno)

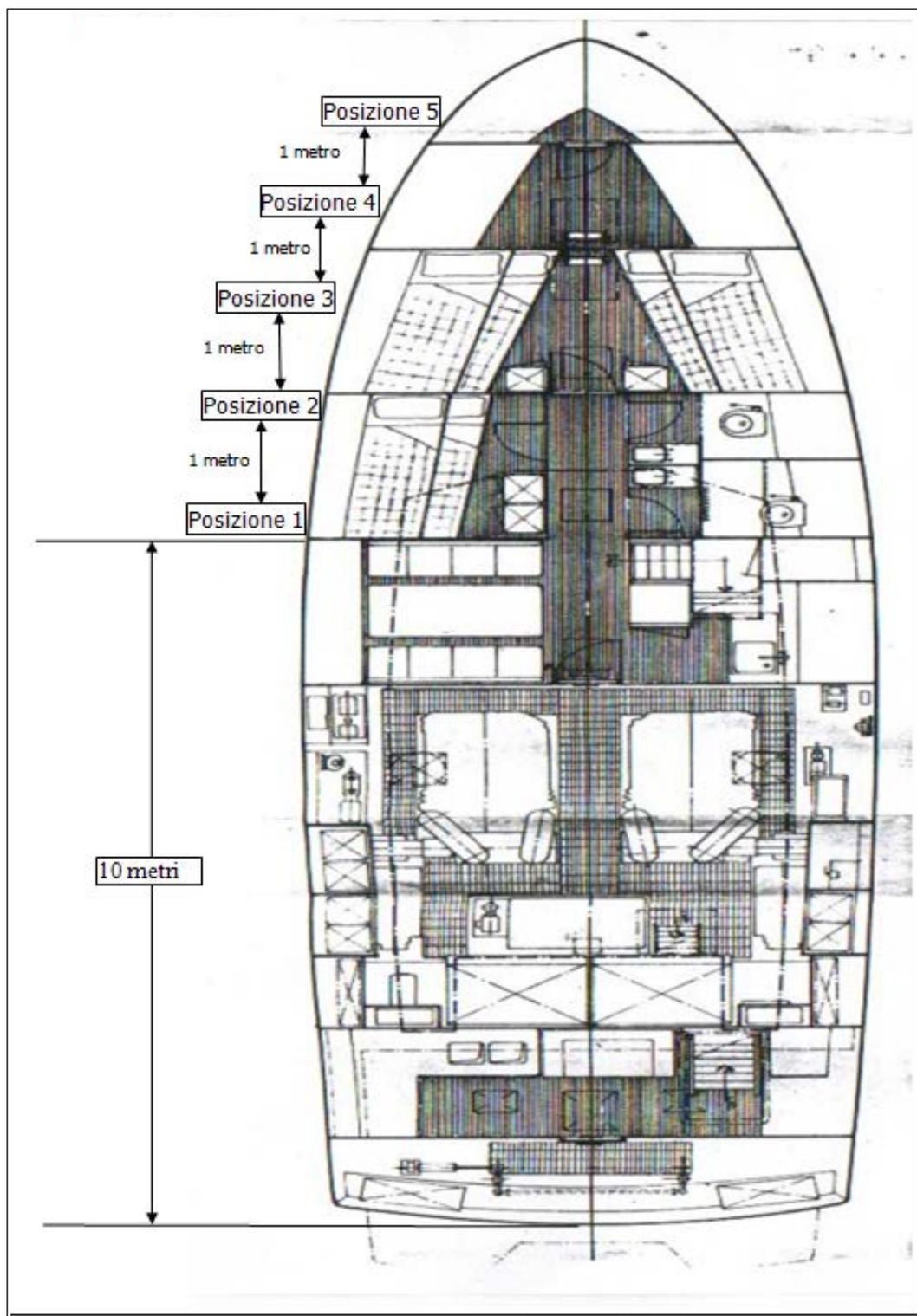
2) Fase di campionamento

Prelievo campioni

I prelievi sono stati realizzati utilizzando il battello Poseidon; si è proceduto prelevando 5 campioni di acqua con un secchio ad una profondità di circa 0,5 m. I 5 campioni sono stati prelevati a prua del battello, posizionata sopravento, ad almeno 10 metri dagli scarichi dei motori.

Indicativamente la distanza tra una posizione e l'altra è stata di un metro. (vedi Figura 1)

Figura 1 - Poseidon



Da ogni prelievo sono state preparate 2 aliquote denominate A e B, ciascuna da 100 ml. In concomitanza alla preparazione delle aliquote A e B in ciascun punto di prelievo gli operatori hanno predisposto una aliquota di "Bianco" riempiendo con acqua MilliQ (fornita dal laboratorio), dei contenitori anch'essi forniti dal laboratorio, analogamente ai campioni di acqua di mare.

La preparazione non sequenziale, ma distribuita nel tempo, dei bianchi di controllo è stata fatta allo scopo di intercettare eventuali contaminazioni incrociate.

Solo dalla posizione 3 (quella centrale) oltre al bianco e alle due aliquote si è proceduto al riempimento dei 9 controlli di campo. Sia l'acqua MilliQ utilizzata per preparare i bianchi di campo sia l'acqua di mare utilizzata per preparare i controlli di campo è stata filtrata.

Nella preparazione dei 9 controlli di campo si è utilizzata una siringa graduata per introdurre nelle bottiglie un volume più prossimo possibile a 100 ml

Modalità di prelievo

Tutti i campioni sono stati filtrati in campo con una siringa in plastica monouso (es. da 50 ml) e un filtro da 0,45 µm monouso, avvinando sia il filtro che la siringa prima di procedere alla filtrazione.

Sono stati cambiati il filtro ad ogni campione e la siringa a ogni posizione.

Le aliquote sono state refrigerate durante la conservazione.

Denominazione campioni e sequenza campionamento

Tabella 1

Posizione	Aliquota	Denominazione
1	Bianco 1	1W
1	A	1A
1	B	1B
2	Bianco 2	2W
2	A	2A
2	B	2B
3	Bianco 3	3W
3	A	3A
3	B	3B
3	Spiked 1	3 C 1
3	Spiked 2	3 C 2
3	Spiked 3	3 C 3
3	Spiked 4	3 D 1
3	Spiked 5	3 D 2
3	Spiked 6	3 D 3
3	Spiked 7	3 E 1
3	Spiked 8	3 E 2
3	Spiked 9	3 E 3
4	Bianco 4	4W
4	A	4A
4	B	4B
5	Bianco 5	5W
5	A	5A
5	B	5B

3) Fase di post campionamento

Preparazione degli spiked in laboratorio

Alle 9 bottiglie stabilizzate con HCl contenenti l'acqua di mare della posizione 3 (Spiked), il laboratorio di Livorno ha aggiunto le seguenti quantità di mercurio al fine di ottenere 3 triplette di campioni fortificati (Tabella 2)

Tabella 2

Denominazione soluzione di spike	µg di mercurio	N° bottiglie preparate	Concentrazione finale Hg in µg/L
C	0,0010	3	0,010
D	0,0025	3	0,025
E	0,0050	3	0,050

Analisi dei campioni

Tutti i campioni sono analizzati in doppio e denominati secondo la seguente matrice (Tabella 3)

Tabella 3

Denominazione	Prima Subaliquota	Seconda Subaliquota
1W	1W1	1W2
1A	1 A 1	1 A 1
1B	1 B1	1 B 2
2W	2W1	2W2
2A	2 A1	2 A2
2B	2 B1	2 B2
3W	3 W1	3W2
3A	3 A1	3 A2
3B	3 B1	3 B2
3 C 1	3 C 1 1	3 C 1 2
3 C 2	3 C 2 1	3 C 2 2
3 C 3	3 C 3 1	3 C 3 2
3 D 1	3 D 1 1	3 D 1 2
3 D 2	3 D 2 1	3 D 2 2
3 D 3	3 D 3 1	3 D 3 2
3 E 1	3 E 1 1	3 E 2 2
3 E 2	3 E 2 1	3 E 2 2
3 E 3	3 E 3 1	3 E 3 2
4W	4W 1	4W2
4A	4 A1	4 A2
4B	4B1	4B2
5W	5W1	5W2
5A	5 A1	5 A2
5B	5B1	5B2

2° CAMPAGNA - DETERMINAZIONE DELL'HG IN ACQUE SUPERFICIALI (MAS)

Lo studio ha previsto l'uso di bianchi di campo, di controlli di campo e il prelievo con secchio di 7 aliquote .

Il punto di prelievo scelto è stato il MAS-113 Chiana Brigaglia ex Cerace (AVS), dove nel corso degli anni è stata rilevata una quantità di mercurio anomala.

In dettaglio:

1) Fase di precampionamento

Preparazione dei contenitori

Il laboratorio di AVC ha fornito 1 litro di acqua MilliQ al gruppo di campionamento.

Dopo essere stata posta nell'apposito contenitore, ma prima della consegna al gruppo campionario, l'acqua è stata analizzata dal laboratorio.

Il laboratorio AVC ha fornito l'acido ultrapuro da utilizzare per la stabilizzazione dei campioni.

Il gruppo di campionamento ha utilizzato le bottiglie da 0,1 l con tappo in PTFE fornite dal Laboratorio di AVC (contenitore in vetro Pyrex a bassa cessione, appositamente lavati con soluzione bromidrica, da 0,1 litro - vedi appendice B) introducendovi 0,5 ml di acido cloridrico 36.5-38% per analisi in tracce (conc.Hg \leq 0.1 ppb).

Materiale utilizzato

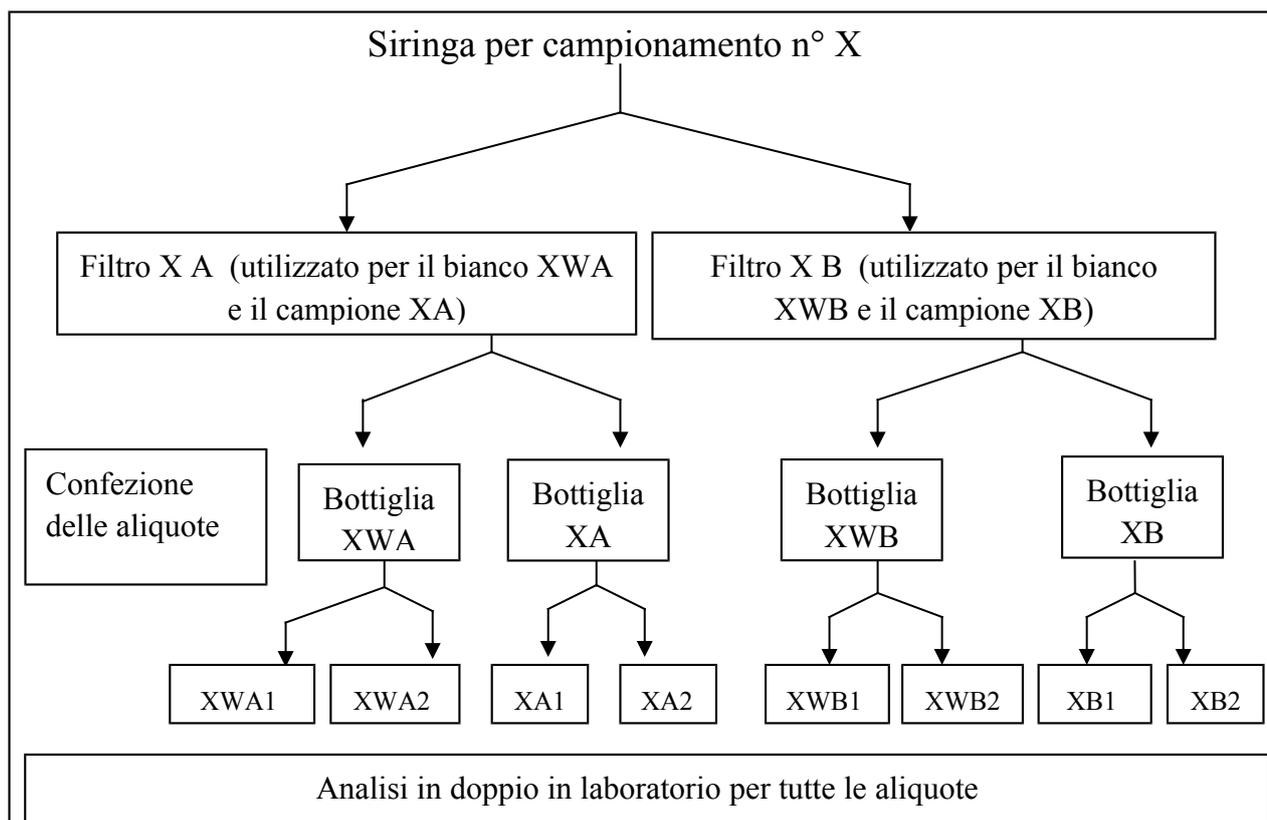
- 35 bottiglie per campionamento Hg contenitore in vetro a bassa cessione, appositamente lavati (31 da utilizzare e 4 di riserva)
- 18 filtri monouso membrana 0,45 μ m (14 da utilizzare e 4 di riserva)
- 7 siringhe monouso da 50 ml
- 1 litro acqua di purezza MilliQ (fornita e controllata dal laboratorio di AVC)

2) Fase di campionamento

Prelievo campioni

Presso il punto MAS 113, si è proceduto al prelievo di 6 campioni di acqua con il secchio ad una profondità di circa 0,5 m. I 6 campioni sono stati essere preparati secondo lo schema seguente ("X" è il numero del campione eseguito che va da 1 a 6. Ogni campione consta di 2 aliquote A e B.):

Schema 1 - Gestione campioni



Per ogni prelievo sono state preparate 4 bottiglie: un campione e un bianco in doppio seguendo lo schema 1. Il totale delle bottiglie da preparare è stato così di 4 per 6 campioni = 24.

Il gruppo campionario ha eseguito prima un bianco utilizzando l'acqua milliQ, fornita dal laboratorio, e un filtro poi riutilizzato per il campionamento della prima aliquota.

Questa operazione è stata ripetuta una seconda volta impiegando la stessa siringa, ma un secondo filtro, utilizzato, anche in questo caso, sia per il bianco che per il campione.

Al fine di evitare fenomeni di diluizione i filtri utilizzati per i bianchi sono stati avvinati con l'acqua campionata.

Da un settimo prelievo sono poi stati preparati un bianco (7W) e 6 aliquote denominate 7A-7B -7C-7D-7E- 7F utilizzando lo stesso filtro del bianco.

La preparazione non sequenziale, ma distribuita nel tempo dei bianchi di controllo è fatta allo scopo di intercettare eventuali contaminazioni incrociate.

Modalità di prelievo

Tutti i campioni sono stati filtrati in campo con una siringa in plastica da 50 ml e un filtro da 0,45 µm entrambi monouso; sia il filtro che la siringa sono stati avvinati prima di procedere alla filtrazione; la siringa è stata cambiata ad ogni campionamento (da 1 a 7).

Le aliquote sono state refrigerate durante la conservazione.

Denominazione campioni e sequenza campionamento

Tabella 4

Campionamento	Aliquota	Denominazione
1	Bianco 1A	1WA
1	A	1A
1	Bianco 1B	1WB
1	B	1B
2	Bianco 2A	2WA
2	A	2A
2	Bianco 2B	2WB
2	B	2B
3	Bianco 3A	3WA
3	A	3A
3	Bianco 3B	3WB
3	B	3B
4	Bianco 4A	4WA
4	A	4A
4	Bianco 4B	4WB
4	B	4B
5	Bianco 5A	5WA
5	A	5A
5	Bianco 5B	5WB
5	B	5B
6	Bianco 6A	6WA
6	A	6A
6	Bianco 6B	6WB
6	B	6B
7	Bianco 7	7W
7	A	7A
7	B	7B
7	C	7C
7	D	7D
7	E	7E
7	F	7F

3) Fase di post campionamento

Preparazione degli spiked in laboratorio

Al contenuto delle 6 bottiglie stabilizzate con HCl contenenti l'acqua del campionamento 7, il laboratorio di AVC ha aggiunto una quantità di mercurio tale da ottenere 3 livelli in doppio di campioni fortificati (più l'analisi sul bianco 7W).

Tabella 5

Aliquote interessate	µg di mercurio da aggiungere a 100ml	N° bottiglie da preparare	Concentrazione finale Hg in µg/L
7W	-	-	-
7A -7B	0,0010	2	0,010
7C-7D	0,0025	2	0,025
7E-7F	0,0050	2	0,050

Analisi dei campioni

Tutti i campioni delle prime sei posizioni sono stati analizzati in doppio e denominati secondo la seguente matrice:

Tabella 6

Denominazione	Prima Subaliquota	Seconda Subaliquota
1WA	1WA1	1WA2
1A	1A1	1A2
1WB	1WB1	1WB2
1B	1B1	1B2
2WA	2WA1	2WA2
2A	2A1	2A2
2WB	2WB1	2WB2
2B	2B1	2B2
3WA	3WA1	3WA2
3A	3A1	3A2
3WB	3WB1	3WB2
3B	3B1	3B2
4WA	4WA1	4WA2
4A	4A1	4A2
4WB	4WB1	4WB2
4B	4B1	4B2
5WA	5WA1	5WA2
5A	5A1	5A2
5WB	5WB1	5WB2
5B	5B1	5B2
6WA	6WA1	6WA2
6A	6A1	6A2
6WB	6WB1	6WB2
6B	6B1	6B2

3° CAMPAGNA - DETERMINAZIONE DELL'HG IN ACQUE SOTTERRANEE (MAT)

Il protocollo utilizzato ha fatto seguito ad uno studio propedeutico svolto in precedenza (*Studio propedeutico per la determinazione dell'Hg in acque sotterranee (MAT)* - riportato in appendice C) che ha permesso di individuare come punto di prelievo una sorgente situata presso i vecchi lavatoi di Bagnore nel comune di Santa Fiora (GR) determinando preventivamente la concentrazione di mercurio nel sito (circa 3 µg/L).

Lo schema per la determinazione dell'Hg nelle acque sotterranee (MAT) ha previsto 7 prelievi indipendenti. Da ognuno dei primi 6 prelievi sono stati preparati due bianchi e 2 aliquote per un totale di 24 campioni. Infine dal settimo prelievo sono stati preparati un bianco e 6 campioni.

In totale complessivamente si sono avuti 31 campioni di cui 13 bianchi.

Nella preparazione dei campioni, nei primi 6 prelievi, il filtro è stato cambiato dopo ogni accoppiata bianco-campione (12 filtri), mentre per il settimo prelievo è stato utilizzato un unico filtro per il bianco e per i 6 campioni (1 filtro).

In dettaglio:

1) Fase di precampionamento

Preparazione dei contenitori

Il laboratorio di AVC ha fornito 1 litro di acqua MilliQ al gruppo di campionamento.

Dopo essere stata posta nell'apposito contenitore, ma prima della consegna al gruppo campionatore, l'acqua è stata analizzata dal laboratorio.

Il gruppo di campionamento ha utilizzato le bottiglie da 0,1 litro con tappo in PTFE fornite dal Laboratorio di AVC (contenitore in vetro Pyrex a bassa cessione, appositamente lavati con soluzione bromidrica, - vedi procedura di lavaggio in appendice B) introducendovi 0,5 ml di acido cloridrico 36.5-38% per analisi in tracce (conc.Hg<=0.1 ppb)

Materiale utilizzato

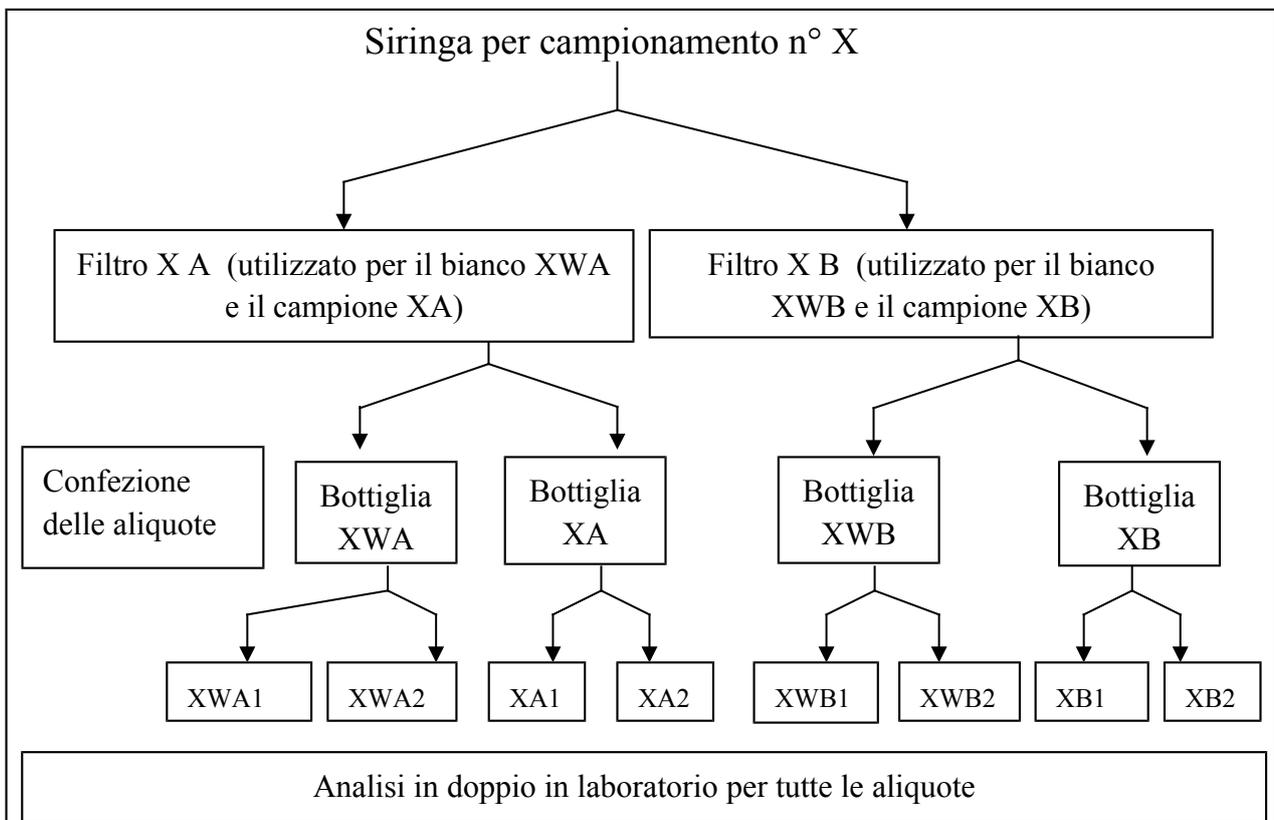
- 35 bottiglie per campionamento Hg contenitore in vetro a bassa cessione, appositamente lavati (31 da utilizzare e 4 di riserva)
- 15 filtri monouso membrana 0,45 µm (13 da utilizzare e 2 di riserva)
- 1 litro acqua di purezza MilliQ (fornita e controllata dal laboratorio di AVC)

2) Fase di campionamento

Prelievo campioni

Presso il punto individuato, si è proceduto ai primi 6 prelievi di acqua con l'apposita attrezzatura (secchio dedicato alla determinazione del mercurio). I 6 prelievi sono stati gestiti secondo lo schema seguente ("X" è il numero del campione eseguito che va da 1 a 6. Ogni campione consta di 2 aliquote A e B.):

Schema 2 - Gestione primi 6 prelievi



Per ogni prelievo sono state preparate 4 bottiglie: un campione e un bianco in doppio seguendo lo schema 2. Il totale delle bottiglie da preparare è stato così di 4 per 6 campioni = 24.

Il gruppo campionatore ha eseguito prima un bianco utilizzando l'acqua milliQ, fornita dal laboratorio, e un filtro poi riutilizzato per il campionamento della prima aliquota.

Questa operazione è stata ripetuta una seconda volta impiegando la stessa siringa, ma un secondo filtro, utilizzato, anche in questo caso, sia per il bianco che per il campione.

Al fine di evitare fenomeni di diluizione i filtri utilizzati per i bianchi sono stati avvinati con l'acqua campionata.

Da un settimo prelievo sono state preparate 7 aliquote: un ultimo bianco (7W) e 6 aliquote denominate 7A-7B -7C-7D-7E- 7F utilizzando lo stesso filtro del bianco.

La preparazione non sequenziale, ma distribuita nel tempo dei bianchi di controllo è fatta allo scopo di intercettare eventuali contaminazioni incrociate

Modalità di prelievo

Tutti i campioni sono stati filtrati in campo con una siringa in plastica da 50 ml e un filtro da 0,45 µm entrambi monouso; sia il filtro che la siringa sono stati avvinati prima di procedere alla filtrazione; la siringa è stata cambiata ad ogni campionamento (da 1 a 7).

Le aliquote sono state refrigerate durante la conservazione.

Denominazione campioni e sequenza campionamento

Tabella 7

Campionamento	Aliquota	Denominazione
1	Bianco 1A	1WA
1	A	1A
1	Bianco 1B	1WB
1	B	1B
2	Bianco 2A	2WA
2	A	2A
2	Bianco 2B	2WB
2	B	2B
3	Bianco 3A	3WA
3	A	3A
3	Bianco 3B	3WB
3	B	3B
4	Bianco 4A	4WA
4	A	4A
4	Bianco 4B	4WB
4	B	4B
5	Bianco 5A	5WA
5	A	5A
5	Bianco 5B	5WB
5	B	5B
6	Bianco 6A	6WA
6	A	6A
6	Bianco 6B	6WB
6	B	6B
7	Bianco 7	7W
7	A	7A
7	B	7B
7	C	7C
7	D	7D
7	E	7E
7	F	7F

3) Fase di postcampionamento

Preparazione degli spiked in laboratorio

Al contenuto delle 6 bottiglie stabilizzate contenenti l'acqua del prelievo 7, il laboratorio di AVC ha aggiunto una quantità di mercurio tale da ottenere 3 livelli in doppio di campioni fortificati (più l'analisi sul bianco 7W) (Tabella 8).

Tabella 8

Aliquote interessate	µg di mercurio da aggiungere a 100ml	N° bottiglie da preparare	Concentrazione finale Hg (spike + nativo) in µg/L
7W	-	-	-
7A-7B	0,3	2	6,0
7C-7D	0,6	2	9,0
7E-7F	0,9	2	1,2

Analisi dei campioni:

Tutti i campioni delle prime sei posizioni sono stati analizzati in doppio e denominati secondo la seguente matrice:

Tabella 9

Denominazione	Prima Subaliquota	Seconda Subaliquota
1WA	1WA1	1WA2
1A	1A1	1A2
1WB	1WB1	1WB2
1B	1B1	1B2
2WA	2WA1	2WA2
2A	2A1	2A2
2WB	2WB1	2WB2
2B	2B1	2B2
3WA	3WA1	3WA2
3A	3A1	3A2
3WB	3WB1	3WB2
3B	3B1	3B2
4WA	4WA1	4WA2
4A	4A1	4A2
4WB	4WB1	4WB2
4B	4B1	4B2
5WA	5WA1	5WA2
5A	5A1	5A2
5WB	5WB1	5WB2
5B	5B1	5B2
6WA	6WA1	6WA2
6A	6A1	6A2
6WB	6WB1	6WB2
6B	6B1	6B2

I risultati di tutte le analisi condotte in doppio dal laboratorio sono stati processati mediante una tabella ANOVA che ha permesso di disaggregare il contributo imputabile al campionamento da quello riconducibile all'analisi.

In questa prima sperimentazione ogni campagna è stata svolta da una sola squadra campionatrice, questo ha limitato la stima dell'incertezza di campionamento in quanto è stata sottovalutata la variabilità legata al numero delle squadre campionatrici.

Le analisi sono state tutte condotte presso lo stesso laboratorio (Laboratorio AVC - Livorno)

PARTE SPERIMENTALE

Il laboratorio, nella fase iniziale della campagna (novembre 2014 - luglio 2015) ha utilizzato il CETAC QuickTrace™ M-7500² (Figura 2), successivamente le determinazioni sono state effettuate con lo spettrometro ICP-MS Thermo Scientific iCAP Qc³ (Figura 3):

Figura 2 - CETAC QuickTrace™ M-7500



Figura 3 - ICP-MS Thermo Scientific iCAP Qc



Nella terza campagna è stato utilizzato anche il DMA 80⁴ (Figura 4):

Figura 4 - DMA 80



L'equivalenza tra le prestazioni delle tre apparecchiature utilizzate (CETAC, ICP MS e DMA 80) è stata valutata durante le campagne dal laboratorio tramite prove in parallelo svolte su più campioni.

2 Metodo EPA 245.7 "Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry"

3 Metodo "APHA standard methods for examination of water and waste water 22st ed 2012 3125"

4 Metodo EPA 7473: 2007 "Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry"

ANALISI DEI RISULTATI

Ogni aliquota e ogni bianco campione sono stati analizzati in doppio dal laboratorio AVC.

Frequenze di contaminazioni accidentali

Le tre campagne hanno fornito i seguenti risultati:

Tabella 10 – Valutazione dei bianchi matrice

Campagna	Matrice	Numero letture bianchi	Falsi positivi
1°	MAR	20	1
2°	MAS	24	0
3°	MAT	24	0

Tabella 11 – Valutazione dei campioni

Campagna	Matrice	Numero letture campioni	Campioni anomali
1°	MAR	20	1
2°	MAS	24	1
3°	MAT	24	0

Durante la sperimentazione sono state adottate procedure atte a diminuire le possibili fonti di inquinamento incrociato tra i campioni o di contaminazione da parte dei contenitori/reagenti.

Valutazioni sull'effetto matrice

Utilizzando i dati ottenuti con i campioni fortificati dell'ultimo campionamento di ogni campagna, si è avuto la conferma che la metodica adottata non risente dell'effetto matrice, vedi tabelle e grafici di seguito riportati.

Tabella 12 – Relative alle aggiunte

Tipologia di matrice	Mare	MAS	MAT *
Aggiunta			
Concentrazione finale di Hg, in µg/L – 1° livello	0,010	0,010	6,0
Concentrazione finale di Hg, in µg/L – 2° livello	0,025	0,025	9,0
Concentrazione finale di Hg, in µg/L – 3° livello	0,050	0,050	12,0

* Mentre per le due matrici MAR e MAS le quantità aggiunte rappresentavano la concentrazione totale di Mercurio in quanto il metallo non era presente nel campione, per terza campagna è stato scelto un sito dove storicamente è presente Mercurio ad una concentrazione di circa 3 µg/L.

Le aggiunte sono state calcolate tenendo presente questo aspetto e sono state pari al doppio, triplo e quadruplo della concentrazione iniziale presente

Figura 2 - Metodo delle aggiunte applicato alla prima campagna (matrice MAR)

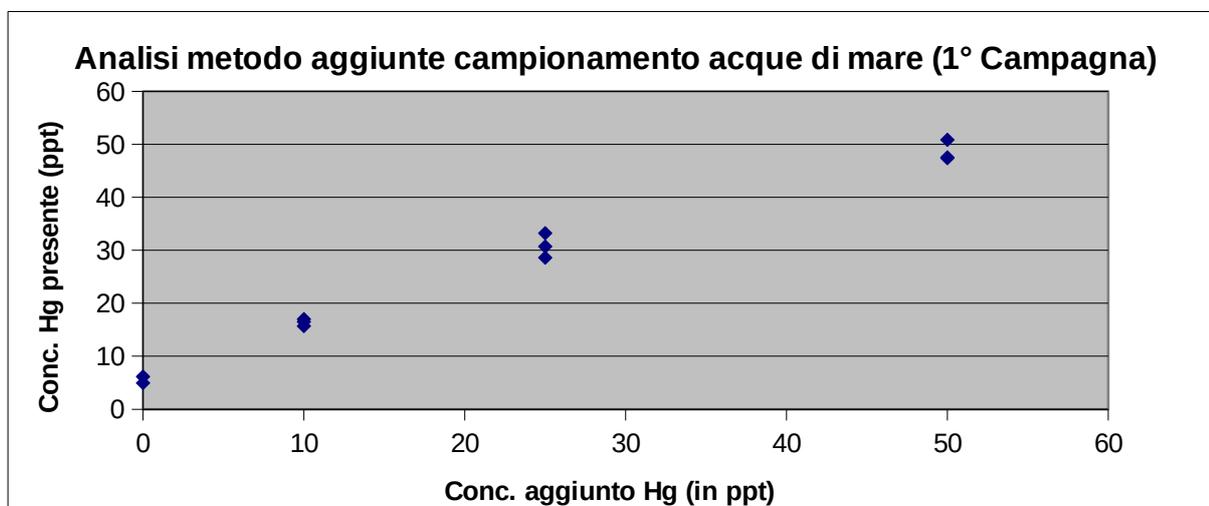


Figura 3 - Metodo delle aggiunte applicato alla seconda campagna (matrice MAS)

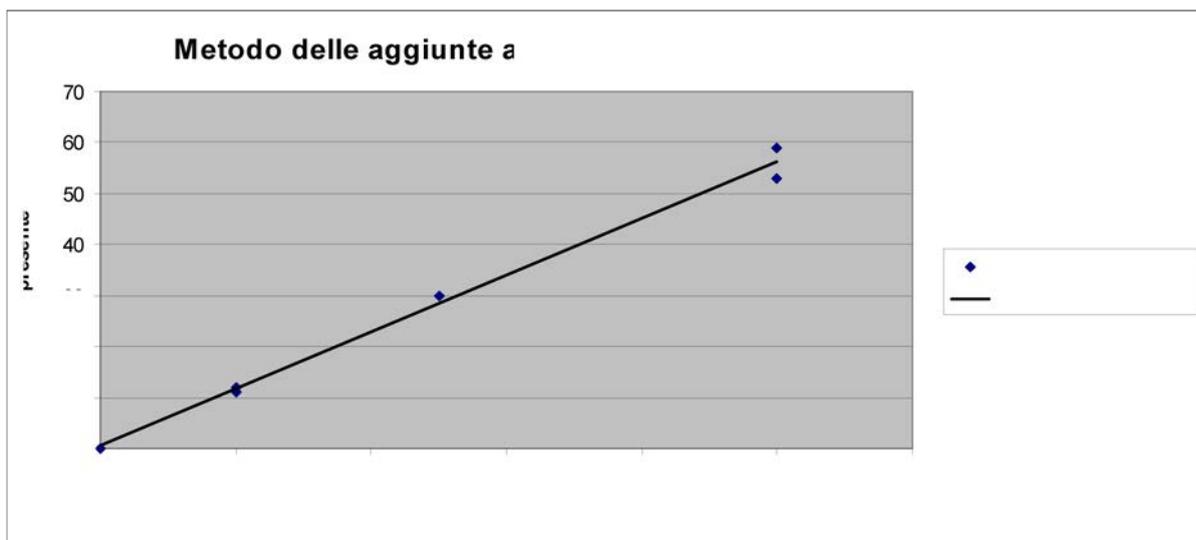
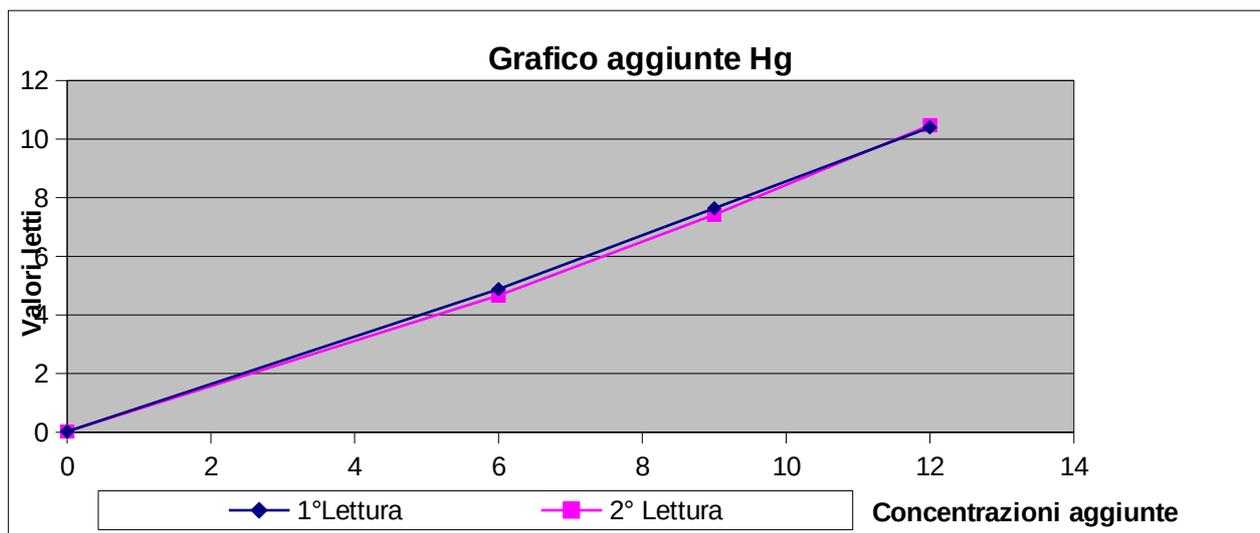


Figura 4 - Metodo delle aggiunte applicato alla terza campagna (matrice MAT)



Stima della concentrazione del mercurio non quantificabile

Applicando il metodo delle aggiunte per i campioni delle prime due campagne che contenevano Mercurio in quantità inferiori al limite di rivelabilità, si è ottenuta una valutazione semiquantitativa dell'analita in acqua di mare pari 2,4 ng/L, e di 0,5 ng/L nelle acque della Chiana (MAS).

Variabilità derivante dal campionamento / analisi

Solo nella terza campagna è stato possibile valutare l'incertezza complessiva (analitica e di campionamento), in quanto il campione presentava un contenuto di mercurio rilevabile.

Per questa valutazione sono stati utilizzati, anche i dati delle misure condotte nella fase preliminare⁵ che ha contrassegnato la terza campagna.

La fase preliminare ha consentito di utilizzare nello studio i dati provenienti da più squadre campionatrici, e reattivi non appartenenti allo stesso lotto analitico.

Il valore medio ottenuto sul campione della terza campagna è risultato pari a 2,9 µg/L e il contributo derivante dal campionamento calcolato tramite la tabella ANOVA è risultato pari a 0,23 µg/L ovvero 8%

Analisi dei risultati

Operativamente le squadre, nella terza campagna, hanno compiuto 6 campionamenti (identificati con X= 1,2,3,4,5,6)

Per ogni campionamento sono state preparate due aliquote distinte e indipendenti per un totale di 12 aliquote identificate con A o B

Ogni aliquota è stata letta in doppio dal laboratorio generando 24 dati identificati con 1 o 2

⁵ I dati della campagna preliminare, pur non essendo previsti dal protocollo originario, sono stati necessari per implementare l'insieme di valori che altrimenti sarebbe risultato troppo esiguo per una stima affidabile dell'incertezza di campionamento

È stata costruita la seguente matrice di 24 valori :

1A1,1A2 ; 1B1,1B2
 2A1,2A2 ; 2B1,2B2

 6A1,6A2 ; 6B1,6B2

I parametri sono stati così calcolati:

Variabilità legata all'analisi

$$SS_{Anal} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (D_{ij})^2$$

che nel nostro caso di 4 repliche di due campioni diviene:

$$= 2 * \sum_{i=1}^N [D_{i1(\bar{x})}^2 + D_{i2(\bar{x})}^2]$$

Dove con D_{i1}^2 si indica il quadrato della differenza tra la prima lettura XA1 e la media dei due valori ottenuti dalla prima aliquota cioè $(XA1+XA2)/2$, analogamente D_{i2}^2 indica il quadrato della differenza tra la prima lettura XB1 della seconda aliquota e la media dei due valori ottenuti da questa cioè:

$$(XB1+XB2)/2$$

I gradi di libertà del sistema dovuti al processo analitico (df_{Anal}) sono pari a $(n^\circ \text{ letture} - 2) (n^\circ \text{ campionamenti})$.

$n^\circ \text{ letture}$ è pari a 4, mentre il numero di campionamenti è pari a 6 ne deriva che i gradi di libertà sono pari a 12.

La varianza derivante dell' analisi dei dati è:

$$V_{Anal} = SS_{Anal} / df_{Anal}$$

La deviazione SD_{Anal} si ottiene come:

$$\sqrt{V_{Anal}}$$

Variabilità legata al processo di campionamento:

$$SS_{Samp} = \sum \left| (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 + (\bar{X}_i - \bar{x}_{i1})^2 + (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2 + (\bar{X}_i - \bar{x}_{i2})^2 \right|$$

che nel nostro caso di 4 repliche di due campioni diviene

$$4 * \sum (D_{i(\bar{x})})^2$$

Dove con $D_{i(\bar{x})}^2$ si indica il quadrato della differenza tra la media delle due letture svolte sulla prima aliquota

$$(XA1+XA2)/2$$

e la media delle prime letture svolte sulle due aliquote

$$(XA1+XB1)/2$$

I gradi di libertà del sistema dovuti al processo di campionamento (dfSamp) nel nostro caso sono pari al n° dei campionamenti svolti.

La varianza derivante dall'analisi dei dati è:

$$VSamp = (SSSamp/dfSamp-SSAnal/dfAnal)/2$$

La deviazione SDSamp si ottiene come:

$$\sqrt{V_{Samp}}$$

Dividendo per il valore medio ottenuto e moltiplicando per 100 le SD si possono ottenere rispettivamente RSDAnal(%) e RSDSamp (%).

CONCLUSIONI

Alla luce dei risultati ottenuti si evince che le modifiche introdotte nella gestione della vetreria e dei campioni hanno prodotto una netta diminuzione dei falsi positivi, in particolare:

- Utilizzo di una vetreria esclusivamente dedicata e facilmente identificabile (forma rettangolare).
- Definizione di un'unica sede di lavaggio e distribuzione della vetreria a livello regionale.
- Ottimizzazione delle procedure di lavaggio vetreria.
- Utilizzo di pipette con puntali in plastica monouso per i trasferimenti dei campioni.
- Utilizzo, in Agenzia, degli stessi standard di qualità per i reagenti utilizzati per analisi e stabilizzazione campioni.

La metodica adottata dal laboratorio non risente di effetti matrice, a conferma della robustezza del metodo, ed il contributo del campionamento all'incertezza, espresso come scarto tipo (incertezza composta) è risultato pari al 8% ad una concentrazione di 3 µg/L.

APPENDICE A

RESULTS OF ENVIROMENTAL MONITORING OF HG UP TO 2015 IN WATER COLUMN (FROM: ANNUARIO DATI ARPAT 2016; WWW.ARPAT.TOSCANA.IT)

Stato chimico delle acque marino-costiere - esiti monitoraggio al 2015 - Colonna d'acqua							
COLONNA D'ACQUA (µg/L)							
Anno	Hg	Cr	Ni	As	Cd	Pb	TBT
Corpo idrico: Costa Versilia							
<i>Stazione: Marina di Carrara</i>							
2011	0,06	1	1	2	<0,1	<1	0,0034
2012	0,05	1	8	1	0,0	1,2	<0,005*
2013	0,10	1	5	2	0,1	0,7	0,3352
2014	0,03	9	3	2	0,1	1,4	0,0005
2015	0,01	1	1	2	0,1	0,6	0,0006
Corpo idrico: Costa del Serchio							
<i>Stazione: Nettuno</i>							
2011	0,02	1	2	2	<0,1	1,2	0,0068
2012	0,06	1	1	1	0,1	0,5	<0,005*
2013	0,02	<1	5	2	0,1	1,3	<0,005*
2014	0,04	2	2	2	0,1	1	0,0014
2015	0,01	1	2	2	0,1	<1	0,0015
Corpo idrico: Costa Pisana							
<i>Stazione: Fiume Morto</i>							
2011	0,02	1	1	3	0,1	<1	0,0088
2012	0,05	1	1	1	0,0	0,9	0,0148
2013	0,05	2	2	2	0,1	<1	<0,005*
2014	0,05	1	1	2	0,1	0,7	0,0004
2015	0,01	1	1	2	0,1	1	0,0016
Corpo idrico: Costa Livornese							
<i>Stazione: Livorno</i>							
2011	0,01						0,0029
2012	0,03	1	5	1	0,1	0,9	<0,005*
2013	0,17	<1	2	2	0,1	<1	0,0035
2014	0,05	1	2	2	0,2	0,9	0,0007
2015							
<i>Stazione: Antignano</i>							
2011	0,02		3	2	0,1	0,7	0,0128
2012	0,03	1	1	2	0,1	<1	0,0026
2013	0,15	<1	1	2	0,1	<1	0,0028
2014	0,09	1	1	2	0,1	<1	0,0006
2015	0,01	1	3	2	0,1	<1	0,0015
Corpo idrico: Costa di Rosignano**							
<i>Stazione: Rosignano Lillatro</i>							
2011	0,01						
2012	0,03	1	3	1	0,0	0,5	0,0075
2013	0,29	<1	3	2	0,1	1,1	0,0013
2014	0,02	2	2	2	0,1	0,8	0,0007
2015	0,01	1	1	2	0,0	<1	0,0006
Corpo idrico: Costa del Cecina**							
<i>Stazione: Marina di Castagneto</i>							
2011	0,02						
2012	0,04	1	2	1	0,1	0,7	0,0270
2013	0,05	1	4	2	0,1	0,6	0,0024
2014	0,03	2	1	2	0,2	1,2	<0,0006*
2015	0,02	1	1	2	0,1	<1	0,0011
Corpo idrico: Costa Piombino							
<i>Stazione: Marina di Salivoli</i>							
2011	<0,01	<0,1	4	2	0,1	0,5	0,0090
2012							
2013	0,05	<1	1	2	0,1	0,5	0,0028
2014	0,07	<1	1	2	0,1	<1	<0,0006*
2015	0,01	1	1	2	0,1	0,6	0,0011
Corpo idrico: Costa Follonica							
<i>Stazione: Carbonifera</i>							
2011	0,02	1	1	3	0,1	0,6	<0,005*
2012	0,03	1	3	<1	0,0	0,5	0,0103
2013	0,06	<1	5	2	0,1	<1	<0,005*
2014	0,10	2	1	2	0,1	<1	0,0007
2015	0,02	2	1	2	0,0	0,8	0,0020
Corpo idrico: Costa Punt'Ala							
<i>Stazione: Foce Bruna</i>							
2011							
2012	0,09	1	1	<1	0,0	0,6	0,0167
2013	0,13	<1	2	2	0,2	<1	0,0167
2014	0,03	5	2	2	0,6	<1	0,0048
2015	<0,01	1	1	2	0,2	<1	0,0008

*, **: vedi note a fine tabella

Limiti di legge (µg/L)

Mercurio - Hg	Cromo - Cr	Nichel - Ni	Arsenico - As	Cadmio - Cd	Piombo - Pb	Tributilstagno composti - TBT
0,01	4	20	5	0,2	7,2	0,0002

APPENDICE B

PO LAB.AVL.011 DEL 01.09.2014

“LAVAGGIO VETRERIA UTILIZZATA PER LE PROVE CHIMICHE” - ESTRATTO

Lavaggio vetreria per il monitoraggio del Mercurio

(...)

5.2.1 Lavaggio con soluzione bromidrica per Mercurio nel monitoraggio

Il lavaggio dei contenitori per le aliquote di campione destinate all'analisi di Mercurio per il monitoraggio si effettua nel seguente modo:

- *nei contenitori da lavare mettere 10 ml/l di soluzione bromidrica 4.2.6 (es. 1 ml se il volume del contenitore è 100 ml) e 20 ml/l di HCl ultrapuro (4.1.2) (es. 2 ml se il volume del contenitore è 100 ml).*
- *portare a volume con acqua MilliQ (4.1.8), chiudere il contenitore e agitare manualmente per qualche secondo. Si deve osservare una colorazione giallastra.*
- *Lasciare riposare una notte, e aggiungere 4 ml/l di soluzione di idrossilammina (4.1.9), (es. 0,4 ml se il volume del contenitore è 100 ml). Si deve osservare la scomparsa della colorazione giallastra.*
- *Svuotare il contenitore e sciacquare tre volte con acqua MilliQ (4.1.8).*

(...)

Soluzioni utilizzate:

Soluzione bromidrica: Baker “bromine (bromide-Bromate) 0,05 M/l codice 7123 oppure preparata dal laboratorio sciogliendo 0,28g di $KBrO_3$ e 1,19 g di KBr in 50 ml di acqua bi-distillata o milli-Q (resistività 18,2 mW) .

Soluzione di idrossilammina: preparata sciogliendo 10g di $NH_2OH HCl$ (9) in 50 ml di acqua bi-distillata o milli-Q (resistività 18,2 mW)

APPENDICE C

STUDIO PROPEDEUTICO PER LA DETERMINAZIONE DELL'HG IN ACQUE SOTTERRANEE (MAT)

Schema generale:

Lo studio propedeutico ha previsto l'uso di bianchi di campo (4) e il prelievo con secchio o altra attrezzatura di 16 aliquote.

Il punto di prelievo scelto è la sorgente principale situata presso i vecchi lavatoi di Bagnore nel comune di Santa Fiora.

La sorgente è stata campionata in passato, inizi anni 90, e presentava un contenuto di mercurio pari a 1,3 µg/L. Sebbene presentasse una temperatura costante (intorno ai 20 °C) non vi si rilevava la presenza di solfuri.

In dettaglio:

Fase di precampionamento

Preparazione dei contenitori

Per la stabilizzazione sono stati utilizzati due acidi: acido nitrico e acido cloridrico, entrambi ultrapuri per analisi in tracce

Materiale utilizzato

- 20 bottiglie per campionamento Hg contenitore in vetro a bassa cessione, appositamente lavati (vedi procedura di lavaggio in Appendice A)
- filtri monouso membrana 0,45 µm
- 1 siringa monouso
- 1 litro di acqua di purezza MilliQ (fornita e preventivamente analizzata dal laboratorio di AVC)

Caratterizzazione della sorgente:

Al fine di ottenere una caratterizzazione del sito, in aggiunta alla ricerca del Hg, si è proceduto alla lettura in campo della conducibilità e del pH. Inoltre con l'aliquota rimanente dal primo campionamento (vedi paragrafo seguente) è stata preparata un'aliquota per la ricerca dei metalli (MS), mentre dal rimanente dalla seconda aliquota è stato preparato un campione per la ricerca di cationi e anioni (ACS). I campioni prelevati per la caratterizzazione sono stati inviati al laboratorio di Siena

Prelievo dei campioni

Presso il punto stabilito, utilizzando la stessa siringa e lo stesso filtro che sono stati successivamente impiegati per il confezionamento delle relative sequenze, si è proceduto al 1° prelievo preparando le seguenti aliquote:

Tabella A

Sigla Aliquota	Stabilizzante	Laboratorio di analisi	Note
B 1 L N	HNO ₃	Livorno	Bianco di campo
B 1 S Cl	HCl	Siena	Bianco di campo
Li 1 N	HNO ₃	Livorno	
Si 1 N	HNO ₃	Siena	
Li 1 Cl	HCl	Livorno	
Si 1 Cl	HCl	Siena	
Li 2 N	HNO ₃	Livorno	
Si 2 N	HNO ₃	Siena	
Li 2 Cl	HCl	Livorno	
Si 2 Cl	HCl	Siena	

si è proceduto quindi al 2° prelievo, sostituendo solo il filtro e non la siringa, preparando le seguenti aliquote:

Tabella B

Sigla Aliquota	Stabilizzante	Laboratorio di analisi	Note
B 2 L Cl	HCl	Livorno	Bianco di campo
B 2 S N	HNO ₃	Siena	Bianco di campo
Li 3 N	HNO ₃	Livorno	
Si 3 N	HNO ₃	Siena	
Li 3 Cl	HCl	Livorno	
Si 3 Cl	HCl	Siena	
Li 4 N	HNO ₃	Livorno	
Si 4 N	HNO ₃	Siena	
Li 4 Cl	HCl	Livorno	
Si 4 Cl	HCl	Siena	

Gestione delle sequenze

Sia presso il laboratorio di Livorno che presso il laboratorio di Siena sono stati inviati n° 10 campioni per la ricerca del mercurio:

Campioni inviati presso il laboratorio di Livorno:

B 1 L N	B 2 L Cl	Li 1 N	Li 2 N	Li 3 N	Li 4 N	Li 1 Cl	Li 2 Cl	Li 3 Cl	Li 4 Cl
---------	----------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	---------	---------

Campioni inviati presso il laboratorio di Siena:

B 1 S N	B 2 S Cl	Si 1 N	Si 2 N	Si 3 N	Si 4 N	Si 1 Cl	Si 2 Cl	Si 3 Cl	Si 4 Cl
---------	----------	--------	--------	--------	--------	---------	---------	---------	---------

In aggiunta a questi, a Siena sono state inviate le aliquote per la determinazione dei metalli (MS) e dei cationi/anioni (ACS).

Gestione dei campioni

I due laboratori hanno analizzato in doppio ogni campione prelevato per la ricerca del mercurio.

Conclusioni

Lo studio preliminare ha confermato la presenza di mercurio in concentrazione intorno ai 3 µg/L, e non è stata rilevata la presenza di solfuri.



ARPAT

Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana
via N. Porpora 22, 50144 Firenze – tel. 05532061
www.arpat.toscana.it

ISBN 978-88-96693-15-5

