

Inquinamento da arsenico



Lavoro di maturità 2009/2010

Redattrice: Eleonora Gygax
Curatori: Emilio Brenn
 Gianmarco Zenoni

Inquinamento da arsenico

Perché ho scelto questo LAM

Ho iniziato il lavoro di maturità con l'idea di analizzare tutti gli elementi che possono essere trovati nell'acqua potabile, cominciando in ordine alfabetico e quindi con l'arsenico. Dopo qualche mese mi sono accorta che avevo troppe cose da dire su questo elemento, ma troppo poco tempo per farlo se volevo anche trattare tutti gli altri. Ho deciso così di rinunciare all'idea iniziale e di approfondire l'analisi e la ricerca sull'arsenico. Spero che questo fascicolo potrà essere utile a chi, come me, vorrebbe approfondire le conoscenze su questo elemento tossico non molto conosciuto ma più vicino a noi di quanto si creda.

Sommario

1. Introduzione.....	3
2. Arsenico.....	4
2.1 Forme di arsenico.....	4
2.2 Utilizzi.....	6
2.3 Tossicità.....	6
2.4 Dispersione di arsenico nell'ambiente.....	8
2.4.1 Cause umane.....	8
2.4.2 Cause ambientali.....	8
2.5 L'arsenico nell'acqua.....	8
3. Arsenico in Ticino.....	9
3.1 Situazioni idrogeologiche tipiche.....	10
3.1.1 Acquiferi fessurati in rocce silicee.....	13
3.1.2 Acquiferi porosi.....	13
3.1.3 Aree di miniera.....	13
3.1.4 Acque sotterranee provenienti da acquiferi alluvionali riducenti.....	13
3.2 Malcantone.....	14
3.3 Val d'Isonne – Val Colla.....	15
3.4 Barbengo – Figino.....	16
3.5 Gambarogno.....	16
4. Arsenico in Svizzera.....	17
4.1 Situazione nel Vallese.....	17
4.2 Situazione nei Grigioni.....	18
4.3 Situazione nel Giura.....	18
5. Dearsenificazione.....	19
5.1 Coprecipitazione dell'arsenico con idrossido di ferro (flocculazione).....	19
5.2 Scambio ionico.....	19
5.3 Osmosi inversa (OR).....	20
5.4 Assorbimento di arsenico a ossido di alluminio.....	20
5.5 Estrazione con idrossido di ferro granulato.....	21
6. ICP – MS.....	22
6.1 Introduzione all'analisi.....	22
6.1.1 Sorgente di radiazione elettromagnetica.....	22
6.1.2 Campione.....	22
6.1.3 Monocromatore.....	23
6.1.4 Rilevatore.....	23
6.1.5 Sistema di elaborazione del segnale.....	24
6.2 ICP.....	24
6.3 MS.....	24
7. ASS – Tecnica ad idruri.....	25
7.1 Introduzione.....	25
7.2 Principio.....	25
7.3 Disturbi.....	25
7.4 Materiale.....	25
7.5 Reagenti.....	26
7.6 Standard di calibrazione.....	26
7.7 Procedimento.....	28
7.8 Emissione dei risultati.....	29
7.9 Validazione.....	30
8. Le mie analisi.....	32
9. Conclusioni.....	33
10. Ringraziamenti.....	33

1. Introduzione

Vi introduco al mio lavoro di maturità con un articolo di giornale abbastanza recente.

Arsenico nell'acquedotto comunale Dismesse le prime tre sorgenti

(FP) Passata la prima ondata emotiva che aveva coinvolto molte zone della Veddasca e della Valdumentina, la presenza dell'arsenico nelle sorgenti idriche torna d'attualità. Dopo un accurato lavoro di campionatura e analisi, Aspem¹ ha tracciato una mappa completa delle captazioni da staccare gradualmente dall'acquedotto maccagnese. Si tratta di quella denominata "Finestra 5" al lago Delio, "Ariola" a Sarangio, "Orascio" e "Acquadolce" nelle omonime località.

La prima operazione è consistita nell'eliminare il contributo di acqua che queste sorgenti fornivano alla rete, per far cessare immediatamente il ventilato pericolo di una presenza eccessiva del minerale nei rubinetti di casa. Immediatamente è partita una puntuale progettazione in grado di assicurare il medesimo apporto in termini di quantità, riducendo al minimo i disagi di approvvigionamento nei mesi estivi.

In ordine di tempo, toccherà alla sorgente della "Finestra 5" essere rimpiazzata da una nuova captazione. Un progetto dell'azienda varesina che gestisce l'acquedotto ha preventivato una spesa di 41mila euro, che rientra nel bilancio degli investimenti nel territorio comunale. Dalla località Brenta verrà posata una nuova tubazione, che andrà a intercettare l'acqua proveniente da un bacino a monte del lago artificiale, in una zona nei pressi dell'ex Albergo Monte Borgna. In questo modo, assicurato l'approvvigionamento per la frazione di Musignano, si passerà immediatamente a intervenire sulle due sorgenti più a valle: prima a Musignano, poi a Orascio. Diverso il discorso per l'Acquadolce. Qui, considerata la distanza dal centro abitato e l'esiguità dell'apporto idrico assicurato, è stata decisa la dismissione tout court senza rimpiazzo.

Tratto da: Il Corriere del Verbano dell' 08.07.2009

È stata una notizia di alcuni anni fa del tutto simile a questa a far partire le analisi dapprima solo in Ticino e poi, visti i risultati, in tutta la Svizzera.

Nel 1996, per un insieme di circostanze fortuite, nell'acqua di Astano è stato riscontrato arsenico in concentrazioni decisamente alte. La preoccupante presenza indusse il Laboratorio cantonale di Bellinzona a ricercare l'arsenico in tutte le acque potabili del Cantone, con ulteriori riscontri positivi. Questi riscontri effettuati dal Cantone hanno spinto la Confederazione a condurre simili analisi su tutto il territorio svizzero che, per ora, hanno permesso di individuare situazioni analoghe in alcuni Comuni dei Grigioni e del Vallese.

Alcuni interrogativi sorgono spontanei: cos'è l'arsenico e da dove proviene. È proprio a domande come queste che cercherò di rispondere nelle prossime pagine. Buona lettura!

¹ **ASPEM SpA**: gestisce i servizi di igiene ambientale, distribuzione e vendita di acqua e distribuzione gas naturale nel Comune di Varese e in altri Comuni delle province di Varese e Como.

2. Arsenico

2.1 Forme di arsenico

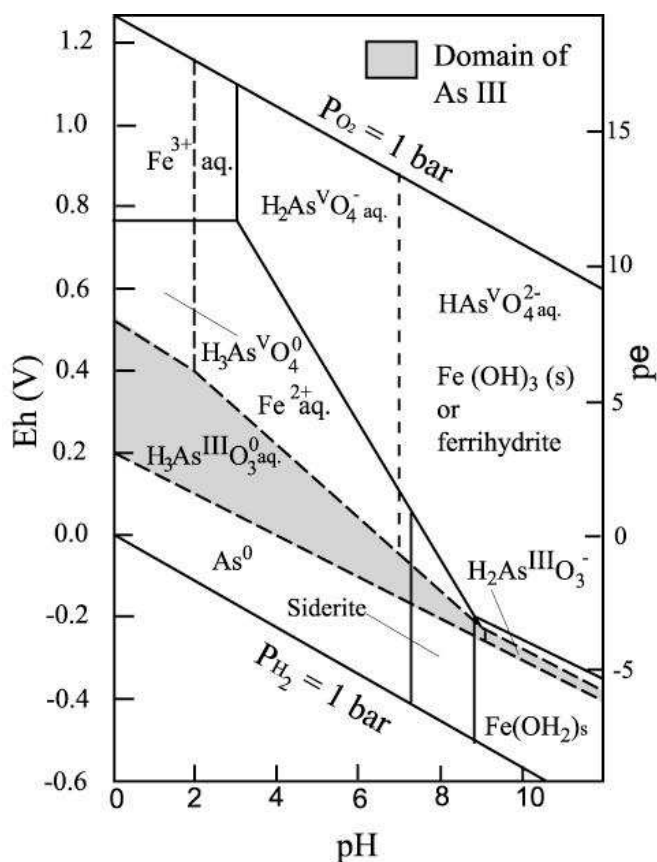


Figura 1: immagine tratta da una presentazione fatta all'università di Losanna.

L'arsenico è un metalloide e appartiene al gruppo V della tabella periodica. Questo significa che ha delle proprietà simili ad azoto (N), fosforo (P), antimonio(Sb) e bismuto(Bi).

As esiste sottoforma di quattro stadi di ossidazione che dipendono dal potenziale di ossidazione (Eh o pe) e dal pH:

- As (-III): AsH_3 (gas arsina)
- As (0): arsenico elementare
- As (III): arsenite (negli ossidi e nei solfuri); nell'acqua si trova spesso sottoforma della specie neutra As(OH)_3
- As (V): arsenato; nell'acqua si trova sottoforma di anioni H_2AsO_4^- o HAsO_4^{2-}

È distribuito sulla crosta terrestre molto spesso come solfuro di arsenico, metallo arsenato e arsenite, mentre nell'acqua è prevalentemente presente come arsenato (+5), anche se sotto condizioni di riduzione è più presente come arsenite (+3) [IPCS, 2001].

Nella prima tabella sottostante sono rappresentati i minerali che contengono arsenico [www.wikipedia.org], mentre in quella della pagina successiva sono rappresentati tutti i tipi di composti, la forma molecolare corrispondente e alcune proprietà [IARC, 1980; Lide 1992-1993; www.wikipedia.org].

Minerale	Formula
Cobaltite	CoAsS
Skutterodite	$(\text{Co,Ni,Fe})\text{As}_3$
Erythrite	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Arsenopirite	AsFeS
Rame arsenato	$\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sostanza	Formula	Temperatura di fusione	Temperatura di ebollizione	Densità	Solubilità in acqua
Arsenico	As	613°C	x	5.727 g/cm ³ a 14°C	Insolubile
Arsenico triossido	As ₂ O ₃	312.3°C	465°C	3.738 g/cm ³	37 g/L a 20°C
Arsenico pentossido	As ₂ O ₅	315°C (decomponere)	x	4.32 g/cm ³	1'500 g/L a 16°C
Arsenico sulfide (orpimento)	As ₂ S ₃	300°C	707°C	3.43 g/cm ³	5x10 ⁻⁴ g/L a 18°C
Realgar	As ₄ S ₄	320°C	x	x	x
Arsenico tribromide	AsBr ₃	31.1°C	221°C	3.40 g/cm ³	Decomponere
Arsenico tricloride	AsCl ₃	-16.2°C; 257 K; 3°F	130.2°C; 403 K; 266°F	2.163 g/cm ³ liquido	Decomponere
Arsenico pentafluoride	AsF ₅	-79.8°C	-52.8°C	2.138 g/cm ³	x
Arsina	AsH ₃	-117°C; 157 K	-62.5°C; 210 K	4.93 g/L (gas); 1.64 g/cm ³ a -64°C	0.7 g/L a 25°C
Arsenite di gallio(III)	GaAs	1238°C; 1511 K	x	5.316 g/cm ³	< 1 g/L a 20°C
Parassite	CuAs ₂	x	x	x	x
Arsenato di potassio	KH ₂ AsO ₄	288°C	x	2.867 g/cm ³	190 g/L a 6°C
Arsenite di potassio	KAsO ₂ HAsO ₂	x	x	x	Solubile
Arsenato di piombo	PbHAsO ₄	720°C (decomponere)	x	5.79 g/cm ³	Leggermente solubile
Esafluoroarsenato di potassio	KAsF ₆	x	x	x	x
Arsenite di cadmio	Cd ₃ As ₂	x	x	3.031 g/cm ³	x
Idroarsenato di sodio	Na ₂ HAsO ₄	x	x	x	x
Metaarsenite di sodio	NaAsO ₂	x	x	x	x
MMA (acido metilarsenico)	(CH ₃)AsO(OH) ₂	x	x	x	x
DMA (acido dimetilarsenico)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	200°C	x	x	829 g/L a 22°C
Trifenilarsina	(C ₆ H ₅) ₃ As	61°C	x	1.395 g/cm ³	Insolubile
Cacodyl	(CH ₃) ₄ As ₂	x	x	x	x
Acido cacodylico	(CH ₃) ₂ AsOOH	192-198°C	> 200°C	> 1.1 g/cm ³	667 g/L

2.2 Utilizzi

Nonostante l'arsenico sia sempre meno usato è ancora presente nell'ambiente in quantità rilevanti, questo a causa dei molti utilizzi che ne ha fatto e che continua a farne l'uomo.

Nelle industrie l'arsenico metallico è trattato in leghe di rame e acciaio, ad esempio per aumentarne la durezza, mentre altri composti sono utilizzati per la conservazione del legno, nel trattamento del vetro e nella conciaitura.

Nell'alta tecnologia il gas di arsenico AsH_3 , estremamente tossico, gioca un ruolo importante nella produzione di microchip, e altri composti sono utilizzati nella tecnica a semiconduttori insieme a gallio (Ga) ed indio (In) per convertire la corrente elettrica in luce laser.

Nell'agricoltura il rame arsenato è usato come pesticida in viticoltura, ma il suo impiego è attualmente proibito in molti Paesi, e la parassite è utilizzata come insetticida e fungicida.

Ad esempio i pittori olandesi utilizzarono l'arsenico come pigmento per il giallo.

Nel passato venne utilizzato a scopi medici: nel XIX secolo soluzioni acquose di arsenite di potassio, dette soluzioni Folwer, venivano utilizzate per il trattamento di asma bronchiale cronica e altre malattie, mentre agli inizi del XX secolo altri composti contenenti arsenico venivano usati per trattare la sifilide, la malattia del sonno e la leucemia. Oggi si crede che nell'acqua da fonti sicure probabilmente aiuta a curare asma, malattie ematologiche, dermatosi e psicosi.

Purtroppo l'arsenico non venne utilizzato solo a scopi creduti benefici per l'uomo; si era a conoscenza dei suoi effetti tossici, già a partire dal 17° secolo. In quel secolo, infatti, la palermitana Giulia Tofana inventò l'acqua tofana, un singolare veleno costituito da arsenico, piombo e preferibilmente anche atropina, incolore, senza gusto e facilmente miscibile ad acqua e vino, facendone un ottimo business per oltre 50 anni. Più recentemente, durante e negli anni successivi alla prima guerra mondiale, venne impiegato in armi chimiche, come ad esempio la lewisite (indicata con una L nel gergo militare), sintetizzata da acetilene e arsenico tricloruro, che causava cecità e morte in poche ore, mentre durante la guerra del Vietnam si fece uso del DMA per la distruzione di coltivazioni di riso.

2.3 Tossicità

Malgrado che l'arsenico è uno degli elementi più tossici per l'uomo assieme a cadmio (Cd), piombo (Pb) e mercurio (Hg), per alcuni esseri viventi è un oligoelemento essenziale in quanto prende parte alla sintesi di proteine.

L'esposizione all'arsenico può avvenire, soprattutto alle nostre latitudini, attraverso l'ingestione di cibo e acqua o la respirazione d'aria contaminati, ma anche attraverso il contatto della pelle con terreno e acqua inquinati, e questo accade soprattutto dove l'arsenico è presente in maggior quantità, sia naturalmente che a causa di inquinamento umano. È per questa ragione che si trovano elevati livelli d'arsenico in pesci e frutti di mare: infatti i molluschi marini contengono da 1 a 70 mg/Kg, i crostacei marini da 0.5 a 69 mg/Kg e i pesci da 0.2 a 320 mg/Kg (tutti i valori si basano su massa asciutta) [www.lenntech.com/italiano/elementi-e-acqua/arsenico-e-acqua.htm]. Il cibo contribuisce, sempre alle nostre latitudini, al 90% dell'assunzione totale d'arsenico, e in prevalenza si tratta proprio del pesce.

I composti di arsenico solubili sono rapidamente assorbiti dal tratto gastrointestinale, e quindi subito dopo l'assunzione l'arsenico può già esservi rinvenuto [Hindmarsh & McCurdy, 1986]. Successivamente viene rapidamente trasportato anche in fegato, milza e polmoni. A questo punto ci sono due precisazioni da fare; come prima cosa è normale che ci sia dell'arsenico nel corpo umano, perché è praticamente impossibile evitare la contaminazione, ma deve essere contenuto nella norma, che ovviamente non rappresenta il fabbisogno giornaliero:

- sangue 0.0017 – 0.09 mg/L;
- ossa 0.08 – 1.6 ppm;
- fegato 0.023 – 1.61 ppm;
- muscoli 0.009 – 0.65 ppm;

(Trattasi di dati tratti da <http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/As.html#Atomic>)

Come seconda cosa, l'arsenico inorganico è molto più tossico che quello contenuto in composti organici, proprio perché quest'ultimi vengono espulsi dal corpo più facilmente. L'arsina è considerata la forma più tossica dell'arsenico, seguita da arsenite e arsenato.

L'arsenico elementare è raramente assorbito, e se accade viene quasi sempre espulso immutato [Hindmarsh & McCurdy, 1986]. L'arsenico organico viene rapidamente espulso tramite i reni [Buchet et al., 1981; Luten et al., 1982; Tam et al., 1982]. L'arsenico inorganico viene espulso dal corpo tramite una rapida escrezione urinaria in entrambe le sue due forme più ossidate (+3 e +5) purché non commutino da una all'altra, oppure tramite la conseguente metilazione in MMA e DMA in entrambi gli stati di valenza [Buchet & Lauwerys, 1985; Lovell & Farmer, 1985]. Grazie alla prima espulsione è possibile misurare la quantità di As nel corpo umano. Solitamente dove l'esposizione è scarsa (es. Europa) si aggira attorno ai 10 µg/L, mentre in Bangladesh l'arsenico urinario si aggira attorno a 1 mg/L [IPCS, 2001]. L'arsenico inorganico, se non espulso, può accumularsi in pelle, ossa, fegato, muscoli e reni [Ishinishi et al., 1986].

Curiosamente, pare che l'arsenico non sia in grado di passare dal sangue al cervello, mentre dei casi di trasferimento transplacentale sono già stati riscontrati [Gibson & Gage, 1982].

I sintomi clinici di un'intossicazione acuta possono essere: dolori addominali, nausea, vomito, diarrea, dolore e debolezza muscolare. In seguito questi sintomi possono essere seguiti da mancanza di sensibilità e pizzicori alle estremità, crampi muscolari, aritmia cardiaca, confusione, allucinazioni e apparizioni di rash papillari eritematosi [www.lenntech.com/italiano/elementi-e-acqua/arsenico-e-acqua.htm; Murphi et al., 1981]. Entro un mese i sintomi si sviluppano ulteriormente e si possono anche avere nascenti parestesie² delle estremità, ipercheratinizzazione³ palmoplantare, le linee di Aldrich-Mees sulle unghie e il progressivo deterioramento delle risposte sensoriali e motorie.

I sintomi chimici dell'arsenicismo cronico, vale a dire l'assunzione a lungo termine di acqua contenente valori di arsenico oltre la soglia raccomandata dall'OMS, possono includere iper- e ipopigmentazione, neuropatia periferica, tumori a pelle, vescica e polmoni, e malattie al sistema vascolare periferico [Tseng et al., 1968; Borgono & Greiber, 1972; Hindmarsh et al., 1977; Tseng, 1977; Zaldivar, 1980; Zaldivar & Ghai, 1980; Valentine et al., 1982; Cebrian et al., 1983; US NRC 1999, 2001; ATSDR, 2000; IPCS, 2001]. I sintomi più osservati sono state delle lesioni alla pelle, anche dopo un periodo di esposizione pari a 5 anni circa. Sono anche stati osservati degli effetti al sistema vascolare in bambini che consumavano delle acque con concentrazioni parecchio elevate di arsenico (vale a dire 0.6 mg/L di As) per un periodo di esposizione pari a 7 anni di media [Zaldivar, 1980; Zaldivar & Ghai, 1980]. Inoltre, altri studi hanno dimostrato che l'arsenico può indurre rottura di cromosomi, aberrazione di cromosomi e scambio di cromatidi fratelli durante l'allineamento [Jacobson-Kram & Montalbano, 1985; US EPA, 1988].

Dato che l'arsenico inorganico trivalente ha maggiori reattività e tossicità di quello pentavalente si crede che la forma trivalente sia proprio quella cancerogena. Recentemente è stato scoperto che i metaboliti metilati trivalenti MMA(III) e DMA(III) sono molto più tossici dell'arsenico inorganico. Purtroppo il ruolo tra questi metaboliti e il cancro da arsenico resta tutt'ora un mistero.

La dose settimanale tollerabile provvisoria (PTWI) è di 15 µg/Kg di peso corporeo, vale a dire per un adulto circa 130 µg/giorno. È provvisoria perché è stata fatta in base a dati relativi a malattie della pelle manifestatesi in regioni caratterizzate da alti tenori di arsenico nell'acqua potabile. Il valore guida dell'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) d'arsenico inorganico nell'acqua potabile, sempre provvisorio, è di 10µg/L, e questo valore corrisponde alla concentrazione massima ammessa nell'Unione Europea. In Svizzera, invece, è in vigore un valore limite di 50µg/L.

² Alterata percezione della sensibilità sia nell'insorgenza che nella durata degli stimoli sensitivi oppure percezione di sensazioni patologiche penose, anomale, senza una causa evidente, quali formicolio, prurito, bruciore, puntura di spillo, sensazione di liquido che scorre.

³ Aumento della produzione di cheratina

2.4 Dispersione di arsenico nell'ambiente

2.4.1 Cause umane

Le attività industriali (estrazione minerarie che hanno come scarto dell'arsenico, fabbricazione di coloranti arsenicati, metallurgia, fusione e manifattura del vetro, combustione di combustibili fossili, industrie che producono rame) l'impiego in medicina, gli usi come pesticida, l'utilizzo come conservante del legno e come coadiuvante nella crescita degli animali sono all'origine di una larga distribuzione nell'ambiente e in particolare nel suolo e nell'acqua. In totale le attività umane disperdono ogni anno 80'000 tonnellate di arsenico [www.lenntech.com/italiano/elementi-e-acqua/arsenico-e-acqua.htm].

2.4.2 Cause ambientali

I vulcani disperdono 3'000 tonnellate l'anno di arsenico nell'atmosfera, mentre i microrganismi disperdono 20'000 tonnellate l'anno di metilarsine (MMA e DMA) volatili [www.lenntech.com/italiano/elementi-e-acqua/arsenico-e-acqua.htm].

2.5 L'arsenico nell'acqua

L'arsenico è presente in acqua soprattutto sottoforma di $\text{HAsO}_4^{2-}(\text{aq})$ e $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-}(\text{aq})$, e parzialmente come $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$, $\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq})$ e $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-}(\text{aq})$.

L'arsenico entra nell'acqua tramite la dissoluzione di rocce, minerali, metalli e sedimenti (quest'ultimo grazie alle condizioni di riduzione), gli scarichi industriali, inclusi gli scavi minerali, e tramite la deposizione atmosferica [IPCS, 1981; Nadakavukaren et al., 1984; Hindmarsh & McCurdy, 1986]. Nelle superfici acquose ben ossigenate l'arsenico pentossido è la forma più presente [Irgolic, 1982; Cui & Liu, 1988], mentre in condizioni riducenti, ad esempio nei sedimenti di laghi profondi o falde freatiche, la forma predominante è l'arsenico triossido [Lemmo et al., 1983; Welch et al., 1988]. L'arsenico si trova nei sedimenti a causa del suo assorbimento in particelle fini nell'acqua e la precipitazione con idrossidi di alluminio. Anche il pH influisce sulla presenza di una o dell'altra forma [Slooff et al., 1990]. Il livello di arsenico in acque naturali, compresi oceani e mari aperti, generalmente oscilla tra 1-2 $\mu\text{g/L}$ [Hindmarsh & McCurdy, 1986; US NCR, 1999]. In ogni caso, le concentrazioni possono aumentare nelle aree con rocce vulcaniche e depositi di minerali solfidi [Hindmarsh & McCurdy, 1986].

Un esempio può essere la presenza di arsenico negli oceani Atlantico e Pacifico:

- superficie dell'Atlantico: 1.45 $\mu\text{g/L}$;
- fondale dell'Atlantico: 1.53 $\mu\text{g/L}$;
- superficie del Pacifico: 1.45 $\mu\text{g/L}$;
- fondale del Pacifico: 1.75 $\mu\text{g/L}$;

<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/As.html#Atomic>

3. Arsenico in Ticino

Come detto precedentemente, nel 1996 nell'acqua di Astano è stata riscontrata la presenza di arsenico in concentrazioni decisamente alte, che ha indotto ad un controllo sistematico delle acque potabili di tutto il Cantone [Jäggi 1996, 1997, 1999a & b; Pfeifer et al. 2000], e al termine delle analisi si è verificato che le acque contenenti arsenico in misura superiore alle soglie indicate dall'OMS erano più diffuse di quanto si pensasse. Questi riscontri effettuati dal Cantone hanno spinto la Confederazione a condurre simili analisi su tutto il territorio svizzero che, per ora, hanno permesso di individuare situazioni analoghe in alcuni Comuni dei Grigioni, del Vallese e del Giura.

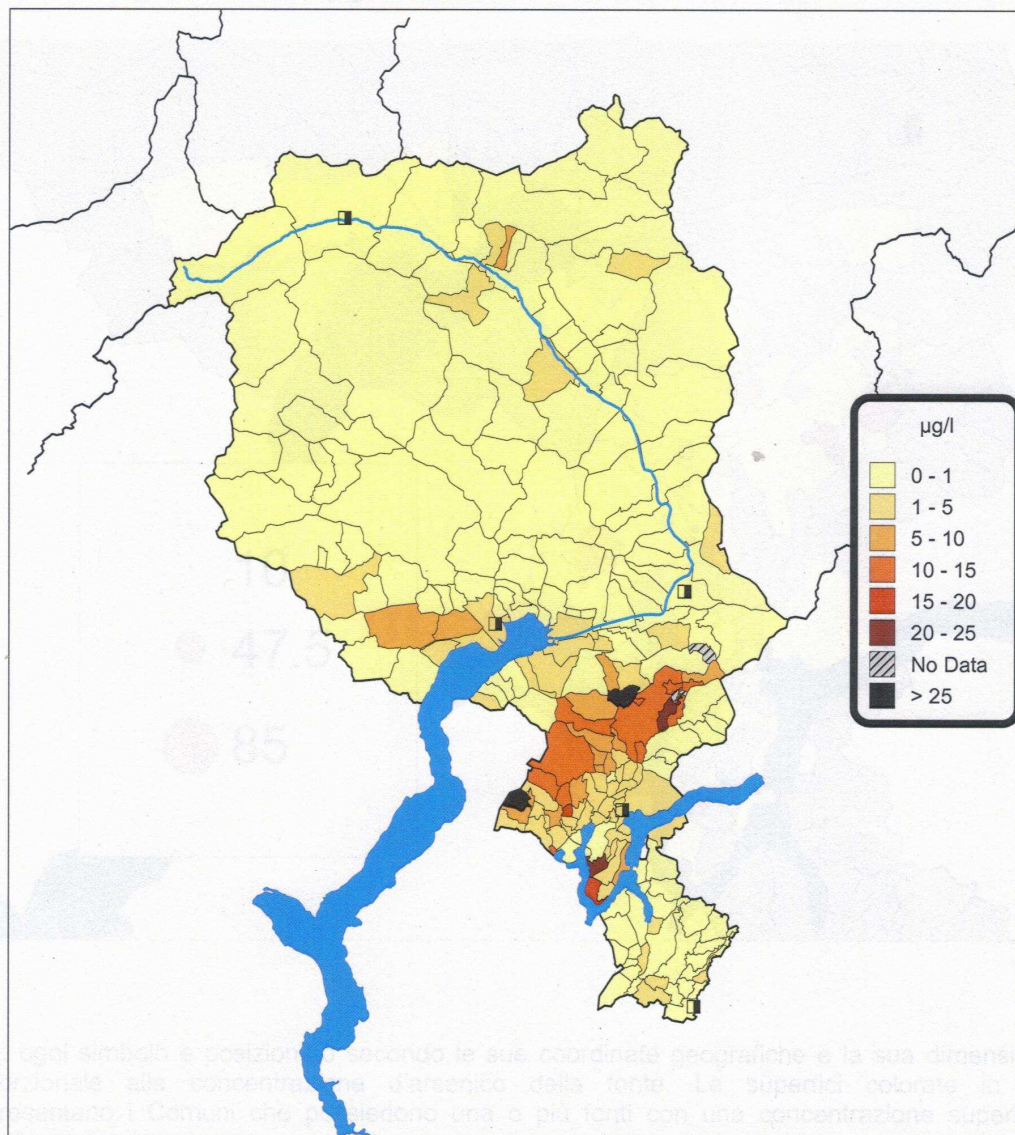
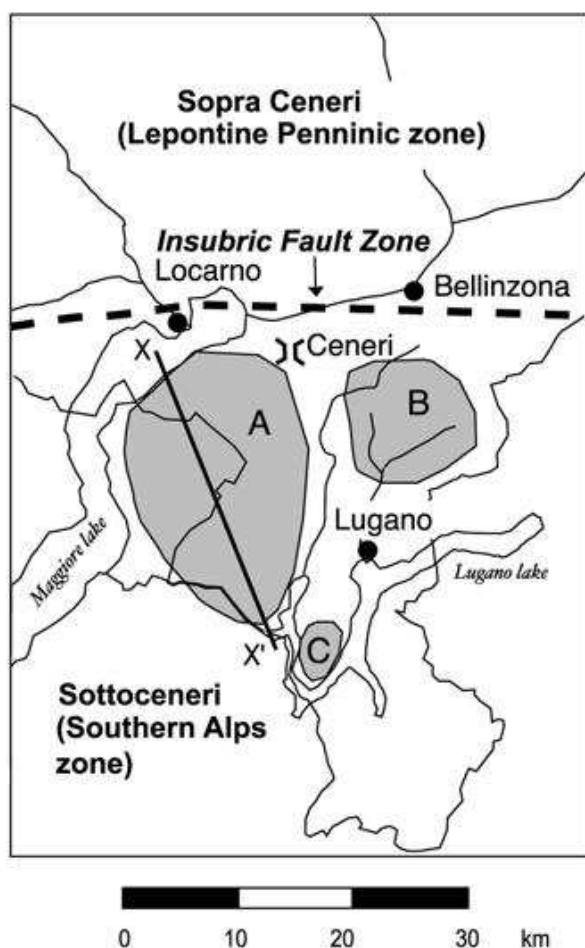


Figura 2: risultati della sistematica analisi effettuata in tutti i Comuni del Ticino (Novembre 1996) che ha messo in evidenza una grande contaminazione da arsenico soprattutto nel Sottoceneri. Con il quadrettino mezzo nero sono localizzate le città di Bellinzona, Locarno, Lugano, Chiasso e Airolo.

Media cantonale	2.86 µg/L
Mediana cantonale	0.33 µg/L
95 percentile	12.62 µg/L
Campioni con segnale non identificabile	2.42%
Valore massimo misurato	84.24 µg/L
Comune	Astano

3.1 Situazioni idrogeologiche tipiche

Come in altri paesi, anche in Ticino la presenza di arsenico è un fenomeno naturale. La contaminazione per il momento è limitata solamente al Sottoceneri. Sono principalmente tre le zone dove le acque sotterranee presentano valori superiori ai valori guida dell'OMS, e si trovano nelle rocce silicee della Alpi meridionali a sud della Linea Insubrica: si tratta di Malcantone e Val Veddasca (A), Val Colla (B) e Morcote (C), indicate nella figura sottostante.



In queste sono state rivelate le seguenti situazioni:

- (1) acqua sorgiva e ruscelli provenienti da acquiferi fessurati, presenti in rocce con un alto contenuto di arsenico (gneiss, micascisti e filladi con importanti quantità di pirite con arsenico ed ossidi di ferro);
- (2) acque sorgive provenienti da un acquifero poroso (depositi glaciali) che si è arricchito d'arsenico a seguito dell'erosione di depositi di arsenico e ferro;
- (3) acque provenienti da vecchie gallerie di miniere o da discariche di materiali di risulta ricchi d'arsenico;
- (4) acque sotterranee, povere d'ossigeno ma ricche di ferro e arsenico, circolanti lentamente, se non stagnanti, in depositi incoerenti confinanti con corsi d'acqua o rive di laghi.

Queste situazioni possono comparire nella stessa area, tuttavia la figura nella pagina successiva mostra come vi sia una certa distribuzione geografica.

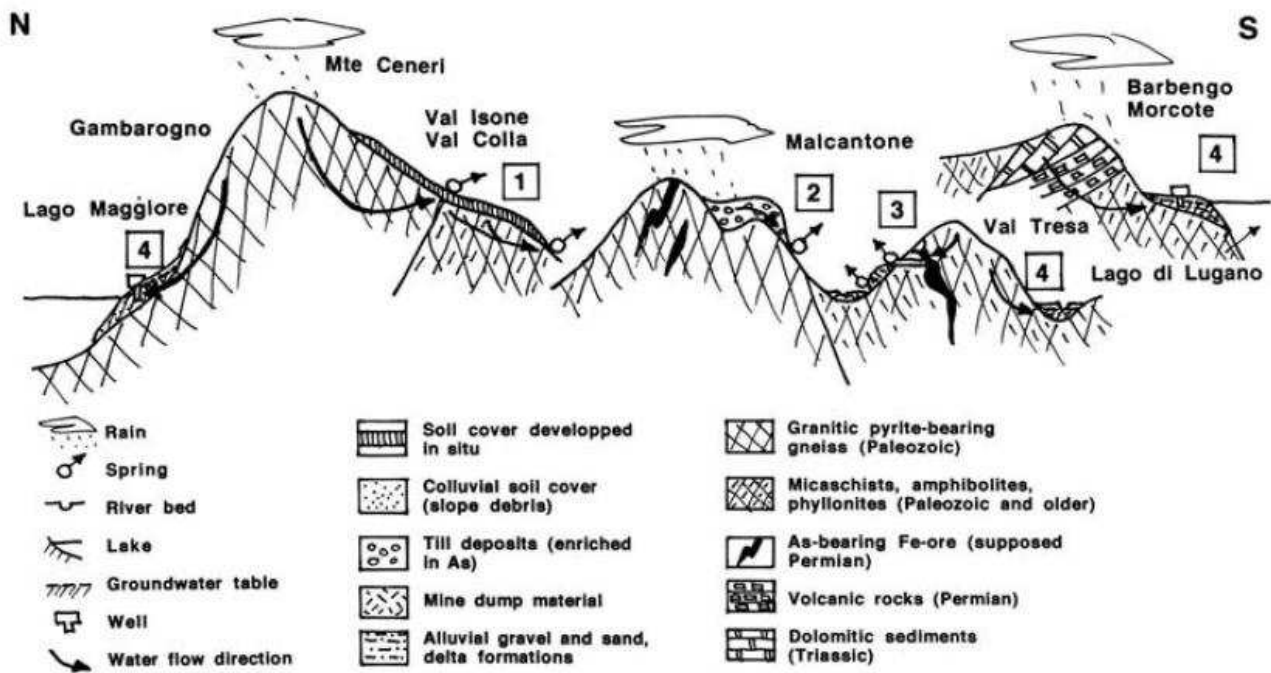


Figura 4: sezione geologica schematizzata attraverso il Sottoceneri

Il tipo 1 si trova prevalentemente in Val di Isonne, Val Colla e in prossimità di Morcote, il tipo 2 è tipico del Malcantone, il tipo 3 si osserva in corrispondenza di vecchie strutture minerarie (Malcantone, Medeglia, Val di Isonne), il tipo 4 è stato ritrovato in prossimità di laghi e di corsi d'acqua: Barbengo – Figino (vecchio pozzo ad uso potabile), Vira Gambarogno (pozzo ad uso termico), fondovalle della Tresa tra Ponte Tresa e Monteggio (diversi tubi piezometrici).

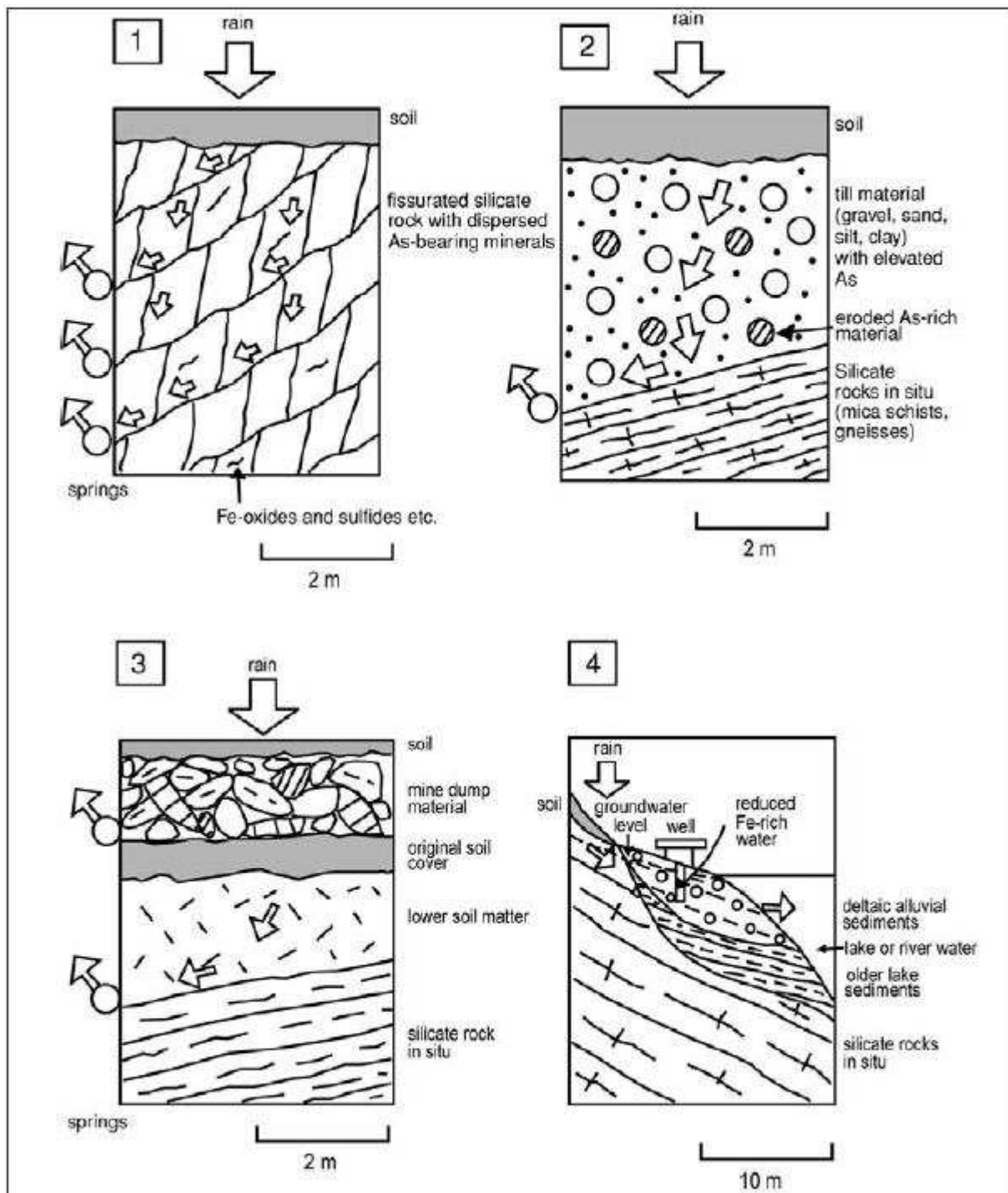


Figura 5: i quattro principali tipi di acquiferi in cui si trova acqua con contenuto elevato di arsenico.

3.1.1 Acquiferi fessurati in rocce silicee

Le sorgenti e i ruscelli che hanno origine dagli acquiferi fessurati contengono dai 20 ai 50 µg/L di arsenico e solitamente sono situate alla base di pareti o di zone rocciose. I contenuti di arsenico delle rocce, quali gneiss, granitici, anfiboliti e filladi, sono molto diversi; variano infatti da 8 a 3'000 mg/Kg, anche se i valori dominanti sono comunque sotto i 20 mg/Kg. Questi valori hanno portato alla conclusione che nell'acquifero devono essere presenti dei solfuri, come la pirite, o degli ossidi di ferro, come l'ematite, che, benché la loro distribuzione sia irregolare, sono responsabili dell'arsenico trovato.

3.1.2 Acquiferi porosi

Si tratta di acque sorgive provenienti da depositi glaciali, principalmente da ghiacciai locali o regionali, più raramente da sabbie e ghiaie fluvioglaciali [Berthoud, 2001], solitamente con delle concentrazioni di arsenico tra 30 e 80 µg/L. Come mostrato nella figura 3.2, queste concentrazioni sono dovute alla presenza di materiale provenienti da rocce contenenti dei minerali di arsenico (arsenopirite, pirrotina, pirite).

In questi acquiferi l'arsenico, solitamente, non è associato ai solfuri, come nel tipo 1, ma è adsorbito⁴ su ossidi e idrossidi di ferro, come ferridrite e goethite [Cornell & Schwertmann, 1996], minerali argillosi e sostanze organiche [Pfeifer et al., 2003].

3.1.3 Aree di miniera

Le acque che provengono da vecchie gallerie minerarie o dalle discariche sono le più ricche d'arsenico (da 100 a 800 µg/L), in quanto o sono state a diretto contatto con solfuri ricchi in arsenico, quali arsenopirite, pirrotina o pirite, o percolano attraverso dei detriti ricchi di arsenico (vedi figura 3.3). Questi detriti contengono dai 50 ai 400 g/Kg di arsenico. Nei casi conosciuti, l'alta mobilità dell'arsenico è spesso favorita da alti valori di pH, dovuti alla presenza di minerali carbonatici.

3.1.4 Acque sotterranee provenienti da acquiferi alluvionali riducenti

Quest'ultimo caso differisce dagli altri perché l'arsenico non proviene direttamente dall'acquifero, bensì dai monti e dai colli contigui. In questi sono stati trovati dei contenuti relativamente alti di arsenico (dai 200 ai 300 µg/L), che solitamente sono associati ad acque ricche in ferro, dove, durante il pompaggio o in seguito alla corrosione di tubi piezometrici, si forma dell'idrossido ferrico Fe(III) che porta a condizioni riducenti. Queste favoriscono il deassorbimento dell'arsenico dalla maggior parte delle fasi solide. Le condizioni riducenti normalmente prevalgono nelle acque sotterranee, stagnanti o soggette ad un movimento molto lento, meglio se in presenza di sostanze organiche (torba o legno poco decomposto). I sedimenti eterogenei depositati dai corsi d'acqua in prossimità dei laghi favoriscono tali condizioni.

Di seguito presento alcuni esempi di presenza di arsenico.

⁴ Adsorbire: fissare le molecole di un fluido sullo strato superficiale di un solido o di un liquido con cui è in contatto

3.2 Malcantone

Questa zona comprende essenzialmente i bacini, ricchi di depositi minerali, della Magliasina e della Lisora, dove vi è stata una modesta attività mineraria mirata all'estrazione di oro e ferro, che portava alla creazione di discariche, spesso ricche di arsenico. Uno dei principali esempi è la miniera di Costa ad Astano, vicino alla quale sono stati trovati nei terreni e nei ruscelli alti tenori di arsenico [Pfeifer & Rey, 1998; Pfeifer et al., 2000; Girardet 2001].

Tuttavia, non sono le discariche delle miniere la vera causa della contaminazione; l'origine è da ricercarsi nell'alterazione e nell'erosione dei ghiacciai negli ultimi 100'000 anni, e la stessa è principalmente naturale [Köppel, 1996; Berthoud, 2000; Girardet 2001]. Per giungere a questa conclusione si è notato che molte sorgenti ricche di arsenico erano localizzate fuori della zona delle miniere. Inoltre, le analisi delle acque dei depositi glaciali e fluviali hanno confermato questa ipotesi; infatti le concentrazioni di arsenico variano tra i 40 e i 150 mg/Kg, con massimi attorno ai 500 mg/Kg [Girardet, 2001].

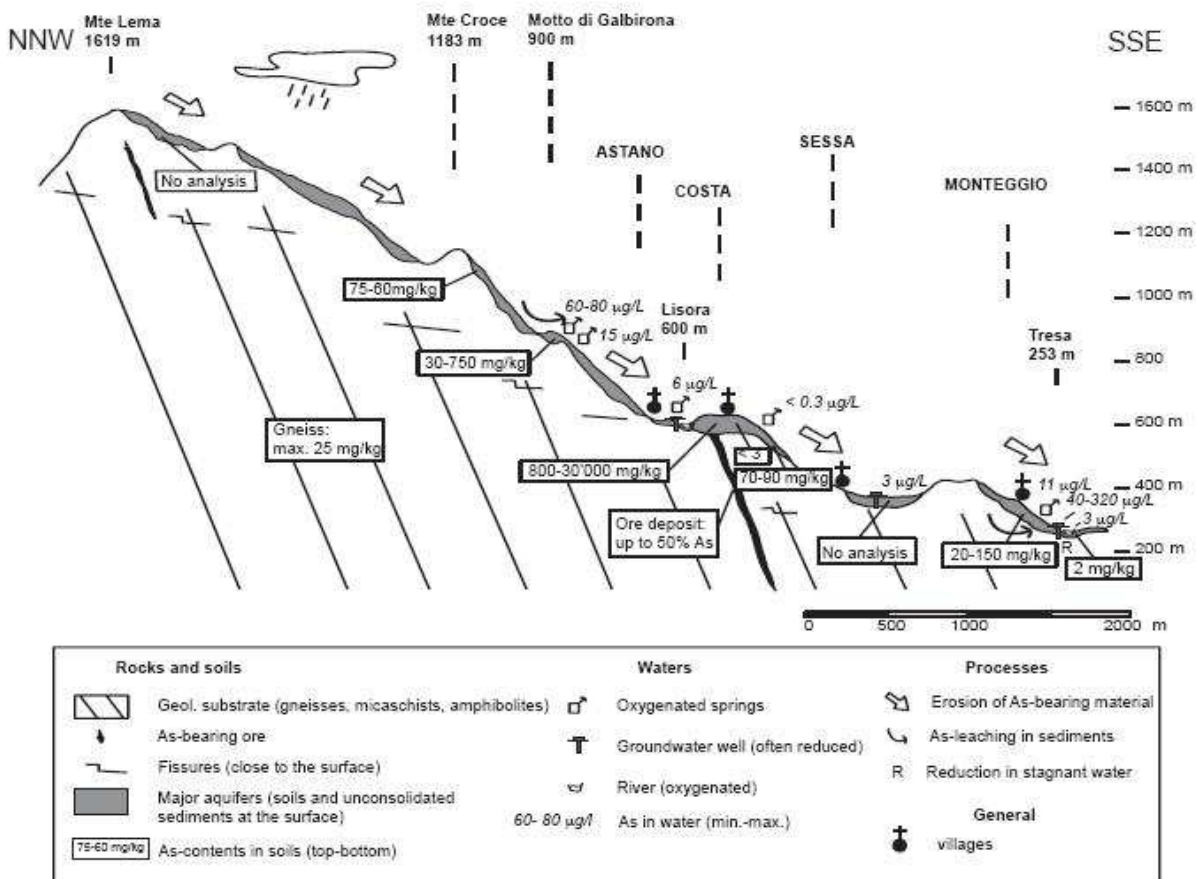


Figura 6: sezione trasversale del Malcantone, con la presentazione schematizzata delle situazioni in cui si è trovato dell'arsenico nelle rocce o nelle acque. Sui versanti sono preponderanti le acque ossigenate con un contenuto medio d'arsenico, mentre si possono trovare dei valori abbastanza alti nelle acque sotterranee riducente prossima ai corsi d'acqua.

Sono poi state analizzate tutte le 15 sorgenti, che erano ossidanti e quindi composte praticamente solo da arsenico pentossido. Vi sono comunque alcune acque che scorrono in gallerie minerarie (Astano, Costa, Beredino), e quindi spesso a contatto con dei solfuri, che creano delle condizioni riducenti facendo sì che l'arsenico triossido raggiunga fino al 10% dell'arsenico totale.

	As totale	As III	As V
1.	159 µg/L	4 µg/L	155 µg/L

1. Acqua fluente attraverso una discarica di miniera a Beredino, Malcantone [Rey, 1996]

3.3 Val d'Isonne – Val Colla

In questa zona non vi è quasi traccia di depositi minerali malgrado siano parzialmente presenti le stesse formazioni geologiche del Malcantone e malgrado i contenuti di arsenico nell'acqua e nel suolo siano elevati quasi quanto nelle altre regioni.

Questo perché l'arsenico proviene da solfuri e ossidi dispersi nella roccia; infatti i depositi glaciali sono relativamente rari, mentre gran parte dell'area è caratterizzata da un sottile strato di suolo che copre i detriti di roccia. Le rocce silicee sottostanti contengono, a causa della dispersione degli ossidi, delle concentrazioni di arsenico molto variabili: da 8 mg/Kg fino ad un picco di 3'000 mg/Kg, riscontrato in Val Colla [Schmit, 2000].

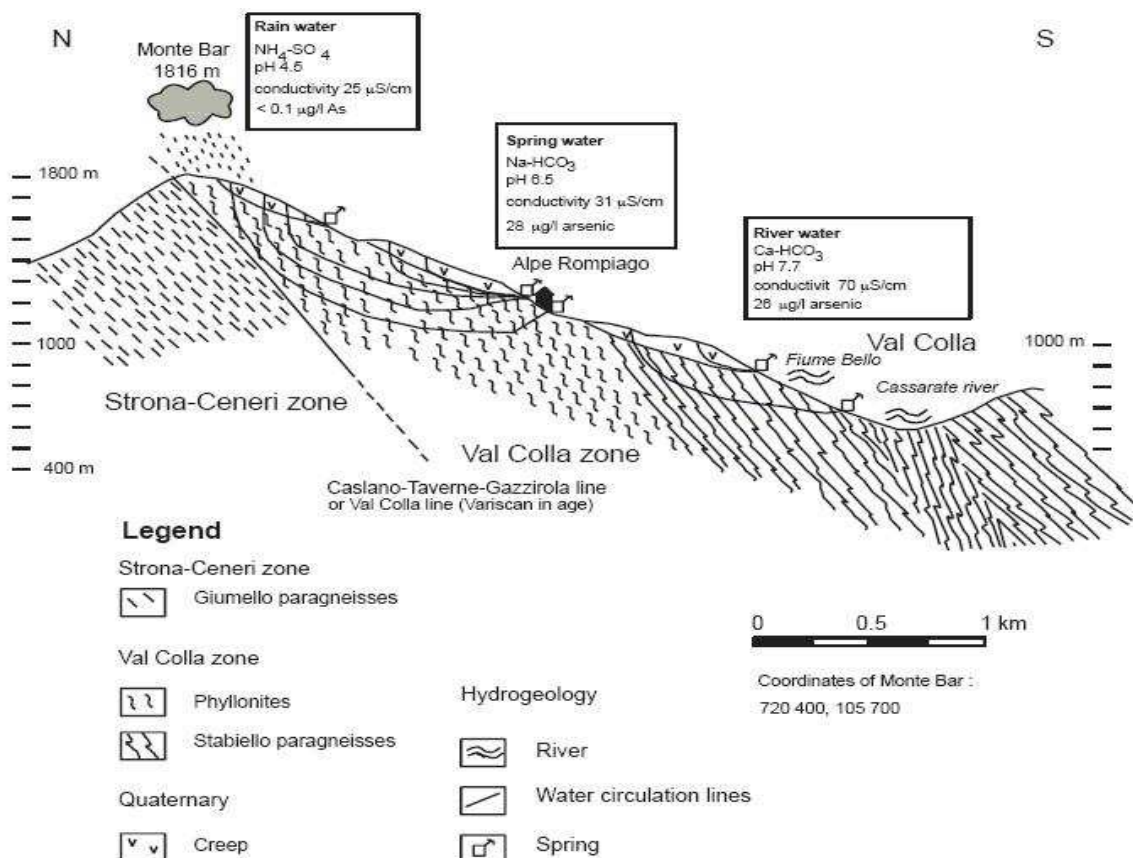


Figura 7: sezione idrogeologica della val Colla che schematizza il passaggio della pioggia ad acqua sorgiva e poi fluviale con arricchimento in arsenico ed una modifica continua di composizione chimica, pH e conduttività. Gli ultimi due aumentano sistematicamente verso valle.

Anche in questo caso, il 99% dell'arsenico è presente come arsenico pentossido.

	As totale	As III	As V
2.	74 µg/L	1.5 µg/L	72.5 µg/L
3.	32.5 µg/L	x	x
2. Sorgente Froda ad Astano			
3. Sorgente a Camignolo, Val Isonne (Schmit 2000)			

3.4 Barbengo – Figino

Nel 1999 venne chiuso un pozzo che conteneva attorno ai 230 µg/L di As, in cui, anche dopo il trattamento di deferrizzazione, i valori oscillavano tra i 24 e i 32 µg/L. Inoltre, un'analisi dell'acqua effettuata ad un altro pozzo della zona ha rivelato l'assenza totale di arsenico. Un'ultima analisi al pozzo contaminato ha indicato che l'acqua proveniva da un ambiente riducente, infatti conteneva 76 µg/L di arsenico pentossido e 135 µg/L di arsenico triossido, ben il 64% dell'arsenico totale. Tutte queste analisi hanno portato alla conclusione che fonte di As possono essere le vulcaniti permiane che affiorano lungo il versante sinistro dello Scairolo che, unite alle rocce dolomitiche, creano un pH alto e un ambiente riducente atti a favorire la liberazione dell'arsenico nell'acqua.

3.5 Gambarogno

A Vira, in un pozzo utilizzato a scopo termico, sono state trovate delle acque in ambiente riducente ricche in arsenico (circa 40 µg/L).

Questo è dovuto al fatto che l'idrossido di ferro Fe(III) presente in forma colloidale, che spesso bloccava la pompa, conteneva il 2,3% di arsenico. Infatti, l'acqua potabile del Comune ha invece un tenore d'arsenico di 2 µg/L [Jäggli, 1997].

4. Arsenico in Svizzera

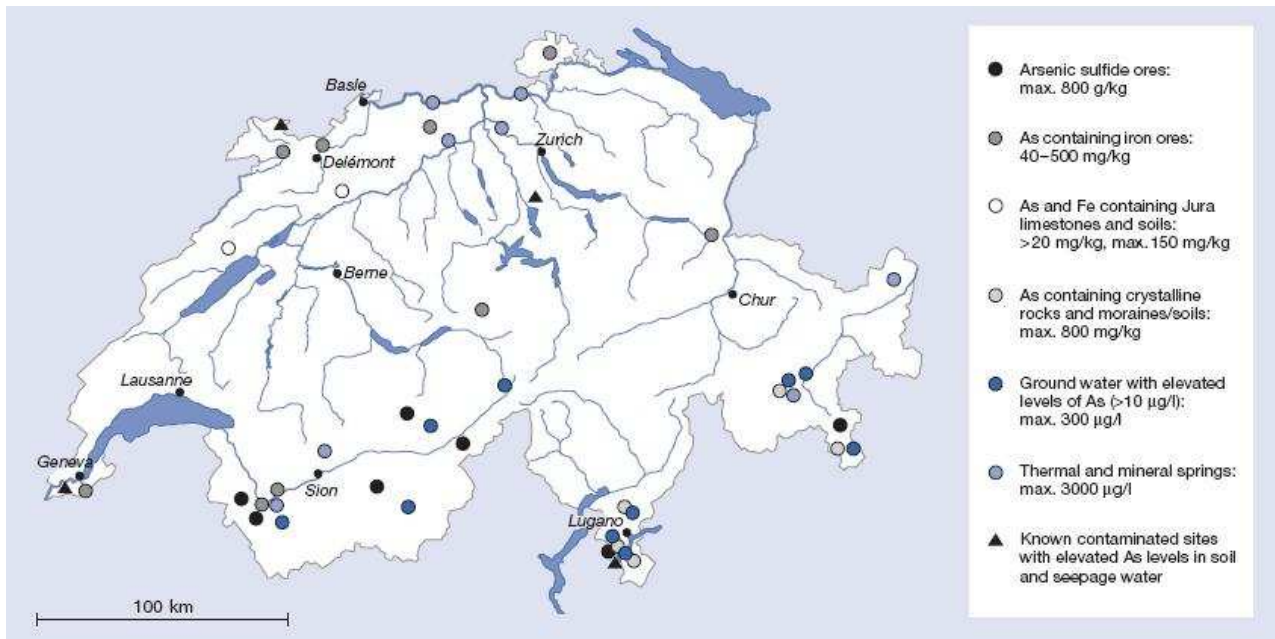


Figura 8: dopo la scoperta di arsenico in Ticino, un'analisi in tutta la Svizzera ha messo in evidenza altre zone con situazioni analoghe al Ticino: il Vallese, i Grigioni e il Giura [Pfeifer 2000].

In Svizzera vi sono delle rocce e dei suoli contenenti delle quantità elevate di arsenico, vale a dire che superano le soglie indicate dall'OMS, sia nel Giura (formazioni calcaree e argillose del Dogger ricche di ferro e formazione di Bohnerz) [Donzel, 2001] che nelle Alpi (depositi di solfuri e rocce silicee relativamente ricche in pirite ed ematite) [Pfeifer & Zobrist, 2002]. Al momento, tuttavia, non sono disponibili dati dettagliati sulle acque potabili della Svizzera settentrionale.

4.1 Situazione nel Vallese

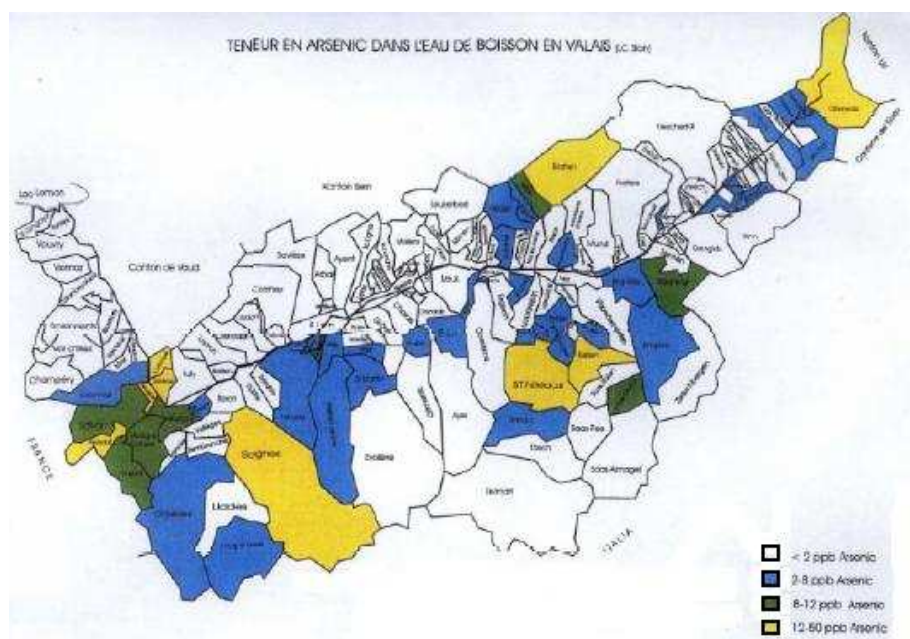
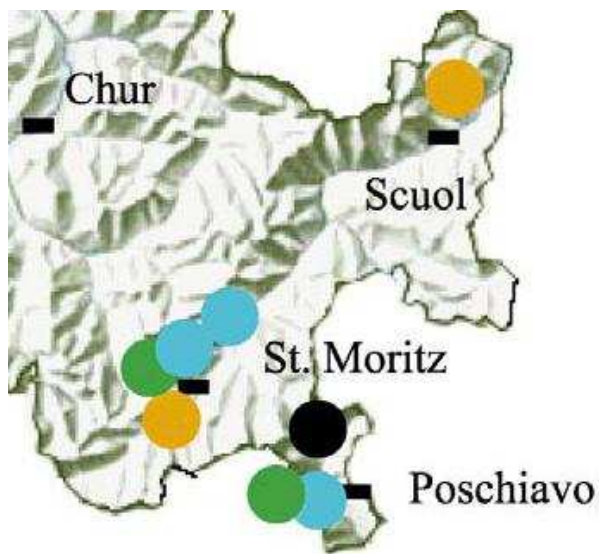


Figura 9: quest'immagine riassume la situazione del Vallese per quanto riguarda la contaminazione di arsenico. I valori superano la soglia dell'OMS ma non quella svizzera. [Immagine tratta da una presentazione dell'università di Losanna]

4.2 Situazione nei Grigioni



- Fonti minerali fredde
 - Val Sinestra: 2'800 µg/L (massimo in CH)
 - St Moritz: 50 µg/L
- Fonti fredde utilizzate per l'acqua potabile: 50-200 µg/L (massimo registrato a Samedan)
- Origine: rocce silicee con un tenore elevato di As (pirite, ematite)

Figura 10: quest'immagine mostra le zone dei Grigioni con un alto tasso di As [Pfeifer, 2001].

4.3 Situazione nel Giura

Origini principali dell'arsenico:

- calcari ferrosi del Dogger (valore massimo registrato: 20 mg/Kg di As)
- noduli di ferro e argille rosse del Siderolitico della formazione di Bohnerz (valore massimo registrato: 300 mg/Kg)
- suoli calcarei (dai 40 ai 150 mg/Kg di As legato a Fe)
- acqua di sorgente (< 2 µg/L)

Questa presenza molto elevata di arsenico nelle rocce non costituisce nessun pericolo per l'uomo, poiché, da come si nota nell'ultimo punto, l'acqua di sorgente (e quindi destinata al consumo) ha un contenuto di arsenico ben al di sotto della soglia svizzera e di quella dell'OMS.

5. Dearsenificazione

Qui di seguito sono elencati e descritti i processi di dearsenificazione.

(tratti da: <http://www.acqua-depurazione.it/Processi-depurazione/Dearsenificazione.php>,
<http://www.lenntech.com/hazardous-substances/arsenic.htm#ixzz0UStf2Vd>,
www.wikipedia.org e www.gruppozilio.com)

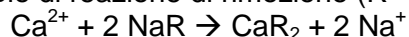
5.1 Coprecipitazione dell'arsenico con idrossido di ferro (floculazione)

Richiede acque con contenuti di ferro nettamente superiori ai contenuti di arsenico. Se i contenuti sono bassi è necessario aggiungere sali di ferro. L'arsenico deve essere ossidato da As(III) ad As(V), ad esempio tramite addizione di permanganato di potassio o tramite trattamento con ozono od ossigeno, prima che il contenuto di ferro dell'acqua precipiti come idrossido di ferro, cosicché possa co-precipitare assieme al ferro. Dovrà poi avvenire un'accurata filtrazione per la separazione dall'acqua dei fanghi rossi composti da precipitato di ferro e arsenico. Questo processo è il più utilizzato, ma necessita di impianti complessi, dovuti alle apparecchiature di controllo di immissione di sali di ferro e di ossigeno, consumo di ossigeno e torbidità dell'acqua uscente dall'impianto, con quindi notevoli costi di investimento e un continuo e accurato controllo. Inoltre anche la messa in discarica e i lavaggi dei filtri rappresentano un grande costo.

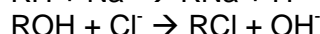
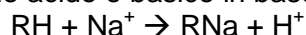
5.2 Scambio ionico

Per questa tecnica vengono utilizzate delle resine a scambio ionico, cioè delle sostanze granulari insolubili che hanno nella loro struttura molecolare dei radicali acidi o basici che possono essere scambiati. Gli ioni positivi o negativi fissati in questi radicali possono essere rimpiazzati da ioni con la stessa carica che si trovano in soluzioni a contatto con loro. Gli scambiatori ionici, appunto, possono essere cationici (positivi), anionici (negativi) o anfoteri (ma poco utilizzati perché è più efficiente utilizzare assieme quelli cationici e quelli anionici), e lo scambio che avviene è reversibile.

Esempio di reazione di rimozione (R = resina):



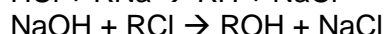
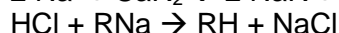
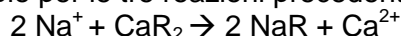
Una successiva reazione è quella dell'abbattimento della salinità (in questo caso viene utilizzato un radicale acido o basico in base allo ione o al sale disciolto nel solvente). Esempio per NaCl:



Esistono due categorie di resine, gel e macroporose, la cui differenza tra le due è che la prima ha una porosità limitata a distanze intermolecolari, e si dice che sia microporosa, mentre la seconda ha in addizione una porosità artificiale. La resina è detta monofunzionale se presenta un solo tipo di radicale, mentre è detta polifunzionale se ne presenta vari tipi.

Lo scambio ionico va avanti finché la resina non è completamente sostituita, e grazie alla reversibilità degli scambi quando la resina è satura può venir rigenerata nel reattivo adatto.

Esempio per le tre reazioni precedenti:



Questa tecnica incontra difficoltà se le acque da trattare hanno alti contenuti di sali disciolti e particolarmente alti contenuti di solfato, fluoro, nitrato e selenio. Anche in questo caso ha alti costi di investimento e la messa in discarica delle resine o la loro rigenerazione rappresenta un problema (ad esempio, nel caso dell'arsenico, è meglio metterlo in discarica legato alla resina).

Inoltre ha un basso rendimento nel caso in cui l'arsenico sia presente nell'acqua nella sua forma ridotta ad As(III), ed è per questa ragione che lo scambio ionico viene soprattutto utilizzato per rimpiazzare calcio (Ca^{2+}) e magnesio (Mg^{2+}) con sodio (Na^+).

5.3 Osmosi inversa (OR)

Si tratta di un processo per cui si forza il passaggio di molecole di solvente dalla soluzione più concentrata a quella meno concentrata. Non è un fenomeno spontaneo e si deve applicare una pressione maggiore della pressione osmotica. Tale processo rappresenta la più fine tecnica di filtrazione dell'acqua, che sfrutta la diversa affinità della specie con la membrana (permette infatti solamente il passaggio delle molecole idrofile). Viene utilizzata per la desalinizzazione, la rimozione di fosfati, calcio, metalli pesanti, pesticidi, materiali radioattivi, quasi tutte le molecole inquinanti. Vengono utilizzate delle membrane composte da sottili pellicole (TFM o TFC⁵) generalmente fatte in poliammide⁶ (permeabile ad H₂O e impermeabile alle impurità disciolte). Il principale problema dell'osmosi inversa è che è in grado di trattenere al 90% l'arsenico pentossido, ma lascia passare completamente l'arsenico triossido. Pure questo processo presenta alti costi di investimento e produce acqua totalmente demineralizzata (uso diretto come acqua per il consumo umano non consentito). Inoltre produce grandi quantità di acqua di scarico perché fortemente carica di arsenico ed ha alti costi di manutenzione (le membrane tendono allo scaling⁷, il che richiede un condizionamento dell'acqua da trattare).

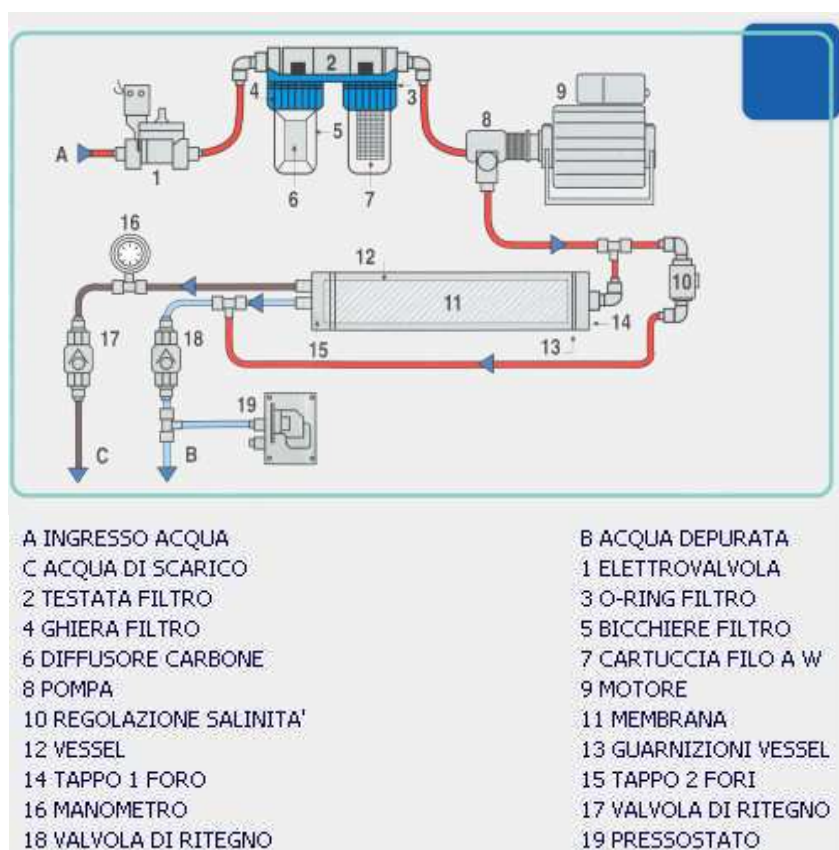


Figura 11: immagine tratta da <http://www.depural.it> che raffigura un impianto di depurazione dell'acqua a osmosi inversa.

5.4 Assorbimento di arsenico a ossido di alluminio

Si tratta in teoria di un processo molto semplice, ma purtroppo mostra un basso rendimento nell'estrarre As(III) e inoltre fosfati, solfati, cloruri e fluoruri possono ridurre nettamente la capacità di assorbimento dell'ossido di alluminio. Un altro problema che si presenta è il fatto che il legame tra arsenico e ossido di alluminio sia molto debole, e quindi produce una facile lisciviazione dell'arsenico nel caso di messa in discarica.

⁵ Thin Film Composite Membrane
⁶ Macromolecola caratterizzata dal gruppo ammidico CO-NH
⁷ "Sporcamento"

5.5 Estrazione con idrossido di ferro granulato

Come si è potuto notare, fino a questo punto tutte le tecniche di dearsenificazione necessitano che l'arsenico sia completamente ossidato, ossia As(V). Questo perché As(III) è elettricamente neutrale, mentre As(V) è portatore di una carica elettrica, e quindi ne facilita l'eliminazione. Per questa ragione è necessaria l'ossidazione dell'arsenico prima di procedere alla sua estrazione, che può essere fatta con ipoclorito (ClO^-), permanganato di potassio, acqua ossigenata od ozono. L'ultima tecnica elencata, invece, funziona sia per l'arsenico pentossido che per quello triossido.

Nel processo di estrazione con idrossido di ferro granulato, invece, sia As(III) che As(V) vengono assorbiti dall'idrossido di ferro granulato, che si trova in un filtro di speciale costruzione che viene attraversato dall'acqua da trattare. Il materiale filtrante mantiene anche per lunghi periodi di esercizio una buona porosità, data dal fatto che la granulometria è molto omogenea (tra 0.2 e 2.0 mm) ed ha un'alta microporosità, e quindi una buona capacità a trattenere l'arsenico. Il comportamento tipico di un impianto per la dearsenificazione con idrossido di ferro si può vedere nella figura sottostante.

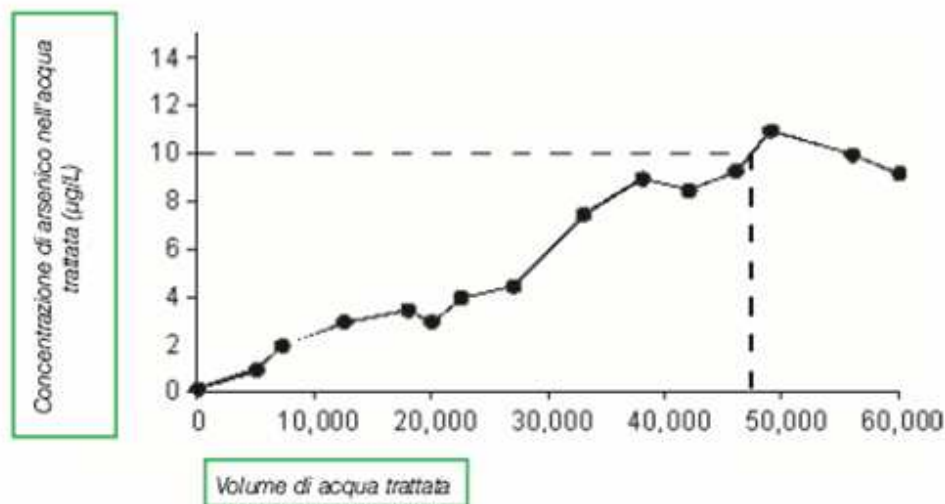


Figura 12: immagine tratta dal sito della Zilio Spa. Aumento del contenuto di As in funzione dei volumi di acqua trattata da un volume unitario di filtro. Il valore critico di 10 µg/L di As viene raggiunto dopo circa 48'000 volumi di acqua trattata.

Questa figura mostra che il contenuto di arsenico nell'acqua trattata aumenta lentamente man mano che la reazione si protrae, e quindi diventa prevedibile. Questo comportamento permette di evitare l'esaurimento improvviso della capacità di assorbimento tipico di molte altre sostanze filtranti. L'idrossido di ferro granulato con arsenico deve poi essere messo in discarica, e non si tratta di un'azione molto problematica perché l'arsenico si trova sotto forma di una forma minerale poco mobile. L'estrazione con idrossido di ferro granulato è un'ottima tecnica con bassi costi di investimento e di manutenzione, e pure con un alto grado di affidabilità. Per questa ragione ha sempre più importanza.

Esiste inoltre la tecnica di miscelazione, una tecnica che non estrae l'arsenico dalle acque, ma ne riduce la concentrazione grazie alla miscelazione di acque povere in arsenico con acque con un contenuto di arsenico oltre la soglia consentita, in modo tale da riportarne la quantità al di sotto delle norme internazionali. Questa tecnica può venire associata alle cinque descritte precedentemente, ad esempio di una data quantità d'acqua ne viene purificata un terzo e viene miscelata con la parte restante in modo tale che la concentrazione si riduca, questo per ridurre i costi di dearsenificazione.

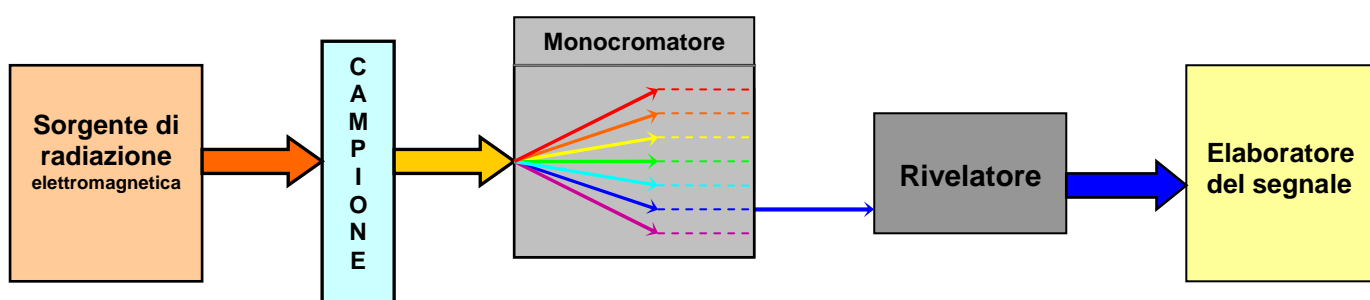
6. ICP – MS

Tratto da Kenneth A. RUBINSON, Judith F. RUBINSON, *Chimica analitica strumentale*, ed. Zanichelli

6.1 Introduzione all'analisi

Si tratta di una delle principali tecniche per l'analisi inorganica, altamente sensibile, in grado di determinare parecchie sostanze inorganiche presenti in acqua in concentrazioni anche minori di 1 ppb e combina due tecniche: ICP (sorgente al plasma accoppiato induttivamente) per produrre la ionizzazione e MS (spettrometria di massa) per separare e rivelare gli ioni prodotti.

L'ICP – MS funziona in maniera molto simile ad altre tecniche analitiche, e segue le principali fasi sottostanti:



6.1.1 Sorgente di radiazione elettromagnetica

Esistono varie lampade, tra cui le lampade a catodo cavo, e si tratta di quelle più utilizzate, anche se talvolta presentano problemi nell'analisi di metalli alcalini ed elementi molto volatili (tra cui anche l'arsenico) perché danno emissioni di bassa intensità. Queste lampade emettono nel campo spettrale caratteristico dell'atomo che si analizza. Sono costituite da un catodo (polo negativo) di forma cilindrica e costituito dall'elemento da analizzare a cui è applicata una forte differenza di potenziale elettrico rispetto ad un anodo metallico (polo positivo) posto nelle sue vicinanze. Il bulbo della lampada, in vetro con una finestra di quarzo, è riempito con argon o neon.

Quando viene applicata un'opportuna d.d.p. agli elettrodi, il gas di riempimento si ionizza parzialmente: gli ioni positivi, accelerati dal campo elettrico, urtano il catodo e provocano l'espulsione degli atomi superficiali, che da vaporizzati, possono essere eccitati (rappresentati da M^*) dagli urti con il gas di riempimento, ma che comunque tendono a tornare nel loro stato fondamentale (M^0) ed emettere quindi energia radiante.

Questa energia viene poi inviata al comparto di atomizzazione dove sono presenti gli atomi del campione da analizzare.

Altre lampade utilizzate sono quelle a scarica elettrodica di gas e a scarica di radiofrequenza.

6.1.2 Campione

Come prima cosa, prima di venir analizzato, il campione deve essere sottoposto manualmente alle procedure di stabilizzazione che verranno spiegate successivamente. Successivamente, quando il campione si trova già nel macchinario, viene sottoposto al processo di atomizzazione, di cui ne esistono vari sistemi (mediante fiamma, fornetto di grafite e vapori freddi), ma che in generale hanno i medesimi compiti:

- essiccazione del campione
- combustione delle sostanze organiche eventualmente presenti e che potrebbero compromettere una corretta analisi
- atomizzazione

► Atomizzazione mediante fiamma

Il campione viene aspirato tramite una miscela di gas, che viene poi nebulizzata e mandata alla testa del bruciatore per essere atomizzata. In base al tipo di elemento da analizzare si userà una ben determinata miscela di gas.

► Atomizzazione mediante fornello di grafite

Viene utilizzato un riscaldamento elettrico, e questo permette di abbassare la quantità di campione necessario all'analisi e di aumentare in maniera molto notevole la sensibilità analitica. Il campione viene posto in una camera fatta di grafite, nella quale fluisce un gas inerte che rende l'atmosfera completamente non ossidante (ad esempio H_2). Successivamente viene innalzata elettronicamente la temperatura per eliminare eventuali sostanze organiche e per atomizzare il campione.

► Atomizzazione mediante vapori freddi

Sfrutta la reazione tra $NaBH_4$ e il campione disciolto in un solvente dalla quale si sviluppano idruri volatili dei metalli presenti in soluzione, poi trasportati in una cella chiusa dove vengono attraversati dalla radiazione elettromagnetica.

6.1.3 Monocromatore

Rende la radiazione elettromagnetica il più possibile monocromatica, sfruttando i fenomeni di diffrazione della luce. Grazie a una serie di dati impostati dall'operatore, tramite una serie di specchi e lenti mobili il monocromatore può isolare una sola componente cromatica. Questo sistema permette l'aumento dell'accuratezza della lettura, in quanto le altre frequenze non mascherano la frequenza del segnale.

6.1.4 Rilevatore

Trasforma l'energia radiante in un segnale elettrico.

► Fototubi

Il catodo (polo negativo) è ricoperto da materiale fotosensibile, che emette elettroni quando viene colpito da radiazioni elettromagnetiche. Gli elettroni emessi vengono catturati dall'anodo (polo positivo) e nel circuito fluisce una corrente elettrica la cui intensità è direttamente proporzionale all'intensità della radiazione che l'ha prodotta.

Questo tipo di rivelatore viene usato raramente e nei casi dove l'intensità della radiazione è molto forte o quando non è richiesta una particolare accuratezza analitica; solitamente vengono usati i fotomoltiplicatori perché sono più sensibili.

► Fotomoltiplicatori

Si tratta di un rivelatore che, prima di convertire il segnale, lo amplifica, in modo che all'elaboratore possa giungere un segnale rivelabile. Gli elettroni emessi dal catodo ricoperto da materiale fotosensibile vengono accelerati da un campo elettrico e quindi acquistano energia. Se colpiscono un'altra superficie elettronicamente attiva (dinodo) liberano un numero più grande di elettroni. Questi, a loro volta, colpiscono i dinodi successivi e il segnale si amplifica, creando una produzione a cascata di elettroni, che verranno poi catturati dall'anodo.

6.1.5 Sistema di elaborazione del segnale

Interpreta, calcola e salva i dati che giungono dal rilevatore (si tratta semplicemente di un PC). Solitamente l'elaboratore effettua per ogni campione tre misurazioni a intervalli di 5 secondi.

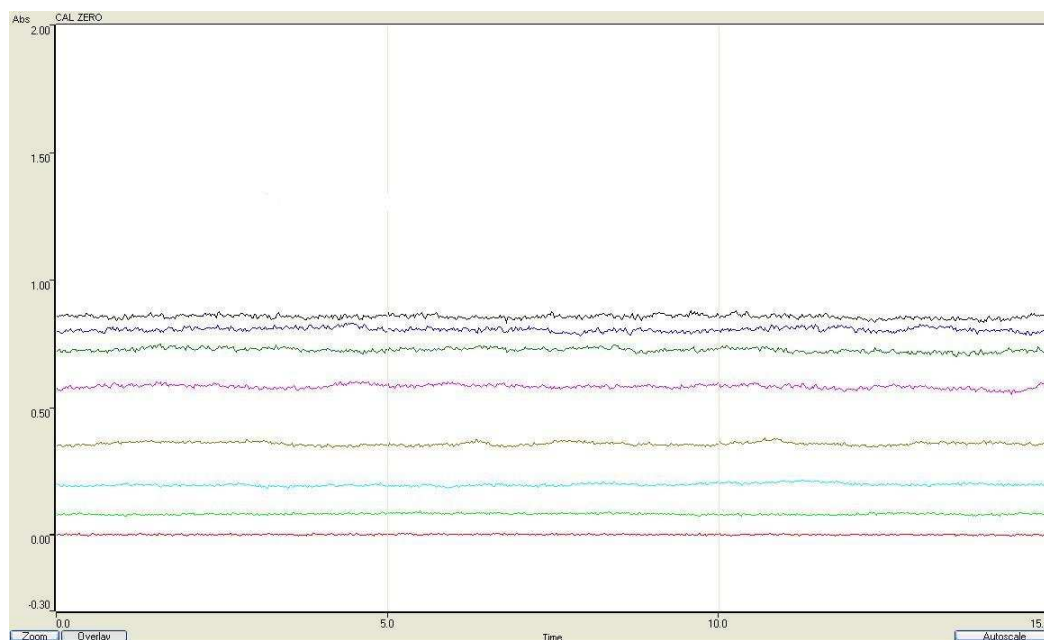


Figura 13: immagine della calibrazione dell'arsenico effettuata al Laboratorio cantonale.

6.2 ICP

Il plasma è un gas ionizzato, e i plasmi ad alta temperatura agiscono come atomizzatori con prestazioni fuori del comune. Il tipo più utilizzato per l'emissione atomica è la torcia al plasma ad accoppiamento induttivo (appunto ICP). L'ICP è un plasma continuo nel tempo indotto in un flusso di argon. Tale gas viene mantenuto allo stato ionizzato fornendo energia attraverso un campo elettromagnetico a radiofrequenza. Gli elettroni sono accelerati dal campo e colpiscono gli atomi circostanti, provocando un riscaldamento generalizzato (da 4'000 a 8'000 K) e una successiva ionizzazione che sostiene il plasma stesso.

L'ICP può servire per campioni in soluzione o gassosi.

6.3 MS

Serie di tecniche utilizzate per misurare masse di ioni e relative abbondanze in fase gas. Quando si utilizza uno spettrometro di massa come rilevatore gascromatografico, nella maggior parte degli strumenti è possibile scegliere in che modo acquisire i dati: esecuzione della scansione di un intervallo di masse molecolari oppure monitoraggio di una singola massa durante l'eluizione.

7. ASS – Tecnica ad idruri

7.1 Introduzione

Questo capitolo descrive una metodica per spettrometria di assorbimento atomico a fiamma aria-acetilene abbinata alla tecnica ad idruri per la determinazione di arsenico presente in forma inorganica nell'acqua.

Sostanza	Sigla	Matrice	Intervalli di lavoro	Limiti di determinazione (LOQ)
Arsenico	As	Acqua	LOQ – 0.100 mg/L	0.001 mg/L

7.2 Principio

Riduzione di tutto l'As(V) ad As(III) con ioduro di potassio all'1% in ambiente acido (HCl 1M). Generazione in continuo di arsina AsH₃ con sodio boridruro in ambiente acido (HCl 7M). Questo idruro molto volatile viene trasportato tramite una corrente di azoto all'atomizzatore costituito da un'apposita cella d'assorbimento in quarzo opportunamente riscaldata da una fiamma aria-acetilene oppure riscaldata elettrotermicamente.

Qui la determinazione avviene a 193.7 nm o eventualmente a 189.0 nm e 197.2 nm.

La quantificazione di arsenico avviene per comparazione con curve di calibrazione esterna eseguite con opportune soluzioni standard.

7.3 Disturbi

7.3.1 Mancata riduzione dell'arsenico pentossido in arsenico triossido con conseguente riduzione della sensibilità analitica fino al 20-30%

7.3.2 Incostante funzionamento del sistema a flusso continuo VGA dovuto a:

7.3.2.1 usura di uno o più tubi del kit

7.3.2.2 mancata lubrificazione dei rulli costituenti la pompa (rollers)

7.3.3 Insufficiente apporto di azoto al separatore gas/liquido

7.3.4 Usura della cella d'assorbimento in quarzo (devetrificazione)

7.4 Materiale

7.4.1 Matracci tarati in vetro da 50, 100, 200, 500 e 1'000 mL

7.4.2 Pipette tarate in vetro da 2.5, 5, 15 e 20 mL

7.4.3 Pipette a pistone con volume regolabile Gilson P1000 e P5000

7.4.4 Dispensettes Variabel 1.0 – 0.5 mL

7.4.5 Flacons in polietilene PEBD

7.4.6 Flacons in polipropilene (PP) da 1'000 mL

7.4.7 Bilance analitiche e di precisione

7.4.8 Bagno ad acqua termostato

7.5 Reagenti

- 7.5.1 **H₂O ultrapura** (max 0.055 µS/cm e rispettivamente min 18 MΩ.cm)
- 7.5.2 **NaBH₄**: sodio boro idruro purum p. a. Fulka
- 7.5.3 **NaOH . H₂O**: idrossido di sodio suprapur Merck
- 7.5.4 **KI**: ioduro di potassio suprapur Merck
- 7.5.5 **KI 20% m/v**: pesare 20 g di KI suprapur Merck in un matraccio da 100 mL, sciogliere e poi portare a volume con acqua ultrapura
- 7.5.6 **HCl concentrato**: 34% superpuro Carlo Erba o 30% suprapur Merck
- 7.5.7 **HCl 7 M**: versare 321.0 mL (HCl 34%) oppure 370.0 mL (HCl 30%) in un matraccio tarato in vetro da 500 mL contenente circa 100 mL di acqua ultrapura; dopo aver fatto raffreddare la soluzione a temperatura ambiente, portare a volume con altra acqua ultrapura
- 7.5.8 **Arsenico standard da 1'000 mg/L**: in 3.5% HNO₃ per ICP Carlo Erba
- 7.5.9 **Arsenico (V) standard**: Merck Titrisol, 1.000 ± 0.002 g As (As₂O₅ in H₂O)
- 7.5.10 **NaBH₄ 0.6% m/v; NaOH 0.5% m/v**: pesare 3.0 g di NaBH₄ e 3.62 g di NaOH . H₂O in un matraccio tarato in vetro da 500 mL, sciogliere e portare a volume con acqua ultrapura (attenzione: prima dell'uso immergere il matraccio per 5 minuti in un bagno ad ultrasuono a temperatura ambiente)
- 7.5.11 **HNO₃ concentrato**: 65% superpuro Carlo Erba

7.6 Standard di calibrazione

7.6.1 Soluzione di arsenico da 100 mg/L

Pipettare 10 mL di arsenico standard da 1'000 mg/L (7.5.8) in un matraccio tarato da 100 mL. Portare a volume con acqua ultrapura.

Soluzione di arsenico da 10 mg/L

Pipettare 10 mL di soluzione di arsenico da 100 mg/L (7.6.1) in un matraccio tarato da 100 mL. Portare a volume con acqua ultrapura.

7.6.2 Soluzione di arsenico da 1 mg/L acidificata

Pipettare 10 mL di soluzione di arsenico da 10 mg/L (7.6.2) in un matraccio tarato da 100 mL. Acidificare aggiungendo 1.0 mL di HCl concentrato (7.5.6). Portare a volume con acqua ultrapura.

7.6.3 Soluzione di arsenico da 100 µg/L acidificata

Pipettare 10 mL di soluzione di arsenico da 1 mg/L (7.6.3) in un matraccio tarato da 100 mL. Acidificare aggiungendo 0.9 mL di HCl concentrato (7.5.6). Portare a volume con acqua ultrapura.

7.6.4 Soluzione di arsenico da 10 µg/L acidificata

Pipettare 10 mL di soluzione di arsenico da 100 µg/L (7.6.4) in un matraccio tarato da 100 mL. Acidificare aggiungendo 0.9 mL di HCl concentrato (7.5.6). Portare a volume con acqua ultrapura.

7.6.5 Bianco e standard misti As di calibrazione

In 7 matracci tarati da 200 mL numerati da 1 a 6 più uno denominato BIANCO CAL. pipettare i volumi riportati nella tabella seguente delle soluzioni corrispondenti. Ad ognuno dei matracci aggiungere in seguito 20 mL di HCl concentrato (5.6) e 10 mL di soluzione di KI 20% (5.5). Portare infine a volume con acqua ultrapura. Scaldare i matracci in un bagno termostato a 70°C per 10 minuti e successivamente lasciarli raffreddare a temperatura ambiente per circa 60 minuti.

Nota dalla pratica: dopo l'aggiunta di KI le soluzioni passano da color trasparente a color giallino trasparente, mentre dopo il bagno termostato diventano di color giallo scuro-arancio trasparente.

Standard §	Conc. As	Soluzione standard (6.5)	Soluzione standard (6.4)	Soluzione standard (6.3)	HCL conc. (5.6)	KI 20% (5.5)	Volume finale con H ₂ O (5.1)
	µg/L	mL	mL	mL	mL	mL	mL
					*		
Bianco cal.	0.0	-.-			20	10	200
Standard 1	1.0	20			20	10	200
Standard 2	2.5		5		20	10	200
Standard 3	5.0		10		20	10	200
Standard 4	10.0		20		20	10	200
Standard 5	15.0			3	20	10	200
Standard 6	20.0			4	20	10	200
Standard 7	25.0			5	20	10	200

* Prima di pipettare l'acido (5.6) aggiungere nel matraccio circa 150 mL di H₂O (5.1)



Figura 14: fotografia delle soluzioni standard e dei campioni scattata dopo i 10 minuti di permanenza a bagnomaria; si può notare che il volume delle soluzioni è aumentato confrontando il livello della soluzione con la linea che indica i 200 mL del matraccio.

7.7 Procedimento

7.7.1 Prelievo e stabilizzazione

Prelevare e stabilizzare i campioni di acqua potabile, acqua di falda, acqua superficiale limpida in flaconi in polipropilene (PP) da 1'000 mL secondo le modalità previste dalla SOB LAB relative al prelievo dei campioni di acqua per la determinazione di metalli e metalloidi.

NB

La stabilizzazione dei campioni (8.2), PBLK (9.3) e standard di controllo (9.4/9.5) può venir eseguita con HCl concentrato (6.6) oppure anche con HNO₃ 65% (6.12). L'impiego dell'acido nitrico si rende necessario in particolare quando sul campione in esame vanno determinati anche altri elementi oltre all'arsenico.

7.7.2 Campioni

Pipettare 25* mL di acqua in esame in un matraccio tarato in vetro da 50mL e aggiungere di seguito 5 mL di HCl concentrato (6.6) e 2.5 mL KI 20% (6.5).

Portare a volume con acqua ultrapura (6.1).

Scaldare il matraccio a un bagnomaria a 70°C per 10 minuti.

Lasciar raffreddare a temperatura ambiente per 60 minuti.

***NB**

Adattare il volume di campione al livello di arsenico atteso!

Di regola pipettare un volume inferiore (10 mL) per tenori di As > 20 µg/L.

7.7.3 Bianco di preparazione reagenti/materiale – PBLK

Riempire un flacone in polipropilene (PP) da 1'000 mL con acqua ultrapura.

Pesare un flacone in polietilene da 250 mL, 250.0 ± 0.1 g dell'acqua precedente.

Acidificarla aggiungendo 2.5 mL di HCl concentrato (6.6).

Il PBLK è così stabilizzato come i campioni.

Pipettare poi 25 mL di PBLK in un matraccio tarato in vetro da 50 mL e aggiungere di seguito 5 mL di HCl concentrato (6.6) e 2.5 mL di KI 20% (6.5).

Portare a volume con acqua utrapura.

Scaldare il matraccio a bagnomaria a 70°C per 10 mi nuti.

Lasciare raffreddare a temperatura ambiente per 60 minuti.

7.7.4 Campione di Controllo interno 1 di arsenico: ST 10 µg/L As^V

Preparare secondo le modalità d'uso in un matraccio tarato da 1'000 mL una soluzione di arsenico pentossido da 1'000 mg/L in acqua utilizzando lo standard (6.9).

Diluire in modo da ottenere una soluzione da 1 mg/L di As in acqua (6.1).

Pipettare 5 mL di soluzione in un matraccio tarato da 500 mL.

Portare a volume con acqua ultrapura.

Pesare in un flacone in polietilene da 250 mL, 250.0 ± 1 g.

Acidificare aggiungendo 2.5 mL di HCl concentrato (6.6) o HNO₃ 65% (6.12) e chiudere.

Il controllo interno 1 è così stabilizzato come i campioni.

In un matraccio in vetro da 50 mL pipettare 25 mL di soluzione di controllo interno 1, poi aggiungere di seguito 5 mL di HCl concentrato (6.6) e 2.5 mL di KI 20% (6.5).

Portare a volume con acqua ultrapura.

Scaldare il matraccio in un bagnomaria a 70°C per 10 minuti.

Lasciare raffreddare a temperatura ambiente per 60 minuti.

7.7.5 Campione di Controllo interno 2 di arsenico: ST 50 µg/L As^V

Pipettare 10* mL della soluzione da 1 mg/L di arsenico pentossido in un matraccio tarato da 500 mL e portare a volume con acqua ultrapura.

Pesarne in un flacone in polietilene da 250 mL, 250.0 ± 1 g.

Acidificare aggiungendo 2.5 mL di HCl concentrato (5.6) o HNO₃ 65% (5.12) e chiudere.

Il controllo interno 2 è così stabilizzato come i campioni.

In un matraccio in vetro da 50 mL pipettare 25 mL di soluzione di controllo interno 2, poi aggiungere di seguito 5 mL di HCl concentrato (5.6) e 2.5 mL di KI 20% (5.5).

Portare a volume con acqua ultrapura.

Scaldare il matraccio in un bagnomaria a 70°C per 10 minuti.

Lasciare raffreddare a temperatura ambiente per 60 minuti.

*NB

Adattare il volume di campione al livello di arsenico atteso. Di regola pipettare un volume inferiore (20-15-10 mL) per tenori di As > 20 µg/L.

7.7.6 Determinazione

6.7.6.1 Controllo di qualità (CQ)

Ad ogni serie di analisi vanno eseguiti opportuni controlli di qualità (CQ) con:

- Bianco reagenti/materia – PBLK
- Soluzioni di Controllo interno 1 e 2 – controlli interni (SPIKE As^V)
- Materiali di riferimento CRM – controlli esterni (QCS)

I dati relativi a PBLK e controlli interni (SPIKE As^V) vanno documentati nel giornale di laboratorio o allegati ai dati grezzi.

La valutazione dei risultati avviene in base ai parametri di selettività, precisione e accuratezza riassunti nella seguente tabella.

CQ	Requisiti	Esito		Misure
PBLK	As < LOQ	+	-	Ricerca cause contaminazione
SPIKE As ^V	Rispetto Limiti CC	+	-	Risoluzione problema
CRM (QCS)	Rispetto Limit CC	+	-	Risoluzione problema

I risultati delle serie di analisi sono utilizzabili solo se vengono soddisfatti i requisiti elencati in tabella. In caso di uno o più esiti negativi (-), vanno ricercate le cause e risolti i problemi.

7.8 Emissione dei risultati

I risultati per campioni, PBLK, soluzioni di controllo interno 1 e 2, materiali di riferimento, ottenuti e letti in µg/L vanno elaborati, tenendo conto dei diversi fattori di diluizione in µg/L o mg/L nei campioni di acqua analizzati.

A [µg/L] = concentrazione nella soluzione sottoposta ad AAS

B [g o mL] = pesata o volume di campione per la preparazione in 7.2

C [g o mL] = volume finale ottenuto in 7.2

D = eventuali ulteriori fattori di diluizione del campione eseguiti prima della preparazione in 7.2

E = fattore di diluizione dovuto alla stabilizzazione in 7.1

$$\text{As } [\mu\text{g/L}] = \text{A} \cdot \text{C} / \text{B} \cdot \text{D} \cdot \text{E}$$

Espressione dei risultati in µg/L oppure in mg/L con tre decimali.

7.9 Validazione

7.9.1 Campo di applicazione

7.9.1.1 Principio attivo

Arsenico in forma inorganica.

7.9.1.2 Matrice

Acqua potabile, acque di falda, acque superficiali limpide.

7.9.2 Parametri di validazione

Si tratta di parametri di validazioni che valgono per il sistema di riscaldamento elettrotermico nella cella di quarzo.

7.9.2.1 Funzioni di calibrazione

Curve di calibrazione con standard esterno su 3-6 livelli di concentrazione (0-25 µg/L). Andamento (fit) tipico da poco a non lineare (fit in uso "quadratico" o "new rational")

Elemento	Livello di concentrazione µg/L	AAS-VGA	Andamento (fit)	R ²	Pendenza m	Intercetta asse-y b
As	6; 0-25	193.7 nm	N. rational, L		.-.	.-.
	c. nominale	Abs	Abs			
	µg/L	Media	CV%	Osservazioni		
Bianco cal.	0	0.0028	13.3	Abs e CV% tipici per misure di As con VGA a 193.7 nm		
Standard 1	1.0	0.0663	1.0			
Standard 2	2.5	0.1641	1.5			
Standard 3	5.0	0.3098	1.2			
Standard 4	10.0	0.5339	2.2			
Standard 5	20.0	0.6748	0.8			
Standard 6	25.0	0.7631	0.9			

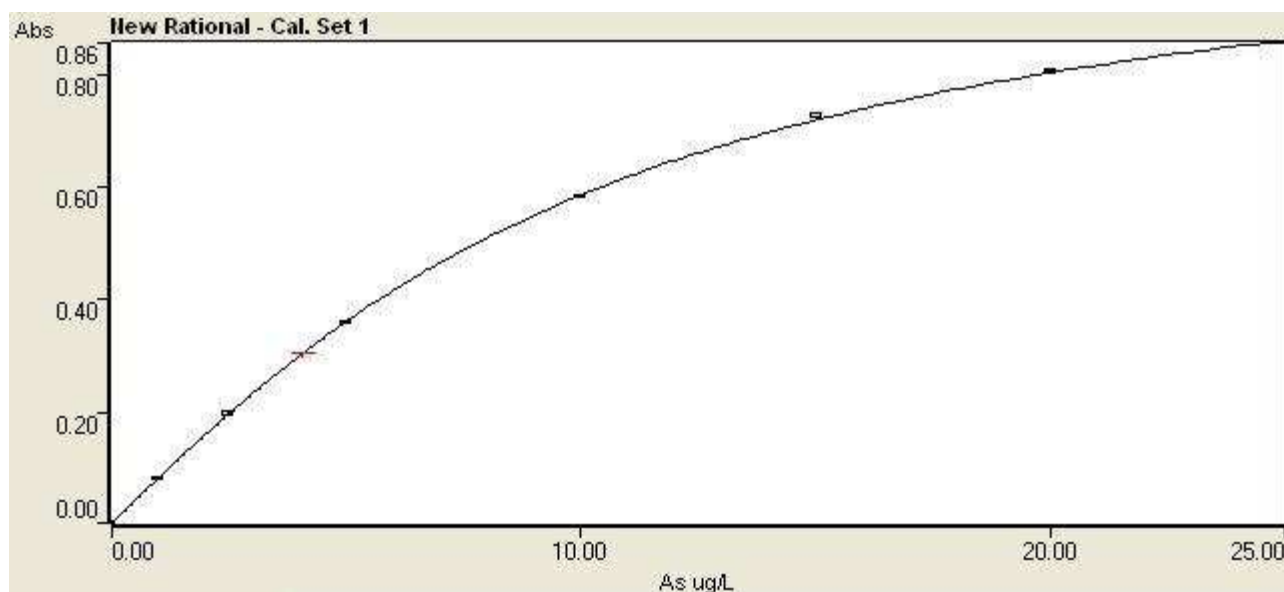


Figura 13: immagine della curva di calibrazione ottenuta durante la mia permanenza al Laboratorio cantonale.

7.9.2.2 Intervallo di lavoro – Limite superiore

Standard di calibrazione al livello di concentrazione As = 20 - 25 µg/L.

Acque che denotano tenori di As maggiori di 20 µg/L vanno opportunamente diluiti.

7.9.2.3 Intervallo di lavoro – Limite inferiore

Coincide con il limite di determinazione (LOQ), stimato con (S/N=6).

8. Le mie analisi

Durante la mia permanenza al Laboratorio cantonale ho avuto l'occasione di raccogliere il materiale del capitolo precedente e di analizzare alcuni campioni d'acqua prelevati a casa mia e a due sorgenti, Cusorina 3 e Remo. I risultati si trovano nella prima tabella sottostante, mentre in quella successiva sono inseriti i dati della media cantonale.

MATRICE IN ANALISI/NOME TABELLA:Acqua/AsStage20090807

APPARECCHIO + METODO: ICP SA114 + SOPLAB082

APPARECCHIO + METODO: AAS SA443+ SOPLAB075 + SOPLAB074 + SOPLAB073

Worksheet ICP:

Worksheet AAS: AsStage20090807

Data analisi: 07.08.2009

Campione no.	Cert.value As ug/l	lettura As ug/L	ProLabQ As ug/L
BIANCO CAL		0.2	0.20
TM 26.3	7.9 +/- 1.5	3.76	7.52
BIANCO CAL		0.08	0.08
Utenza Gygax Piazzogna		0.71	1.43
Cusorina 3		2.67	5.39
Sorgente Remo		4.09	8.26
TMDA 54.4 10 ml As	43.6 +/- 7.3	8.22	41.1

Comune	As µg/L	Data dell'ultima analisi
Piazzogna utenza scuole	<0.5	11.03.1997
Cusorina 3	6	18.12.2003
Sorgente Remo	12	05.05.1997

La differenza dei risultati dipende da vari fattori:

- l'estate del 2009 è stata caratterizzata da parecchi giorni di pioggia, che hanno diluito l'arsenico a livello delle fonti;
- le analisi del Laboratorio cantonale erano state effettuate molti anni prima delle analisi dell'estate 2009, e sicuramente la componente mineraria delle acque è cambiata;
- avendo io collaborato nella preparazione dei campioni per le analisi è possibile che abbia effettuato errori nel procedimento.

Nonostante ciò ho ottenuto dei risultati più che soddisfacenti!

9. Conclusioni

Questo lavoro di maturità mi ha permesso di conoscere meglio l'arsenico, inizialmente poco noto anche a me, e di prendere coscienza di una delle tante problematiche di cui la popolazione ticinese, o più in generale la popolazione svizzera, non è molto informata. Mi ha soprattutto colpita il fatto che la presenza dell'arsenico è stata individuata nel 1996 in Ticino, mentre in Italia, a pochi passi dal confine, è stata individuata anni dopo, nonostante il massiccio roccioso del Malcantone sia lo stesso della Val Veddasca e quindi, per conseguenza, le autorità italiane avrebbero dovuto subito analizzare a loro volta le acque sorgive della valle; questo fatto evidenzia, a mio avviso, la mancanza di informazione o perlomeno la sottovalutazione dell'arsenico e dei danni che causa. Per quanto riguarda la mia formazione, ho avuto la possibilità di approfondire le mie conoscenze in diversi campi della chimica, specialmente in quello pratico grazie alla permanenza al Laboratorio cantonale, dove ho potuto vivere di persona la quotidianità di un chimico.

10. Ringraziamenti

In primo luogo devo ringraziare il Laboratorio cantonale per la sua disponibilità, in particolare De Rossa e Jermini, che mi hanno fornito parecchio materiale utile alla mia ricerca, tra cui le analisi delle acque di tutto il Ticino e la dispensa che mi ha permesso di stendere tutto il capitolo 7 (nome del documento: SOP-LAB073 As-Sb acque ver 4.0) e soprattutto mi hanno dato la possibilità di analizzare dei campioni che avevo prelevato appositamente. A tal proposito devo anche ringraziare Moretti dell'Azienda Acqua Potabile di Locarno, per avermi accompagnata un'intera giornata in montagna al fine di prelevare direttamente alla fonte le acque di Remo e Cusorina 3. Ringrazio anche i professori Brenn e Zenoni, i quali mi hanno sostenuta nel procedere del lavoro. Un ultimo particolare ringraziamento va anche a chi apprezzerà questa ricerca!