



STUDIO DI NANOPARTICELLE IN ALCUNI FIUMI DEL NORD-EST ITALIA TRAMITE SP-ICP-MS

Study of nanoparticles in a few rivers in north east Italy using
SP-ICP-MS

Laureando: Marco Grifi

Relatore: Anna Annibaldi

Corso: Scienze ambientali e Protezione civile

Dipartimento: DISVA

Anno Accademico: 2020-2021



RIASSUNTO

Negli ultimi anni l'uso di nanoparticelle (NP) in settori industriali e commerciali è aumentato, comportando un rischio per la salute e l'ecosistema in quanto danni e conseguenze spesso non sono ancora note. In questo studio condotto nel 2018 dall'ARPA-FVG sono stati prelevati da alcuni fiumi del Nord-est Italia campioni di acque superficiali, successivamente trattati e analizzati con SP-ICP-MS. Il fine dello studio è valutare la concentrazione di nanoparticelle di ZnO, CeO₂, TiO₂, Ag presenti e l'efficienza della SP-ICP-MS come tecnica strumentale.



INTRODUZIONE

La SP-ICP-MS è una tecnica utilizzata per un rapido screening ambientale. I risultati ottenuti dovranno poi essere conformi alla normativa ISO/TS 19590: 2017. La tesi sarà strutturata in cinque capitoli:

- 1-Le nanoparticelle**
- 2-Le tecniche strumentali**
- 3-La SP-ICP-MS**
- 4-Pretrattamento e analisi**
- 5-Risultati**



1-LE NANOPARTICELLE

Con il termine nanoparticella si identificano particelle formate da aggregati atomici o molecolari con diametro compreso fra 1 e 100 nm.

Sono usate per produrre alimentari, pesticidi, farmaci, prodotti per la cura personale. Per conoscere il loro destino nell'ambiente è necessario studiarne sei caratteristiche principali quali **grandezza, forma, carica superficiale, porosità, composizione e struttura.**

Rilevarle e quantificarle rimane difficile in quanto presenti in **concentrazioni molto basse** e con interferenze.



2-LE TECNICHE STRUMENTALI

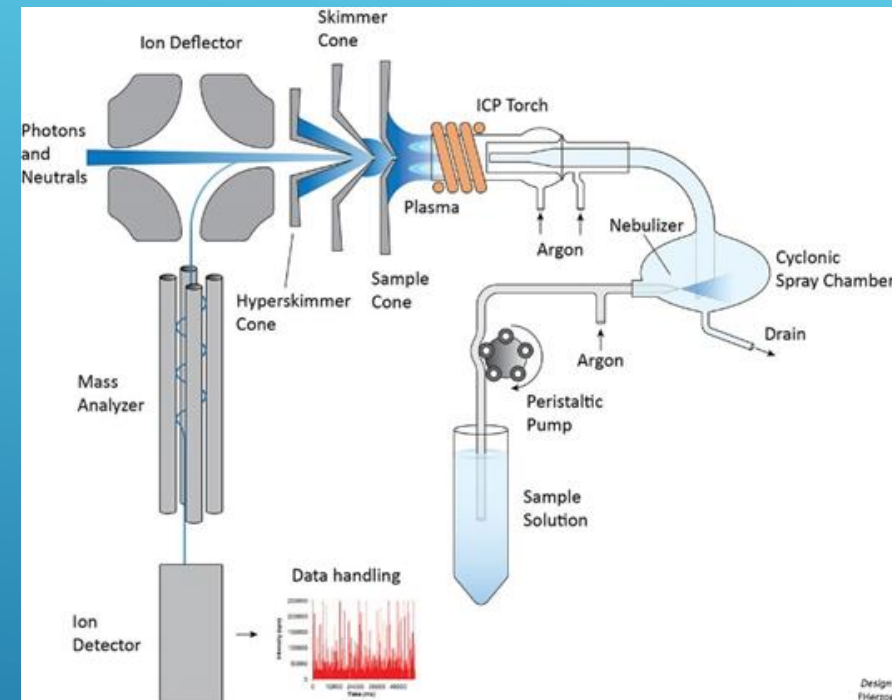
- Cromatografia idrodinamica (HDC)
- Frazionamento del flusso di campo combinato ad una ICP-MS (FFF-ICP-MS)
- Tracciamento delle nanoparticelle (NTA)
- Analizzatori di mobilità differenziale (DMA)
- **Spettrometria di massa a plasma accoppiata a singola particella (SP-ICP-MS)**
- Microscopio elettronico a scansione (SEM)
- Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)



3-La SP-ICP-MS

- Per rapido screening ambientale
- Affinità ad elementi in tracce
- Range di concentrazione molto basso
- Rileva massa di singole particelle e la concentrazione totale del numero di particelle
- Parametri: tempo di permanenza, tempo di assestamento, efficienza di trasporto

L'assunzione principale è che ogni pulsazione rappresenta un singolo evento particellare, dipendente da un basso tempo di permanenza, flusso costante e sufficiente bassa concentrazione di particelle.



4-PRETRATTAMENTO E ANALISI

- Sito di campionamento: dieci fiumi del FVG
- Anno: 2018
- Prelievo di campioni d'acqua da tre tipologie di fiume: affetto da attività industriali, esposto ad inquinamento urbano, in contesto estuario
- Stoccaggio
- Valutazione contenuto di metalli totali (Ag, Zn, Ti, Ce)
- Estratti portati a volume e analisi allo SP-ICP-MS
- Un campione di acqua di fiume viene diviso in due aliquote. La prima va analizzata allo spettrometro e la seconda viene prima filtrata e sonicata
- Preparazione di STD di Au ionico
- Retta di taratura





5-RISULTATI

Range di concentrazioni ottenute dall'analisi ($\mu\text{g/L}$)

$$3.7 < \text{Ti} < 11.2$$

$$0.2 < \text{Ce} < 0.4$$

$$0.12 < \text{Zn} < 7.9$$

$$0.64 < \text{Ag} < 0.80$$

% di recupero per i fiumi A e B di NP di TiO_2 e CeO_2
(parts/mL)

Fiume A TiO_2 78.1%

CeO_2 97%

Fiume B TiO_2 61.8%

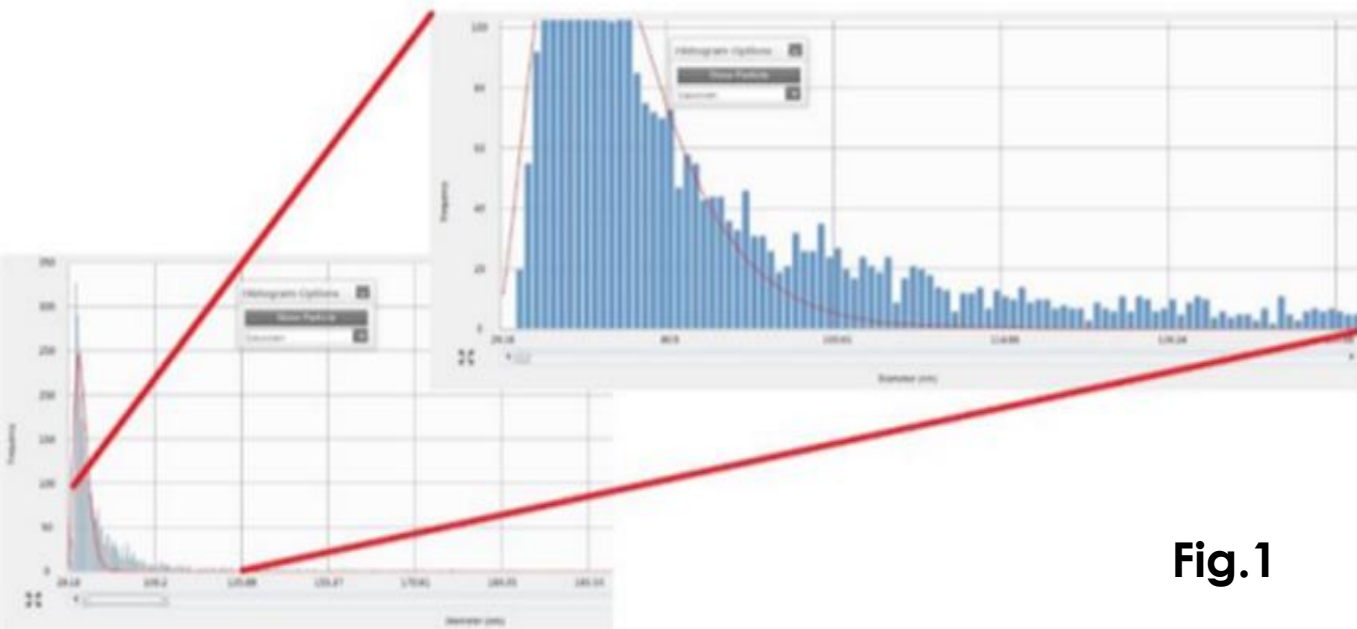


Fig.1

Differenza tra un campione filtrato (Fig.1) e non (Fig.2) nel fiume C per il caso di NP di TiO_2

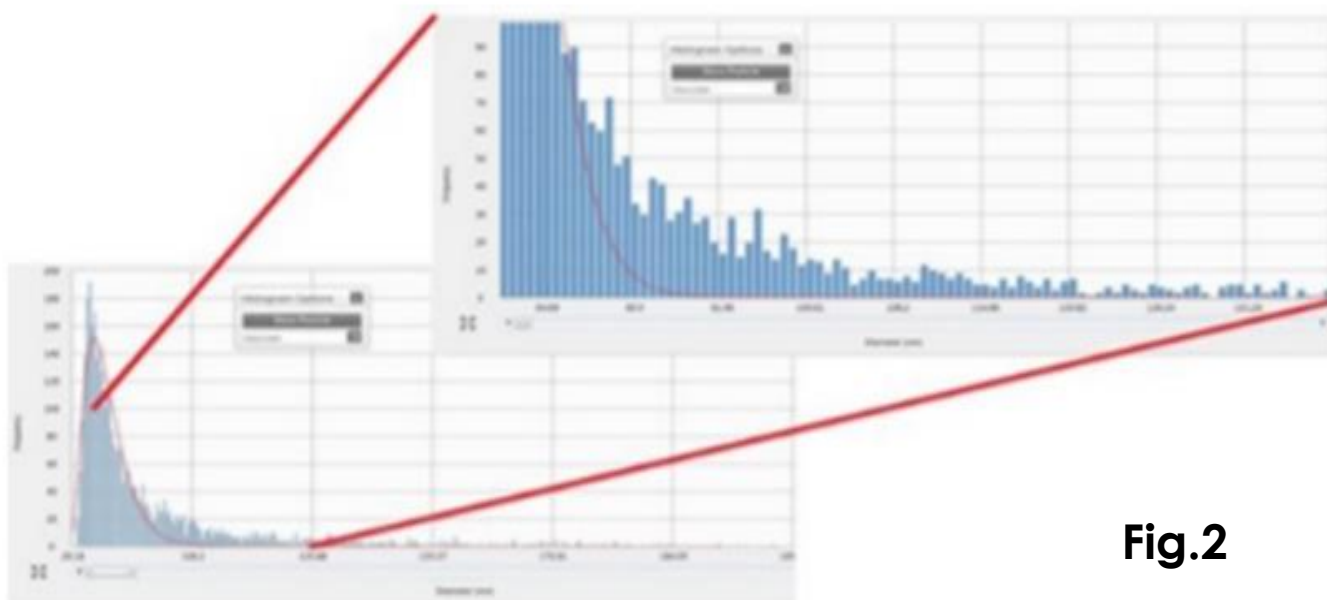


Fig.2

CONCLUSIONI

La SP-ICP-MS è una buona e veloce tecnica per identificare e caratterizzare NP in acque superficiali per via di un'alta sensibilità a basse concentrazioni ($\mu\text{g/L}$ o ng/L). La filtrazione abbassa il limite di rilevamento perché toglie gli ioni disciolti e abbassa il segnale di background con buon recupero di NP. Infine rimuove interferenti di matrice che possono causare falsi positivi. In futuro questo studio potrà essere integrato da analisi al SEM o al TEM e sviluppi futuri porteranno attenzione nella bioaccumulazione e negli effetti biologici delle NP per la valutazione dei rischi.





RIASSUMENDO...

Nella produzione industriale e commerciale oggi l'uso di nanoparticelle è aumentato, comportando rischi per la salute e l'ambiente non ancora del tutto noti. Le NP si trovano nelle acque superficiali perciò occorre studiarle con le tecniche strumentali presenti in campo.

Diverse metodologie per screening ambientali sono disponibili ma la SP-ICP-MS è la più rapida ed efficiente in quanto lavora a bassi range di concentrazione e ha un'alta sensibilità. L'analisi condotta nel 2018 dall'ARPA-FVG su 10 fiumi di 3 tipologie d'insediamento ha riportato un range di valori delle NP conformi alla normativa ISO/TS 19590: 2017.

La % recupero di analiti è stata buona e la differenza tra un campione filtrato e non è stata dimostrata. In futuro questo studio andrà integrato con altri studi che prevedono diverse tecniche d'analisi, il tutto per migliorare la valutazione del rischio ambientale.