

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXXV - ANNO 1978

I N D I C E

<p>CRIBARI E., FONTANA V., SCARTONI V., MORELLI I., MARSILI A. - Composti eterociclici azotati. Nota 8. Sintesi e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati <i>Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones</i></p>	Pag. 1
<p>LANDINI W., MENESINI E., SALVATORINI G. - Studi sulle Ittiofaune messiniane. I. Revisione delle collezioni « Capellini » e « De Bosniaski ». Studio di una nuova ittiofauna del « Tripoli » del Gabbro. (Nota preliminare) <i>Studies on the Messinian Ichthyofaunas. I.</i></p>	» 11
<p>GIACOMELLI G. P., SABA A., LARDICCI L. - Coupling of optically active organoboranes: alkanes containing two chiral centres <i>Boro alchili otticamente attivi: sintesi di alcani con due centri chirali</i></p>	» 39
<p>SIMONETTA A., DELLE CAVE L. - Notes on new and strange Burgess Shale fossils (Middle Cambrian of British Columbia) <i>Su due nuove specie di fossili del Cambriano Medio della Burgess Shale (Columbia Britannica)</i></p>	» 49
<p>FEDERICI P. R. - Una possibile copertura terziaria dell'unità Toscana delle Panie (A proposito di una morena di « macigno » nelle Alpi Apuane) <i>A possible tertiary covering of the Tuscan tectonic Unit of Panie (with reference to a « macigno » moraine in the Alpi Apuane)</i></p>	» 51
<p>SARTORI F. - Studi sedimentologici e mineralogici delle alluvioni recenti della pianura pisana. I sedimenti del sondaggio della Bigattiera, presso S. Piero a Grado (Pisa) <i>Sedimentological and mineralogical studies of the Pisan Plain Recent sediments: The sediments from La Bigattiera well, S. Piero a Grado (Pisa)</i></p>	» 61
<p>RISTORI G. G., CECCONI S., DANIELE E. - Indagini sulle caratteristiche delle smectiti presenti in alcuni suoli italiani <i>Studies on characteristics of smectites of some italian soils</i></p>	» 95
<p>ZAMMIT-MAEMPEL G. - <i>Laganum depressum</i> AGASSIZ (Echinoidea, Laganidae), a new record from the Maltese Tertiary <i>Prima segnalazione di Laganum depressum AGASSIZ nel Terziario dell'isola di Malta</i></p>	» 103
<p>DUCHI V. - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS <i>Mercury extraction from natural aqueous solutions and its determination through AAS</i></p>	» 117
<p>DUCHI V. - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano <i>Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island</i></p>	» 127
<p>BENCINI R., CRISCUOLO A., FRANZINI M., LEONI L. - Cavità orientate nei pillows della formazione dei diabasi dell'Appennino centro-settentrionale <i>Orientated cavities in the pillow-lavas from Diabase formation of the Ligurian Ophiolitic series</i></p>	» 135

BATTAGLIA S., FRANZINI M., LEONI L. - Preferred orientation effects in the calcite and dolomite quantitative x-Ray diffraction analysis <i>Effetti di orientazione nella analisi quantitativa della calcite e della dolomite in diffrattometria di polveri a raggi-X</i>	» 147
DE POMPEIS C. - Resti di un villaggio della cultura di Ripoli a Città Sant'Angelo (Abruzzo) <i>Remains of a neolithic village belonging to the Ripoli culture found near Città S. Angelo (Abruzzo)</i>	» 161
PENNACCHIONI M. - Ritrovamenti preistorici di superficie nel Comune di Scanno (Abruzzo) <i>Surface Prehistoric Findings in the Scanno Territory (Abruzzo, Italy)</i>	» 171
RADMILLI A. M., MALLEGNI F., FORNACIARI G. - Recenti scavi nella Grotta dei Piccioni di Bolognano (Pescaro) e riesame dei resti scheletrici umani provenienti dai circoli <i>Recent excavation in the « Grotta dei Piccioni » near Bolognano (Pescara, Abruzzo) and reexamination of the human skeletal remains coming from the circle</i>	» 175
BENCINI R., CRISCUOLO A., LEONI L. - La serie sedimentaria sovrastante la formazione dei diabasi a Pàstina (Pisa) <i>The sedimentary series overlying the diabase formation at Pastina (Pisa, Italy)</i>	» 199
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - I geodi del marmo di Carrara <i>Geodes of Carrara marble</i>	» 221
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara <i>A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes</i>	» 243
GRIFONI CREMONESI R., MALLEGNI F. - Testimonianze di un culto ad incinerazione nel livello a ceramica impressa della grotta riparo Continenza di Trasacco (L'Aquila) e studio dei resti umani cremati <i>Evidences of a cultural pattern with incineration rites in the « impresso » pottery level found in the « Continenza » cave near Trasacco (L'Aquila) and anthropological analysis of the buried remains</i>	» 253
VANNUCCI S. - Applicazione della microscopia elettronica alle indagini mineralogiche: identificazione della nordstrandite <i>Application of the electron microscopy to the mineralogical investigations: identification of the nordstrandite</i>	» 281
DALLAN NARDI L. & NARDI R. - Il quadro paleotettonico dell'Appennino settentrionale: un'ipotesi alternativa <i>Paleotectonic picture of the Northern Apennines: an alternative hypothesis</i>	» 289
BALDI F., BARGAGLI R. - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.) <i>Sedimentological analysis and trace metals distribution in the recent near shore sediments of Maremma Park (Tuscany)</i>	» 299
Guido Tavani (1913-1978). Necrologio	» 315
Notiziario della Società	» 329
Elenco dei Soci per l'anno 1978	» 331
Statuto	» 343
Regolamento	» 349

V. DUCHI (*)

ESTRAZIONE DI MERCURIO DA SOLUZIONI ACQUOSE NATURALI E SUO DOSAGGIO MEDIANTE AAS

Riassunto — Viene descritta una procedura di estrazione di mercurio da soluzioni acquose con idrochinone come riducente; l'estrazione avviene in ambiente alcalino e ossigenato in presenza di tioacetammide. Il mercurio che si sviluppa in fase volatile viene intrappolato su cartucce di oro o di argento mediante aspirazione. Il dosaggio viene eseguito successivamente in laboratorio all'AAS senza fiamma.

Questo metodo, che può essere realizzato facilmente anche in campagna, serve in modo particolare per quei campioni di acque naturali che contengono H_2S responsabile quest'ultimo di interferire nella determinazione del metallo.

Questa tecnica è stata sperimentata nella determinazione di Hg in tre sorgenti termali della Toscana Meridionale.

Abstract — *Mercury extraction from natural aqueous solutions and its determination through AAS.* A new procedure for extracting and analyzing the mercury content in aqueous solutions is described. The extraction is performed by using hydroquinone as reducing agent in a basic and oxidizing environment where thioacetamide is present. The mercury present in the vapour phase is collected in gold or silver capsules through mechanical aspiration.

Mercury successively analyzed by AAS flameless technique. The extraction can be easily performed also in the field and the whole procedure is particularly feasible for the H_2S -bearing solutions.

The procedure is used to determine the Hg-content in three thermal springs of south Tuscany.

INTRODUZIONE

Le caratteristiche chimico-fisiche ed il comportamento geochimico del mercurio lo rendono uno degli elementi più utili e significativi ai fini di indagini di carattere sia geotermico che minera-

(*) Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università degli studi di Firenze - Via Lamarmora, 4 - Firenze. Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. - Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti - Firenze.

rio. Data la sua grande mobilità geochimica e la volatilità sua e di molti suoi composti, si ritrova in tutte le fasi naturali, da quelle solide a quelle fluide anche se in concentrazioni piuttosto limitate, da ciò la necessità di metodi analitici molto sensibili capaci di dosare questo elemento in ogni sfera terrestre (litosfera, idrosfera, atmosfera, biosfera).

I metodi di analisi del Hg sulle soluzioni naturali sono numerosi, per cui è molto difficile citarli tutti. Pur tuttavia mi sembra di poter affermare, date le basse concentrazioni in cui normalmente si ritrova nell'idrosfera e nelle soluzioni naturali, che con nessuna metodologia oggi in uso si riesca a determinare il Hg in modo diretto senza previo arricchimento (DALL'AGLIO e GRAGNANI, 1966; FITZGERALD, 1975; GRILLOT *et Al.*, 1964; HEAD e NICHOLSON, 1973; WESHAW, 1970; WHITE *et Al.*, 1970).

Molti metodi si basano sull'arricchimento del mercurio mediante sua estrazione in fase gassosa, sua raccolta in trappole di natura diversa e successivo dosaggio o per via spettrografica o per AAS o per altre vie. Una delle tecniche più diffuse per l'estrazione del Hg in fase vapore è quella di ridurre in ambiente acquoso lo ione Hg_2^{2+} o Hg^{2+} con cloruro stannoso, poiché la coppia $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ a 25° C assumendo un potenziale redox normale di 0,14 V è capace di ridurre allo stato metallico ambedue i gradi di ossidazione del Hg (DALL'AGLIO e GRAGNANI, 1966; FITZGERALD, 1975; HATCH e OTT, 1968; HEAD e NICHOLSON, 1973). Questa tecnica viene condotta in ambiente acido per HCl o per HNO_3 perché non si abbia formazione di cloruro basico $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ insolubile, ma in queste condizioni il potere riducente del cloruro stannoso, così come quello di molti altri reattivi, in presenza di H_2S viene notevolmente ridotto e l'estrazione di Hg diventa solo parziale o addirittura nulla.

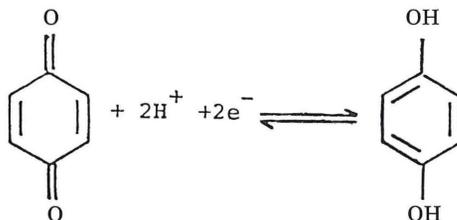
E' facile intuire quale importanza assuma questo fattore quando si conducano delle ricerche in campo naturale, in modo particolare quando si abbia a che fare con soluzioni o in generale fasi fluide provenienti da ambienti sia di alterazione a solfati e a solfuri che da ambienti ad anomalia termica.

Necessitava dunque un metodo di estrazione capace di eliminare questo inconveniente in modo semplice ed efficace. La presente nota vuole descrivere appunto una nuova metodologia di estrazione che può essere effettuata, sia in campagna alla temperatura di prelievo, sia in seguito, dopo raccolta del campione, in laboratorio a caldo,

METODOLOGIA DI ESTRAZIONE

L'interferenza dovuta all'idrogeno solforato viene eliminata operando in ambiente fortemente alcalino e ossigenato per H_2O_2 adoperando come agente riducente idrochinone (già in fotografia viene adoperato a freddo per ridurre allo stato metallico l'Ag) il cui potere riducente è in relazione diretta con il pH della soluzione e viene ancor più esaltato per aggiunta di tioacetammide (sostanza anche produttrice di H_2S).

La riduzione del chinone a idrochinone in soluzione acquosa è un processo rapido che si può formulare con la reazione elettrochimica:



Il potenziale redox (E_h) in quanto dipende dalle specie chimiche che entrano in gioco è perciò anche funzione della concentrazione idrogenionica; infatti a 25°C si ha (FIESER e FIESER, 1964):

$$E_h = E_o + 0,05912 \log [\text{H}^+] + 0,029561 \log \frac{[\text{chinone}]}{[\text{idrochinone}]}$$

e a pH compresi tra 12 e 14 il potenziale assume valori tra $-0,01$ e $-0,13$ V (potenziale normale del sistema *p*-benzoquinone $0,699$ V).

TECNICA DI ESTRAZIONE

Per quel che riguarda l'apparecchiatura usata nella tecnica estrattiva mi sono riferito a quella proposta da DALL'AGLIO e GRAGNANI, 1966. Il prelevamento delle soluzioni naturali viene fatto in bevute di pyrex da 250 ml fornite di cono a smeriglio. L'estrazione del mercurio viene eseguita in queste stesse bevute dopo aver messo i reattivi occorrenti e dopo averle chiuse con tappo a

smeriglio munito di un tubicino di uscita e uno di entrata che va a pescare con un gorgogliatore nella soluzione. L'Hg liberato in fase volatile viene fatto fluire mediante aspirazione e quindi intrappolato su due cartucce di oro o di argento poste in serie all'uscita del tappo. Tale aspirazione, che provoca richiamo di aria che gorgoglia nella soluzione, viene effettuata con una pompetta (DUCHI, in stampa) ad un flusso ottimale di 120-130 cm³/min per la durata di 10 minuti. L'estrazione può essere facilmente realizzata sia sul terreno che in laboratorio; in quest'ultimo caso è consigliabile effettuare l'estrazione a caldo ponendo il campione di acqua a bagno-maria alla temperatura di circa 90° C per rimuovere il possibile mercurio adsorbito sulle pareti del recipiente durante il tempo intercorso tra il campionamento e l'estrazione.

Estrazione in campagna. Materiale occorrente:

- a) bevuta di pyrex da 250 ml munita di tappo con entrata e uscita;
- b) pompetta aspirante portatile con regolatore di flusso del tipo precedentemente descritto (DUCHI, in stampa);
- c) cartucce assorbenti. Queste cartucce sono costituite da coriandoli di oro o di argento ottenuti da lamine di uno dei due metalli dello spessore di 1/10 mm tagliate in piccoli pezzi aventi una superficie di circa 1 mm². Questi coriandoli vengono posti in tubicini di vetro di silice di 2,5 cm di lunghezza e dal diametro interno di 5-6 mm (circa 1 grammo di metallo per tubicino). I tubicini sono rastremati da un lato (testa) e i coriandoli di oro o di argento sono trattenuti entro i tubicini ponendo in testa e in coda della lana di vetro di silice.

REATTIVI

Soluzione madre di Hg (1000 ppm): sciogliere 135,4 mg di HgCl₂ in 100 ml di acqua deionizzata dopo aggiunta di 3 ml di HCl conc. oppure diluire a 1000 ml la soluzione standard di 1 g Hg(NO₃)₂ con acqua deionizzata. Per successive diluizioni preparare una soluzione di Hg allo 0,1 µg/ml; questa soluzione va preparata fresca ogni volta che si fanno le determinazioni.

KCl: preparare in barattolini di polistirolo da 10 ml o in altri piccoli contenitori 6 g di KCl o di NaCl.

NaOH: preparare come sopra 6 g di NaOH in pasticche.

H₂O₂ (30%).

Soluzione di tioacetammide (7%): sciogliere in 100 ml di acqua deionizzata 7 g di tioacetammide

Idrochinone: preparare in contenitori come sopra 6 g di idrochinone Fotopur o di idrochinone per sintesi evitando di tenerli a contatto con la luce.

PROCEDURA E CONDIZIONI OPERATIVE

Si prelevano dalla sorgente o dal sistema naturale 150 ml di campione di acqua e s'introducono in bevute di pyrex da 250 ml, si aggiungono 6 g di KCl e g di NaOH si agita la soluzione per disciogliere parzialmente questi reattivi, si aggiungono 10 ml di H₂O₂ al 30% e si agita ancora, introducendo successivamente 2 ml di tioacetammide 7% e 6 g di idrochinone; si chiude la bevuta con il tappo già corredato di cartucce d'oro e immediatamente si innescia la pompetta aspirante agitando la soluzione fino a completo ridiscioglimento dei reattivi. Si lascia gorgogliare per 10 minuti aria nella soluzione a un flusso di 120-130 cm³/min.

La reazione è tanto esotermica che, a partire da un campione di acqua a temperatura ambiente, dopo 10 minuti di aspirazione la soluzione si trova alla temperatura di circa 60° C.

Realizzata l'estrazione del mercurio la determinazione viene fatta mediante AAS senza fiamma con la tecnica messa a punto per il dosaggio di Hg nelle rocce (DUCHI, 1976); le cartucce d'oro, messe in un provettone di pyrex contemporaneamente e in parallelo, sono riscaldate a circa 600° C per 2 minuti, il mercurio in esse intrappolato viene rilasciato in fase vapore e quindi inviato alla cella dell'AAS tramite aspirazione. L'assorbimento % viene visualizzato con picchi su un registratore (Hitachi Perkin-Elmer). Una volta fatta la determinazione le cartucce ripulite del contenuto di Hg sono pronte per essere utilizzate di nuovo.

La retta di taratura è ottenuta, oltre che con il termine « bianco », con cinque termini a contenuto di 5, 10, 40, 70, 100 ng di Hg

ed estratti come sopra da 150 ml di acqua deionizzata dopo aver introdotto 0,05 - 0,1 - 0,4 - 0,7 - 1 ml della soluzione allo 0,1 $\mu\text{g/ml}$ di Hg ottenuta con HgCl_2 .

Allo stesso modo sono state effettuate prove di estrazione di 100 ng di Hg da soluzioni di nitrato $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, di solfocianuro $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, di solfuro HgS e di cloroanilato $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{HgO}_4$; l'assorbanza in tutti questi casi si è dimostrata grosso modo la stessa e compatibile con la precisione del metodo definita su sei repliche da un coefficiente di variazione del 6% per tenori di 100 ng Hg e del 10% circa per tenori inferiori. Il limite di sensibilità è anche inferiore ai 5 ng di Hg e l'intervallo utile di analisi fino a 120-130 ng Hg.

Son state effettuate anche estrazioni di 100 ng di Hg adoperando come riducente cloruro stannoso (3 g) sia con la metodologia qui proposta (eccetto ovviamente idrochinone) che con altre tecniche dopo aver aggiunto tioacetammide come reattivo produttore di H_2S .

Nel primo caso, benché durante l'estrazione si avesse formazione di cloruro basico di stagno, le rese rispetto al metodo proposto sono state abbastanza buone (80-85%), nel secondo invece veramente scarse e non superiori al 25% (tab. I).

TABELLA I - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose.

Soluzioni a contenuto noto di Hg	Assorbanza					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
bianco	.0645	.0292	.0155	.0159	.0110	.0155
5 ng	.0721		.0246			
10 ng	.0788	.0448	.0301			
40 ng	.1203	.0888	.0706			
70 ng	.1630	.1284	.1152			
100 ng	.2076	.1739	.1612	.1343	.0419	.0501

- (1) Estrazione effettuata con 6 g NaCl, 6 g NaOH, 10 ml H_2O_2 , 2 ml tioacetammide e 6 g idrochinone Fotopur (Merck).
- (2) Estrazione come l'(1) con 6 g di KCl invece di NaCl.
- (3) Estrazione con 6 g KCl e 6 g idrochinone per sintesi (Merck) al posto dei reattivi corrispondenti dell'(1).
- (4) Estrazione come il (3) con 3 g di SnCl_2 invece di idrochinone.
- (5) Estrazione con reattivi secondo DALL'AGLIO e GRAGNANI, 1966, più 2 ml tioacetammide 7%.
- (6) Estrazione con reattivi secondo HATCH e OTT, 1968, più 2 ml tioacetammide 7%.

E' bene qui sottolineare l'importanza che assume la determinazione del termine « bianco », in quanto raramente si trovano in commercio reattivi esenti da mercurio, e quindi occorre, per ogni serie di analisi di Hg da effettuare, lavorare sempre con gli stessi prodotti commerciali.

A titolo di esempio in tab. I vengono riportati alcuni valori di assorbanza relativi a contenuti noti di Hg ed estratti con reattivi diversi. Le curve ottenute con quei valori sono rappresentate da rette parallele, la cui traslazione dipende soltanto dalla quantità di Hg contenuta nei prodotti adoperati, come si può vedere dalla fig. 1.

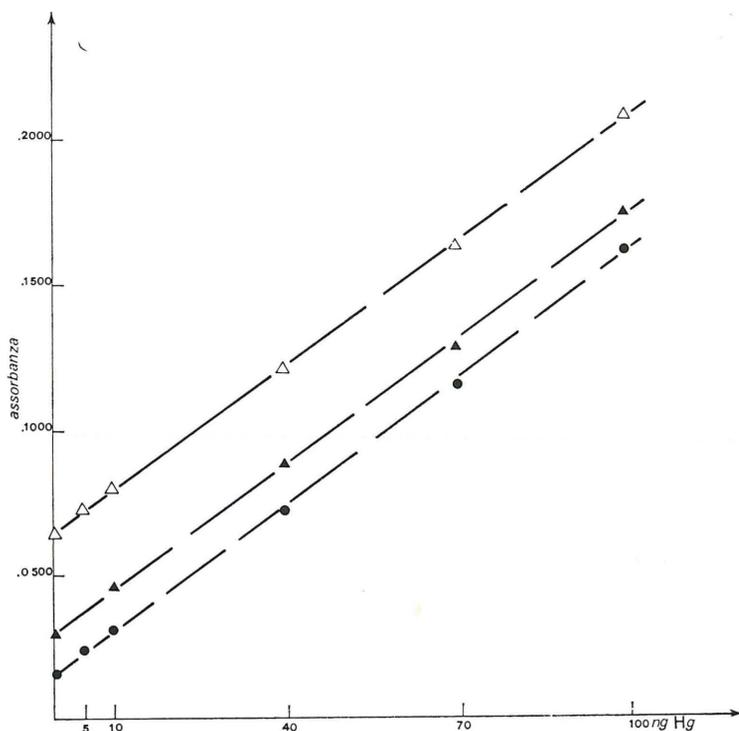


Fig. 1 - Diagramma relativo al contenuto di mercurio in funzione dei valori di assorbanza. Le rette con i triangoli vuoti, con quelli pieni e con i pallini sono state ottenute dai valori riportati rispettivamente nelle colonne (1), (2) e (3) di tab. I.

In tab. II sono riportati alcuni valori relativi a contenuti di mercurio in tre sorgenti calde della Toscana Meridionale dosati con questo metodo in laboratorio a caldo dopo tre mesi dal prelevamento.

TABELLA II - *Contenuto di Hg in alcune acque calde della Toscana Meridionale.*

Località	ng Hg	Acqua prelevata (ml)	ng/l Hg
Bagni Roselle	20	150	133
Mulino dei Bagni	30	150	200
Poggetti Vecchi	24	150	160

Se il contenuto di Hg nella soluzione naturale dovesse essere tanto alto da non poterlo interpolare sulla retta di taratura, occorrerà prelevare quantità inferiori di acqua e aggiungere acqua deionizzata fino ad ottenere i 150 ml finali. Il tenore di mercurio da esprimersi in ng/l si ottiene dalla seguente relazione:

$$\text{Hg} = \frac{c \cdot 1000}{x} \text{ ng/l}$$

dove c è il valore in ng di Hg ottenuto dall'analisi e x i ml di campione di acqua prelevati.

CONCLUSIONE

La tecnica dell'estrazione del Hg da soluzioni acquose consiste nell'intrappolare in cartucce di Au o Ag questo elemento rilasciato in fase volatile. E' possibile eseguire l'estrazione sia in campagna che in laboratorio con un procedimento semplice e rapido (ca. 10 minuti) da applicarsi in qualsiasi tipo di acque naturali.

La sensibilità è molto alta ed è possibile dosare il mercurio con AAS senza fiamma dopo sua estrazione fino a concentrazioni di qualche decina di parti per bilione (ppt = 10⁻¹²).

Tale metodo inoltre permette l'eliminazione dell'interferenza dovuta alla presenza di H₂S e perciò può essere convenientemente usato nelle prospezioni di aree geotermiche e nell'individuazione di corpi mineralizzati.

BIBLIOGRAFIA

- DALL'AGLIO M., GRAGNANI R. (1966) - Determinazione del mercurio nelle acque naturali. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A*, **73** (2), 553-576.
- DUCHI V. (1976) - Determinazione del mercurio mediante spettrofotometria di assorbimento atomico senza fiamma: dosaggio in travertini dell'Italia centrale. *Soc. It. Min. Petr., Rend.*, **32** (1), 243-260.
- DUCHI V. (1978) - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A*, (in stampa).
- FIESER L. F., FIESER M. (1964) - Trattato di Chimica Organica, (a cura di Quilico A.), Manfredi Editore, Milano.
- FITZGERALD W. F. (1975) - Mercury Analysis in Seawater Using Cold Trap pre-concentration and Gas Phase Detection. *Adv. Chem. Ser. USA*, **147**, 99-109.
- GRILLOT H., BÉGUINOT J., BOUCETTA M., ROUQUETTE C., SIMA A. (1964) - Méthodes d'analyse quantitative appliquées aux roches et aux prélèvements de la prospection géochimique. *Memoires du BRGM*. Paris.
- HATCH W. R., OTT W. L. (1968) - Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Anal. Chem.*, **40**, 2085-2087.
- HEAD P. C., NICHOLSON R. A. (1973) - A Cold Vapour Technique for the Determination of Mercury in Geological Materials Involving its Reduction with Tin (II) Chloride and Collection on Gold Wire. *Analist.*, **98**, 53-56.
- WERSHAW R. L. (1970) - Sources and Behavior of Mercury in Surface Water. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **713**, 29-31.
- WHITE D. E., HINKLE M. E., BARNES I. (1970) - Mercury of Thermal and Mineral Fluids. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **713**, 25-28.

(ms. pres. il 30 ottobre 1978; ult. bozze il 10 gennaio 1979).