
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MARINO MARTINI, FRANCO TONANI

**Determinazione del fluoro nelle rocce. Procedura
mediante separazione per scambio ionico**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.5, p. 683–694.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_5_683_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Geochimica. — *Determinazione del fluoro nelle rocce. Procedura mediante separazione per scambio ionico* (*). Nota di MARINO MARTINI e FRANCO TONANI, presentata (**) dal Socio G. CAROBBÌ.

SUMMARY. — Interferences in the determination of fluorine in rocks and minerals have been studied.

A procedure has been worked out consisting in the following steps: 1. Decomposition by Na_2CO_3 and K_2CO_3 flux 2. insolubilisation of silica in neutral acetic medium 3. separation from both silica and any cation other than sodium, by ion exchange 4. spectrophotometric determination.

The accuracy appears to be good. The precision has been verified by means of series of replicate analyses.

Lo scopo del presente lavoro è stato di realizzare una procedura per il dosaggio del fluoro nelle rocce.

I metodi spesso impiegati per la determinazione del fluoro nelle rocce prevedono la sua separazione mediante distillazione dalla silice e dagli altri ioni interferenti, prima del dosaggio finale, volumetrico o colorimetrico; le nostre esperienze in proposito hanno dimostrato che tale procedimento non è quantitativo e per questo è stato da noi abbandonato.

Il diagramma di fig. 1 mostra che, almeno con alcune forme di silice, la distillazione si arresta prima che tutto il fluoro sia separato. Lo stesso diagramma mostra che l'aggiunta di solfato di zirconio, suggerita da Ballczo e Kaufmann [1] è inefficace. Al contrario, nel corso di queste esperienze, le variazioni nella quantità di silice separata per flocculazione, che si avevano prima della distillazione, producevano un effetto marcatissimo sul recupero di fluoro.

Abbiamo adottato come procedura di separazione del fluoro l'insolubilizzazione della silice ed il suo allontanamento quasi totale dalla soluzione in esame mediante centrifugazione.

Si dosa il fluoro in soluzione con un metodo colorimetrico all'alizarin-versenato.

Tuttavia la silice residua nella soluzione di disaggregazione di silicati si trova in una forma capace di reagire con la lacca impiegata nella colorimetria. Questa silice risulta presente nella forma monomera. Essa tuttavia perde la capacità di reagire con la lacca in tempi dell'ordine di qualche giorno, pur rimanendo in forma monomera.

(*) Lavoro eseguito nel Centro di geochimica e mineralogia del CNR presso l'Istituto di mineralogia, petrografia e geochimica della Università di Firenze.

(**) Nella seduta dell'8 aprile 1967.

Non è stato approfondito quale cambiamento nella natura della soluzione produca questo diverso comportamento. Inoltre il tempo necessario appare troppo lungo e mal determinabile per introdurre lo stagionamento fra le operazioni analitiche.

Per questa ragione tale possibilità è stata esclusa senza approfondire l'osservazione occasionale, nel corso di effettive analisi di rocce, di perdite di fluoro in soluzioni rimaste abbandonate fortuitamente per alcuni giorni prima della determinazione finale.

La silice residua in soluzione viene quindi separata utilizzando una resina a scambio ionico.

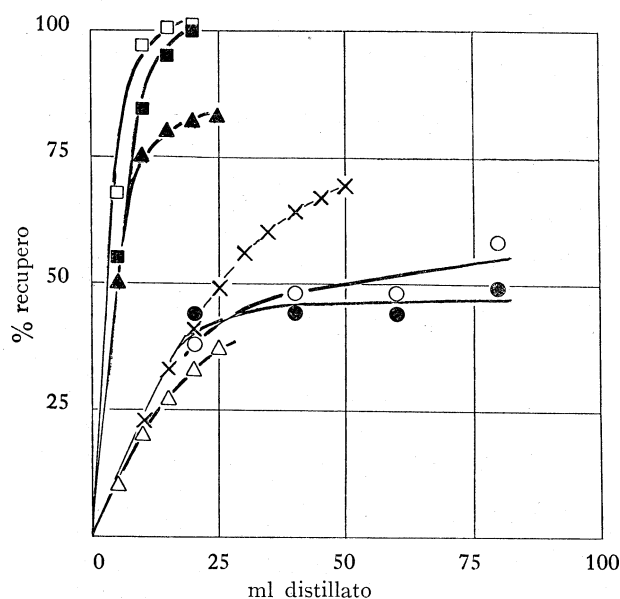


Fig. 1. - Distillazione in^a acido solforico.

- | | | |
|-------------------------------------|---|--|
| Titolazione con
nitrato di torio | { | ■ □ NaF in assenza di silice |
| | | ▲ 200 µg NaF + 200 mg tripoli precipitato |
| | | △ 200 µg NaF + >200 mg tripoli precipitato |
| | | × 200 µg NaF + 100 mg silice precipitata e colloidale |
| Determinazione
colorimetrica | { | ○ 2 mg CaF ₂ + 198 mg silice precipitata e colloidale |
| | | ● 2 mg CaF ₂ + 198 mg silice precipitata e colloidale; presente Zr(SO ₄) ₂ |

È stato verificato sperimentalmente: 1° che il ritardo del passaggio della silice era trascurabile con il tipo di resina usata; 2° che questa silice non portava fluoro legato; 3° che il fluoro poteva venire fissato sulla resina e poi eluito quantitativamente, a partire dalle soluzioni di analisi.

Sono state inoltre determinate le condizioni migliori per questa separazione ed è stata verificata la loro efficacia anche nelle condizioni effettive dell'analisi delle rocce.

La procedura seguita per la determinazione colorimetrica è quella descritta da Greenhalgh e Riley [3], a meno di alcune modifiche inessenziali apportate per semplificare alcune operazioni.

INTERFERENZE NELLA DETERMINAZIONE COLORIMETRICA DEL FLUORO.

Gli ioni SO_4^{2-} , Al^{3+} , CH_3COO^- e la silice sono presenti nella soluzione di analisi e possono produrre interferenze nella determinazione del fluoro con il metodo spettrofotometrico suddetto. Abbiamo controllato ed esteso i risultati degli Autori, ed abbiamo trovato in certi casi effetti diversi o nuovi. Nella Tabella I sono riportati alcuni dati relativi alla interferenza degli ioni solfato, che appare più marcata rispetto a quella messa in evidenza nel lavoro originale:

TABELLA I.

F aggiunto μg	SO_4 mg	F trovato μg
5	13,45	4,4
10	13,45	9,7
15	13,45	15,2
20	13,45	19,4

Lo ione alluminio, che è presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco di campioni di rocce, esercita una notevole interferenza, secondo i nostri risultati più forte di quella indicata dagli autori (vedi Tabella II). Tuttavia l'alluminio può essere separato mediante distillazione del fluoro in ambiente acido, precipitandolo in ambiente neutro, oppure trattando la soluzione con ossichinolina ed estraendo con cloroformio.

TABELLA II.

F aggiunto μg	Al μg	F trovato μg
8	2	7,5
8	3	7,2
8	4	7,0
12	2	10,6
12	3	9,5
12	4	9,0
20	2	15,0
20	3	14,7
20	4	13,5

L'interferenza di variazioni nella quantità del CH_3COO^- consiste principalmente in una alterazione della *velocità* di formazione del prodotto colorato.

L'influenza della silice è risultata molto superiore a quella indicata. Si presenta assai spesso nell'analisi di rocce ed è un pò più difficile determinarne le modalità. Merita quindi una trattazione un poco più particolareggiata, che viene data più sotto.

Interferenza della silice. - Greenhalgh e Riley avevano osservato una diminuzione della densità ottica di circa il 3 % quando il rapporto F/SiO_2 nella soluzione da esaminare diveniva inferiore a 1/500.

Alcune esperienze da noi ripetute in condizioni svariate hanno mostrato che in effetti il disturbo inizia per quantità di silice più piccole, ed ha un'intensità maggiore di quella indicata.

Ciò è importante per la determinazione del fluoro in campioni di rocce: infatti dall'attacco mediante fusione alcalina otteniamo una soluzione molto ricca in silice. Anche riuscendo ad eliminare la quasi totalità, la soluzione residua resta ugualmente satura di silice, sotto una concentrazione così elevata rispetto al tenore di fluoro, da costituire un'interferenza seria.

Le esperienze da noi eseguite in ordine alla determinazione spettrofotometrica del fluoro con il metodo di Greenhalgh e Riley hanno consentito di stabilire che:

1° la soluzione di silice reagisce con l'alizarinversenato di lantanio; con l'invecchiamento la silice perde questa possibilità almeno parzialmente, pur restando inalterata la sua capacità a formare acido silicomolibdico;

2° l'acido silicico in soluzione lega effettivamente una piccola quantità di fluoro; questa quantità è stata determinata grossolanamente; essa risulta di ordine di grandezza compatibile con le costanti pubblicate. Così si possono spiegare gli errori sistematici in meno (fino al 5-10 %) osservati talvolta nella determinazione colorimetrica del fluoro in presenza di silice e, qualitativamente, l'impossibilità di recuperare tutto il fluoro per distillazione in presenza di silice disciolta e colloidale, con il fatto che il fluoro può rimanere legato entro eventuali polimeri un pò complicati della silice;

3° la silice flocculata in ambiente neutro o alcalino non occlude quantità apprezzabili (cioè non più del 5 %) del fluoro presente in soluzione; questo va d'accordo con le costanti di equilibrio della reazione $n[\text{Si}(\text{OH})_4] + \text{HF} \rightarrow [\text{Si}(\text{OH})_{4-x}\text{F}_x] + \text{H}_2\text{O}$ $x = 1/n$ riferito a 1 mole di HF secondo le quali al pH di insolubilizzazione della silice il fluoro non dovrebbe essere apprezzabilmente legato nelle molecole di tipo $\text{Si}[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_4$.

Combinazione del fluoro con la silice. - I dati esistenti in letteratura riguardano la formazione del complesso fluosilicato.

È certo che la silice colloidale trattiene quantità di cloro e che ostacola la distillazione del fluoro, anzi secondo le nostre esperienze ne trattiene oltre il 30%.

D'altra parte sia il boro che l'alluminio formano idrossi - e fluoro - complessi con tutti i possibili rapporti OH/F. È dunque lecito presumere che

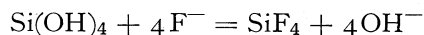
fenomeni del genere avvengano con la silice anche in soluzioni di fluoro diluite come sono quelle che si incontrano nell'analisi. Poiché la costante globale calcolata per la formazione di fluosilicati dà certamente una minore intensità di legame della prima costante, abbiamo ritenuto necessario verificare che il valore globale della costante in soluzioni molto diluite di fluoro fosse tale da assicurare la separazione silice-fluoro nelle condizioni pratiche dell'analisi. Noi riteniamo che la costante in tali condizioni corrisponda probabilmente molto da vicino alla prima costante, come è suggerito dal suo valore, che denota un grado di legame del fluoro con la silice molto superiore a quello indicato per la costante globale di formazione del fluosilicato.

Ciò posto, per inquadrare il problema in modo semplice assumiamo che:

- 1° (H^+) sia abbastanza piccolo perché (HF) sia trascurabile ($pH \geq 5$);
- 2° $Si(OH)_4 \gg Si(OH)_{4-x}F_x$, in modo che il tenore di silice determinato come acido silicomolibdico sia prossimo alla silice solubile totale;
- 3° abbia importanza solo la reazione per x piccolo, per esempio $x = 1$ per il monomero ($n = 1$) (caso importante nel caso di soluzioni fresche di silice); effettivamente c'è sempre un eccesso di molecole $Si(OH)_4$ sugli ioni F^- presenti;

4° la costante di equilibrio sia dell'ordine di 10^{-8} , che è la proposizione da verificare; in realtà basta che $K < 10^{-6}$ perché valga la condizione 2).

Nella letteratura è riportata la costante di equilibrio per la reazione



che, riferita ad un atomo di fluoro, è $pK = 8,8$.

Questo valore differisce di 0,9 dal valore calcolato dalle energie libere degli ioni (9,7).

Infatti, assumendo che la differenza delle energie libere di formazione fra $Si(OH)_3F$ e $Si(OH)_4$ sia uguale alla quarta parte della differenza stessa fra SiF_4 e $Si(OH)_4$, per la reazione $Si(OH)_4 + F^- \rightarrow Si(OH)_3F + OH^-$ si ottiene:

$$\Delta F_R^0 = -315,3 - 37,8 + 300,3 + 66,1, \quad \text{cioè} \quad \Delta F_R^0 = 13,3$$

$$\lg K = -9,7.$$

L'accordo è discreto, poiché corrisponde ad una differenza del 10% sull'energia libera, specialmente quando si considerino le difficoltà sollevate dalla esatta definizione dello stato molecolare della silice.

Nel nostro caso questa reazione ha un puro valore orientativo: se ne concluderebbe che ai pH ordinari di lavoro la combinazione diretta del fluoro con la silice non fosse di alcuna importanza analitica. Il nostro problema era tuttavia di sapere come si comportava il primo ione fluoro legato alle molecole di silice: esso potrebbe comportarsi diversamente dagli ioni successivamente legati, e quindi occorre verificare almeno l'ordine di grandezza del fenomeno.

Poiché c'interessa il comportamento del fluoro sia in presenza di silice disciolta, sia in presenza di silice in corso di precipitazione, abbiamo fatto due serie di esperimenti.

Nella prima serie si accettavano gli inconvenienti dovuti all'azione della silice sulla lacca di lantanio-alizarinversenato, ma si operava sulla soluzione tal quale.

Nella seconda serie si separava la silice mediante passaggio su resina: se si evitava l'interferenza diretta della silice sul reattivo, si otteneva però un risultato non necessariamente valido ai fini delle condizioni di insolubilizzazione della silice; era possibile, come pare proprio sia successo, che l'equilibrio di scambio $F^- - OH^-$ nelle molecole di silice fosse abbastanza rapido da permettere l'adsorbimento finale del fluoro.

Né la natura né i limiti delle esperienze qui descritte erano tali da permettere di studiare in dettaglio il comportamento del complesso monofluoro-silicico, al punto di risolvere l'ambiguità.

La combinazione dei fluoro con molecole di silice in soluzione, di fresca preparazione e certamente in grandissima parte monomere, che noi descriviamo in termini di formazione del monofluoroidrato di silicio, fornisce un risultato abbastanza ben definito, compatibilmente con gli errori analitici.

Il valore pK risulta di $6,8 \pm 0,3$, quindi $6,5 \div 7,1$. (Tabella III). Questo valore differisce molto da quello per la reazione completa, ma la differenza del 25-30 % tra l'energia libera di legame del primo ione fluoro e quella dei successivi ci sembra accettabile; è anche accettabile che l'energia libera di legame sia più forte per il primo sostituito dell'ossidrile, che per gli altri.

TABELLA III.

Per la reazione $Si(OH)_4 + F^- = Si(OH)_3F + OH^-$ si ha

$$\lg K = -\lg \frac{[F]}{[Si(OH)_3F]} - \lg [Si(OH)_4] + pH - 14.$$

$-\lg \frac{[F]}{[Si(OH)_3F]}$	$-\lg [Si(OH)_4]$	$+pH - 14$	$\lg K$
- 0,91	+ 3,39	- 9	- 6,52
- 0,30	+ 3,09	- 9	- 6,21
- 0,32	+ 2,78	- 9	- 6,54
- 0,04	+ 2,48	- 9	- 6,56
- 1,59	+ 3,39	- 9	- 7,20
- 1,04	+ 3,09	- 9	- 6,95
- 0,70	+ 2,78	- 9	- 6,92
- 0,42	+ 2,48	- 9	- 6,94
- 1,38	+ 3,09	- 9	- 7,29
- 0,86	+ 2,78	- 9	- 7,08

I dati della tabella si sono ottenuti preparando soluzioni di silice e fluoro in proporzioni variabili e dosando quindi, dopo averle fatte riposare qualche giorno, il fluoro libero rispetto al totale e la silice libera.

$$[\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}] = [\text{F}]_{\text{aggiunto}} - [\text{F}]_{\text{trovato}}.$$

La frazione di fluoro libero è allora approssimativamente

$$\frac{[\text{F}]}{[\text{Si}(\text{OH})_3\text{F}] + [\text{F}]} = \frac{1}{\frac{[\text{Si}(\text{OH})_4]}{[\text{OH}]} K + 1}.$$

Anche assumendo che tutto il fluoro legato alla silice in forma monomera venga coprecipitato con essa al momento della polimerizzazione e coagulazione, si vede che alle condizioni della insolubilizzazione della silice per l'analisi ($\text{pH} = 9$ $[\text{Si}(\text{OH})_4] = 2 \cdot 10^{-3}$), la frazione di fluoro libero risulta

$$\frac{1}{\frac{10^{-2,7}}{10^{-5}} 10^{-6,8} + 1} = \frac{1}{10^{-4,5} + 1} = 100\%.$$

A pH inferiori la frazione di fluoro libero diminuisce ed è il 97 % a pH 6. A pH superiore a 9 la quantità di silice disciolta e proporzionalmente maggiore della diminuzione di H^+ e dal punto di vista ora considerato le condizioni sono tanto meno favorevoli quanto più procede la dissociazione dell'acido silicico.

Poiché la solubilità della silice è costante a tutti i pH inferiori a 9, se ne conclude che esiste un intervallo di acidità ammissibile per l'insolubilizzazione della silice, tra pH 6 e pH 9.

Eseguito l'esperienza di separare la silice mediante passaggio attraverso resina, per evitare la interferenza sul reattivo, si sono provocate le condizioni che consentissero la combinazione di una notevole quantità di fluoro nel complesso monofluorosilicico; facendo passare le soluzioni così preparate attraverso le resine si è potuto verificare che l'equilibrio della reazione fra $\text{Si}(\text{OH})_4$ e F si sposta rapidamente a sinistra, la frazione di fluoro che rimane legata diviene inapprezzabile e praticamente si ha una completa separazione fra la silice e il fluoro.

Effetto della silice sull'alizarinversenato di lantanio. — Si è misurata la diminuzione di densità ottica a 620 m μ dell'alizarinversenato di lantanio (LaAV) in funzione della silice presente. Si è partiti da soluzioni a titolo noto di silice, ma per sicurezza si è anche determinato il contenuto di silice in soluzione. La diminuzione di densità è proporzionale alla quantità di silice, e si potrebbe anche stabilire una correzione della densità, da apportare per compensare l'interferenza della silice in soluzione. In fig. 2 è riportata la curva (concentrazione di silice; diminuzione di densità dell'alizarinversenato).

Se da un lato l'interferenza della silice appare essenzialmente come una interazione tra silice e LaAV, di cui si potrebbe tenere conto in linea di principio, dall'altro vi sono alcune complicazioni che rendono dubbio questo procedimento. Infatti la capacità della silice di interagire con l'LaAV dipende

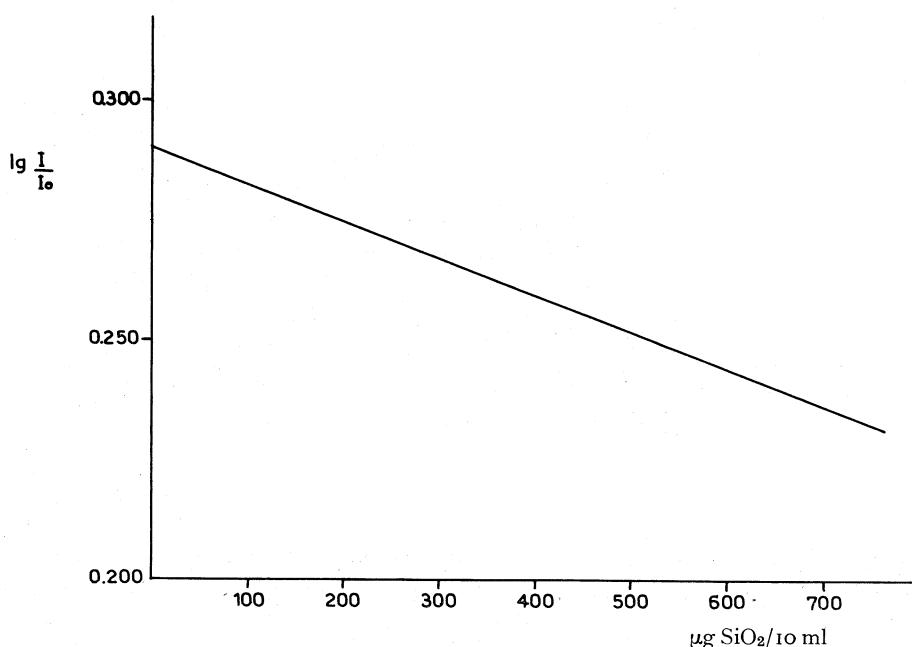


Fig. 2. – Azione della silice di fresca preparazione sull'alizarinversenato di lantanio.

dal tempo, e, per esempio su periodi brevi, le proprietà di una soluzione sottosatura variano assai più lentamente che non quelle di una soluzione satura e soprasatura.

La silice solubile di acque naturali, inoltre, è risultata avere un effetto praticamente nullo.

METODO DI SEPARAZIONE.

A causa della molteplicità degli effetti di interferenza della silice nella determinazione del fluoro abbiamo ritenuto preferibile introdurre nella procedura la separazione di questi costituenti.

Nella letteratura si trovano vari lavori che trattano del problema della separazione del fluoro da una soluzione, anche se non specificamente in rapporto alla silice [1] [5].

Ci siamo basati sui dati del Nielsen [5] che impiega la resina debolmente anionica Dowex 1 X² in forma di acetato. Questo tipo di resina non trattiene i cationi (in particolare ferro e alluminio), mentre il fluoro viene trattenuto. L'ordine di eluizione degli anioni è il seguente: F^- , PO_4^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} .

Il Nielsen eluisce il fluoro con 20 ml di CH_3COO^- 0,2 M; egli prescrive quantità totali di fluoro inferiori a 10 microgrammi, e velocità di $6 \div 12$ gocce al minuto.

Il lavaggio completo della colonna di resina, con l'eluizione completa di tutti gli anioni trattenuti, secondo il Nielsen è effettuata con 25 ml di CH_3COO^- 1 M.

La silice, come è da attendersi per una molecola non polare, non viene trattenuta dalla resina. In particolare abbiamo eseguito delle prove da cui risulta che il possibile lieve ritardo di diffusione delle molecole di silice è in pratica impercettibile, sia su resina anionica debole che su una resina cationica.

Sulla scorta di questi risultati abbiamo utilizzato il medesimo tipo di resina anionica, come il Nielsen. Abbiamo però dovuto modificare alcuni dati: l'altezza della colonna è di 4 cm, anziché 30 cm., il diametro 12 mm, anziché 9 mm. La velocità di sgocciolamento è la stessa, mentre la quantità massima di fluoro trattenibile sulla colonna è risultata di oltre 250 μg .

Immediatamente dopo il campione si passano attraverso la resina 25 ml di acqua distillata che serve ad allontanare completamente la soluzione contenente silice. L'eluizione del fluoro viene effettuata con 30 ml di CH_3COO^- 0,3 M.

Durante le esperienze eseguite per l'adattamento del metodo al nostro scopo abbiamo studiato l'eluizione del fluoro. Di solito il fluoro, con 4 cm di resina, esce con i primi 20 ml di acetato 0,3 M, ma a volte abbiamo constatato delle « code », perciò si preferisce eluire normalmente con 30 ml di acetato 0,3 M.

Secondo Nielsen invece si ha una completa eluizione del fluoro utilizzando una colonna di 30 cm di lunghezza e solo 30 ml di eluente 0,3 M. Noi abbiamo determinato la minima lunghezza di colonna ancora efficace per trattenere il fluoro quanto basta per una sicura separazione dalla silice, secondo le esigenze pratiche della analisi. Però dobbiamo rilevare che, con colonne di 7-8 cm anziché di 4, si ha già un inutile ritardo ed un rischio di « code » che può influire significativamente sulla resa quantitativa.

Interferenze. – Le principali interferenze possibili in questa separazione sono le seguenti:

1° se la soluzione da passare attraverso la colonna è satura di silice questa può precipitare nella colonna stessa e disturbare;

2° se la soluzione da passare attraverso la colonna è troppo ricca in anioni (nel nostro caso bicarbonati derivati dal carbonato di sodio e potassio usato come fondente) questi possono saturare la resina con possibili perdite di fluoro;

3° anche una concentrazione non appropriata dell'eluente (acetato) altera sensibilmente la velocità di eluizione degli ioni trattenuti.

Per cautelarsi contro questi inconvenienti si opera nel modo seguente. La soluzione proveniente dall'attacco della roccia, fortemente alcalina, viene resa quasi neutra con acido acetico. La maggior parte della silice precipita;

si centrifuga, e si recupera la soluzione (satura di silice); si neutralizza più esattamente con acido acetico fino a $\text{pH} = 6$ circa, riducendo così notevolmente la quantità di bicarbonati.

Si diluisce portando a 50 ml con acqua distillata, cosicché il tenore di silice in soluzione diventa inferiore alla saturazione e non provoca disturbi. La medesima diluizione è di solito sufficiente a mantenere la quantità di fluoro, da passare attraverso la resina, entro un limite prudenziale rispetto alla capacità della resina stessa. La quantità iniziale di fondente alcalino è calcolata in modo che questa soluzione finale è 0,3 M in acetato.

La concentrazione dell'eluente è stata fissata in 0,3 M acetato, perché secondo la nostra esperienza è la più idonea per una rapida, completa e selettiva eluizione del fluoro, quando questa deve essere seguita dalla determinazione colorimetrica con LaAV.

È necessario passare attraverso le resine anche soluzioni standard di fluoro, che servono poi a costruire la retta di taratura per la determinazione colorimetrica. Ciò non serve a tenere conto di un eventuale incompleto recupero, ma solo ad uniformare la composizione delle soluzioni standard a quella delle soluzioni dei campioni, in quanto questa può essere variata dal trattamento. Gli effetti di una differenza di composizione sarebbero lievi, e difficili da mettere in evidenza, ma sistematici, e quindi molto dannosi per le applicazioni geochimiche fondamentali.

Lo sviluppo del colore viene ritardato dalla presenza di acetato. Nella Tabella IV vengono dimostrati i tempi di sviluppo del colore in campioni a titolo noto di fluoro, preparati in soluzione acetica 0,3 M.

TABELLA IV.

CONTENUTO DI FLUORO μg	LETTURA DI DENSITÀ OTTICA		
	dopo 30'	dopo 75'	dopo 125'
0.	0,165	0,162	0,168
5.	0,254	0,273	0,280
10.	0,349	0,370	0,375
15.	0,460	0,470	0,475

In considerazione di ciò si è fissato il tempo di sviluppo del colore in 120'; questo è marcatamente più lungo dei 20' consigliati da Greehalgh e Riley, che invece risultano anche a noi sufficienti per soluzioni non acetiche di fluoro.

DESCRIZIONE DEI RISULTATI.

Si sono effettuati esperimenti di analisi su soluzioni artificiali e su campioni naturali.

Campioni artificiali:

Come campioni artificiali si sono impiegate soluzioni contenenti, in 10 ml, 250 microgrammi di silice e quantità variabili di fluoro, fino ad un massimo di 10 microgrammi. Le quantità suddette sono state adottate in quanto corrispondono, per la silice alla concentrazione massima che si può ottenere al termine della procedura di attacco della roccia e di insolubilizzazione, e per il fluoro all'optimum che viene suggerito da Nielsen [5]; come già detto in precedenza secondo i nostri risultati e con la nostra procedura si possono utilizzare anche soluzioni con tenore in fluoro più elevato. Praticamente può dirsi che la riproducibilità del metodo diminuisce con la quantità di fluoro da dosare, cosicché la minima quantità determinabile è 2 microgrammi. Le nostre esperienze sono state condotte in modo da riflettere le condizioni che si presentano nell'analisi di rocce, che non sono le più favorevoli possibili.

Tralasciando di descrivere i risultati dei tentativi che hanno permesso di scegliere le condizioni di lavoro adottate, riportiamo in Tabella V i risultati ottenuti secondo la procedura prescelta.

La soluzione da esaminare veniva passata attraverso la colonna di resina scambiatrice; seguendo il metodo descritto, si sono raccolte frazioni di eluito di 10 ml. Di ciascuna frazione si sono fatte due aliquote di 5 ml, sulle quali si sono rispettivamente determinati fluoro e silice. Sommando i risultati delle opportune frazioni si ottiene:

TABELLA V.

Silice aggiunta	Silice trovata	Fluoro aggiunto	Fluoro trovato
250 μg	246 μg	6,0 μg	6,1 μg
250	249	6,0	5,8
250	238	6,0	6,0
250	255	10,0	9,8
250	240	10,0	9,8
250	243	10,0	10,2
250	255	10,0	10,6

Gli scarti che si ottengono dai valori aspettati corrispondono agli errori propri della determinazione spettrofotometrica, e non vengono apprezzabilmente modificati modificando la scelta delle frazioni, e cioè la procedura di separazione.

Campioni naturali:

Si sono utilizzati rocce e vetri vulcanici, nonché biotiti separate da rocce intrusive; si sono effettuate analisi ripetute su quantità diverse del medesimo campione ⁽¹⁾. La Tabella VI mostra i risultati.

TABELLA VI.

ROCCE	Vetro vulcanico	2.550 ppm F	G 19	1.300 ppm F
		2.550 ppm		1.310 ppm
	P 20	2.050 ppm	G 23	600 ppm
		2.130 ppm		675 ppm
	P 22	1.460 ppm	G 24	1.180 ppm
		1.470 ppm		1.190 ppm
	G I	705 ppm	G 24 II	3.300 ppm
		745 ppm		3.400 ppm
	varianza			= 1482
	errore quadratico medio			= 38,5
	coefficiente di variazione			= 2,31 %
MICHE	408	0,78 % F	451	1,13 % F
		0,69 %		1,26 %
	437	0,86 %	G 28	0,42 %
		0,97 %		0,45 %
	438	1,15 %	R 15	1,39 %
		1,40 %		1,54 %
	439	0,88 %	SV 38	0,80 %
		0,96 %		0,92 %
	442	0,54 %	MA reo	1,08 %
		0,54 %		1,12 %
	443	1,09 %	MA I	1,28 %
		1,10 %		1,30 %
	444	0,90 %	Selagite	2,55 %
		0,92 %		2,66 %
	varianza			= 0,077
	errore quadratico medio			= 0,00598
	coefficiente di variazione			= 7,03 %

BIBLIOGRAFIA.

- [1] ATTEBERRY R. W. e BOYD G. E., « Jour. Am. Chem. Soc. », 72, 4805 (1950).
- [2] BALLCZO e KAUFFMANN, « Microchemie » 38, 403 (1951).
- [3] GREENHALGH M. e RILEY J. B., *Determination of fluorides in natural waters*, « An. Chim. Acta », 25, (1961).
- [4] MORATCHEVSKI Yu. V. e EGOROVA E.N., *Metodi di dosaggio del fluoro nei silicati*, « Izv. Akad. Nauk SSSR », 11, 1320-1328 (1956).
- [5] NIELSEN H. M., *Determination of microgram quantities of fluoride*, « Anal. Chem. », 30, I, 1009 (1958).

(1) I campioni sono stati analizzati nel corso di ricerche varie, e non ne viene qui data alcuna descrizione o riferimento. Per semplicità si sono usate le sigle originali che contraddistinguono le polveri conservate nel nostro laboratorio, per indicarli nella tabella.