

44. ANALISI SPETTRALE DELL'ACQUA FONTE DI FIUGGI.

In questo lavoro riporto i risultati dell'analisi spettrografica del residuo dell'acqua « Fonte di Fiuggi » eseguita per consiglio del compianto Prof. Nicola Parravano.

La « Fonte di Fiuggi » è un'acqua oligominerale, contenente numerosi elementi in piccole quantità ed in tracce la cui presenza contribuirebbe a spiegarne il meccanismo di azione ⁽¹⁾; era quindi opportuno individuarli con un adeguato mezzo di indagine. Solo l'analisi spettrografica poteva rispondere allo scopo trattandosi di svelare elementi presenti in tracce accanto ad altri presenti in notevole quantità.

Le notizie generali, geologiche ed analitiche riguardanti questa sorgente possono desumersi dal quaderno primo della raccolta « Le acque minerali d'Italia » ⁽²⁾ e dalla relativa bibliografia.

Per l'analisi ho avuto a disposizione 24 gr. di residuo ottenuto evaporando in capsula di platino circa 400 litri di acqua. La quantità di residuo di gran lunga superiore a quella necessaria ha permesso di eseguire l'analisi spettrale con diversi metodi il che oltre a dare ripetute conferme degli elementi trovati, ha consentito di fare qualche utile confronto.

Ho eseguito l'analisi sia sul residuo tal quale, sia dopo averlo sottoposto a separazioni, come è consigliato da qualche Autore ⁽³⁾.

Apparecchiatura

Spettrografi. — Per l'esame nell'ultravioletto si è adoperato il grande spettrografo Q. 24 di Zeiss con ottica in quarzo, munito di camera fotografica per lastre del formato di cm. 6 × 24; lo spettro può comprendere le radiazioni di lunghezze di onda fra 2000 e 5800 U.Å. La dispersione è naturalmente massima nell'ultravioletto; tra 2000 e 3000 U.Å., la dispersione media è di circa mm. 0,13 per unità Ångstrom; la definizione delle linee è tale che operando in adatte condizioni di eccitazione, d'illuminazione ed usando lastre dure, è possibile separare il tripletto del ferro

$\lambda = 3099,97; 3100,3; 3100,6$. La luminosità della lente collimatrice è $F: 11,7$; quella dell'obiettivo della camera fotografica è $F: 10$.

Per l'esame nel visibile si è adoperato lo spettrografo con ottica in vetro Gl. 12 Zeiss munito di camera fotografica per lastre 9×12 . Lo spettro può comprendere le radiazioni fra 3600 e 10000 U.Å.; la luminosità della lente collimatrice è $F: 16,6$, quella dell'obiettivo della camera è $F: 24,5$.

Metodi di eccitazione. — Allo scopo di stabilire un confronto si sono adoperati i seguenti metodi di eccitazione:

a) L'arco interrotto secondo il modello recentemente costruito da Gerlach ⁽⁴⁾ con intensità di corrente a corto circuito di 5-6 Ampère, una tensione di 140 Volt cc. ed un arco lungo 2-3 mm.

b) L'arco continuo con una intensità di circa 4 Ampère ed una tensione di 140 Volt cc.

c) L'alta frequenza secondo Gerlach ⁽⁵⁾ con i due tipi di eccitatori descritti dallo stesso Autore ⁽⁶⁾.

d) Il metodo alla fiamma con il dispositivo di Lundegårdh ⁽⁷⁾.

Non fu provata la scintilla condensata perchè in genere non si presta per l'analisi di polveri o di soluzioni.

Furono usati come supporto per il residuo e per la soluzione, carboni puri per analisi spettrale di Ruhstrat, ulteriormente purificati arroventandoli per qualche secondo con un arco d'intensità di circa 15-20 Ampère. Per la ricerca di elementi presenti anche nei carboni più puri come il silicio ed il boro, si ricorse ad elettrodi ausiliari di rame.

Materiale fotografico. — Si usarono lastre super-rapide di Perutz di sensibilità 18/10 Din e si adoperò uno sviluppo al metol-idrochinone.

Modalità di esecuzione. — Trattandosi di analisi qualitativa si è preferito di porre l'eccitatore direttamente davanti alla fenditura dello spettrografo, senza cioè interporre fra essi una lente condensatrice. La larghezza della fenditura è stata, in genere, di mm. 0,01; i tempi di posa furono diversi: da qualche secondo nel caso dell'arco continuo, a qualche minuto per l'arco interrotto. La sostanza si è posta sul carbone inferiore foggato a cratere e funzionante da catodo; talvolta si è fatto evaporare sul carbone qualche goccia della soluzione concentrata del residuo. Su ogni lastra si è sempre raccolto lo spettro dei soli elettrodi sia che fossero di carbone o di rame. Gli elementi presenti sono stati identificati in base

alla presenza delle loro linee ultime, riportate nelle tabelle di Gerlach (⁸) e del Kayser (⁹).

Come si è detto una parte del residuo è stata analizzata direttamente allo stato solido o dopo averlo disciolto in poca acqua bidistillata, un'altra porzione invece, in considerazione della composizione complessa del residuo e della presenza in forte percentuali di alcuni elementi come il calcio, il silicio ed il magnesio, è stata sottoposta a separazioni. I reattivi usati

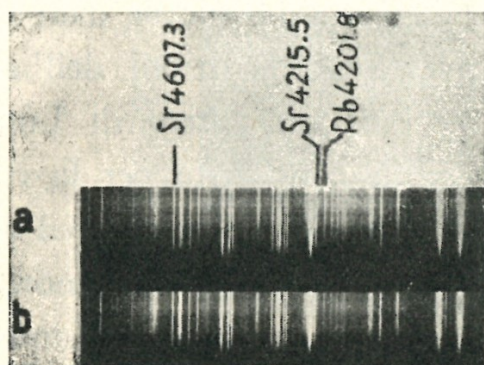


Fig. 1.

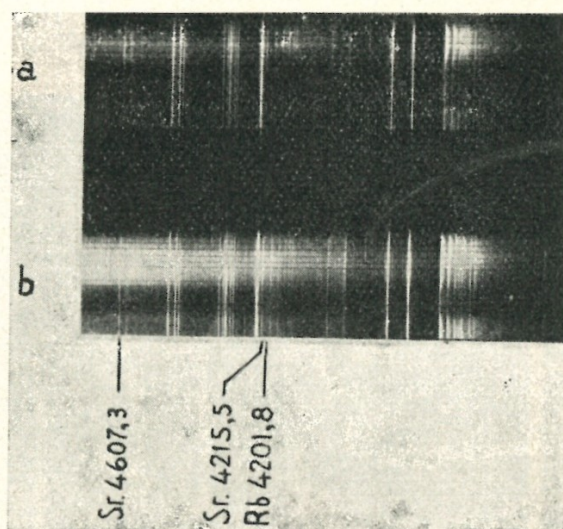


Fig. 2.

furono: acido cloridrico, idrogeno solforato, ammoniaca, cloruro ammonico, carbonato ammonico, carbonato di sodio, alcool etilico. I reattivi erano purissimi ed, in qualche caso, se ne è controllata la purezza in relazione agli elementi da ricercare; l'idrogeno solforato è stato preparato da solfuro di sodio puro ed acido cloridrico. Si è usata acqua bidistillata in apparecchio munito di refrigerante di quarzo. Per la ricerca dei metalli alcalini si è seguito anche il metodo consigliato da L. Fresenius (¹⁰): il residuo è stato trattato con carbonato sodico ed il precipitato ottenuto è stato disciolto e riprecipitato di nuovo; dal filtrato si è eliminato il sodio con acido cloridrico gassoso, preparato con acido solforico concentrato ed acido cloridrico.

Dirò subito che agli effetti della ricerca degli elementi presenti nel residuo in esame, non si è avuto alcun vantaggio a procedere alle accennate separazioni; gli spettri ottenuti dalle diverse porzioni così separate, non erano in complesso, più facilmente identificabili di quelli dati dal residuo tal quale. Naturalmente si attenuavano le intensità delle linee

degli elementi che si erano eliminati, ma la notevole dispersione e la buona definizione delle linee dell'apparecchiatura usata, rendevano agevole anche la lettura degli spettrogrammi del residuo tal quale. Tale lettura era anche facilitata oltre che dalla purezza degli elettrodi di carbone, specialmente dall'uso dell'arco interrotto. E' questo un metodo di eccitazione raccomandabile anche per analisi di polveri e di soluzioni; ha il vantaggio di ridurre le bande del carbone, dando quindi spettrogrammi chiari ed adatti per la identificazione di linee deboli. La riduzione delle bande del carbone dipende dalla bassa temperatura degli elettrodi i

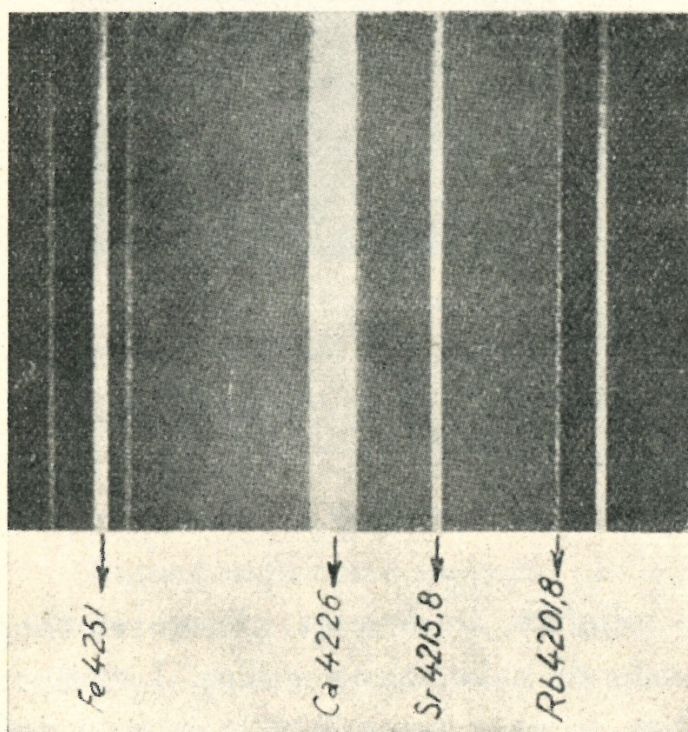


Fig. 3.

quali non si riscaldano eccessivamente a causa del raffreddamento provocato dalle successive interruzioni dell'arco.

Il dispositivo di Lundegårdt consigliato per la ricerca dei metalli alcalini ed alcalini-terrosi, non si è dimostrato nel caso in esame, ove interessava solo la qualitativa, più adatto dell'arco interrotto; e un metodo che per l'energia messa in giuoco è meno sensibile dell'arco interrotto il quale, sia pure in misura inferiore, ha con esso il vantaggio di dare spettri sufficientemente

poveri di bande. Nello spettro di fiamma non si è ritrovato la linea ultima del rubidio 4201,8 che invece è stata messa in evidenza dall'arco interrotto ponendo sull'elettrodo cavo inferiore positivo direttamente il residuo secco. Nella fig. 1 sono riportati due spettrogrammi ottenuti con l'arco interrotto; la riproduzione per quanto accurata non può svelare le linee debolissime visibili invece sulle lastre; tuttavia nei due spettrogrammi si riesce con l'aiuto di una lente a vedere la linea 4201,8 del rubidio.

Anche con l'alta frequenza si è svelato la 4201,8 del rubidio: qualche goccia della soluzione concentrata del residuo è stata lasciata assorbire da compresse di gelatina che sono state poi carbonizzate nello speciale stativo per analisi semiquantitative consigliato da Gerlach (5). Nella fi-

gura 2 sono riprodotti due spettrogrammi ottenuti con l'alta frequenza; il superiore *a* è della sola gelatina, nell'inferiore *b*, dato dal residuo, è visibile la 4201,8 del rubidio che è più evidente nella fig. 3 dove è ingrandito lo spettro *b*, limitatamente alla zona intorno al rubidio. Tale sistema di eccitazione è specialmente adatto per la carbonizzazione di sostanze organiche; la sostanza da carbonizzare poggia su un dischetto di carbone e la scarica scocca tra questo ed un elettrodo di tungsteno, le cui linee non disturbano giacchè sono presenti solo nella parte inferiore dello spettrogramma; anche le bande del carbone sono poco manifeste dato che

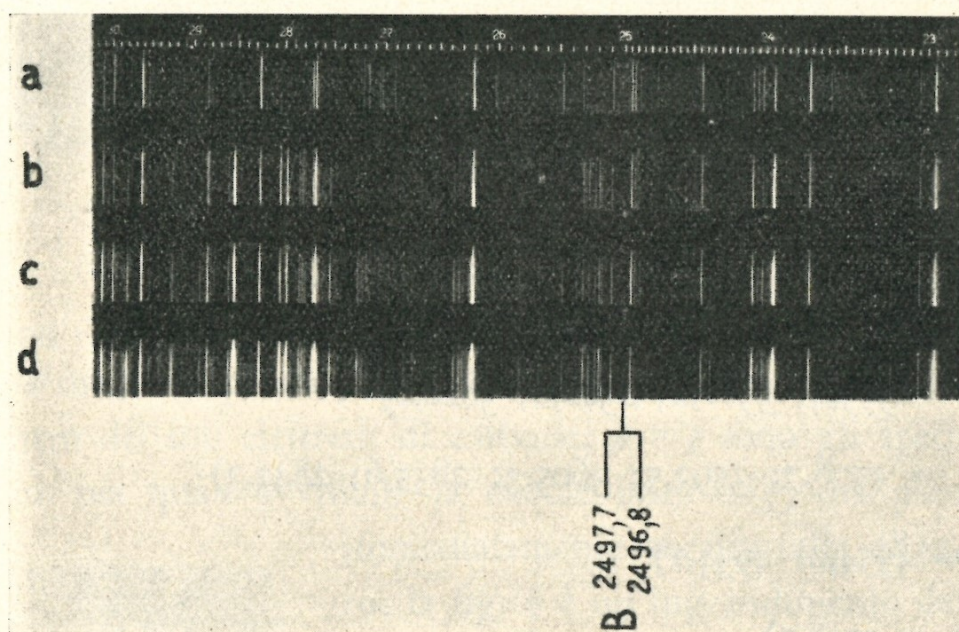


Fig. 4.

esso partecipa poco alla scarica. Naturalmente bisognerà assicurarsi che il supporto di gelatina non contenga gli elementi che si ricercano.

Risultati dell'analisi

Nel residuo sottoposto all'analisi sono stati identificati gli elementi appresso indicati; accanto ad ognuno si riportano per semplificazione solo le principali righe ultime che, per l'apparecchiatura usata e per la presenza di altri costituenti, meglio si sono prestate alla identificazione. L'analisi è soltanto qualitativa; per dare un'indicazione sommaria ed approssimata delle quantità presenti, si sono sottolineati con tre, due ed una crocetta i costituenti presenti in quantità maggiori (tre crocette per le percentuali maggiori ed una per le minori). Gli elementi chiusi fra

parentesi tonde sono presenti in tracce; quelli tra parentesi quadre in tracce minime.

Calcio ($\lambda = 3933,7; 3968,5$)

+ + +

Magnesio ($\lambda = 2795,5; 2802,7; 2852,1$)

+ + +

Silicio ($\lambda = 2881,6; 2516,1; 2506,9; 2528,5; 2514,3; 2524,1; 2519,2$)

+ + +

Stronzio ($\lambda = 4077,7; 4215,5$)

+ +

Potassio ($\lambda = 4044,2; 4047,2$)

+ +

Sodio ($\lambda = 3302,3$)

+ +

Manganese ($\lambda = 2801,1; 2794,8; 2798,3$)

+

Rame ($\lambda = 3247,5; 3274,0$)

+

Fosforo ($\lambda = 2535,6; 2534,0; 2553,3; 2554,9$)

+

Ferro ($\lambda = 2599,4; 3581,2; 2382,0; 3020,6$)

+

Cromo ($\lambda = 3578,7; 3593,5; 3605,3; 2835,6; 2843,3$)

+

Bario ($\lambda = 4554,0; 4934,1$)

+

(Zinco) ($\lambda = 2138,5$)

(Vanadio) ($\lambda = 3184,0; 3185,4$)

(Stagno) ($\lambda = 3175,0; 2840,0$)

(Boro) ($\lambda = 2497,7; 2496,8$)

(Alluminio) ($\lambda = 3961,5; 3944,0$)

[Rubidio] ($\lambda = 4201,8$)

[Argento] ($\lambda = 3280,7; 3382,9$)

[Platino] ($\lambda = 3064,7; 2659,4; 2998,0$)

[Piombo] ($\lambda = 2833,1$).

Per la ricerca del boro si è adoperato l'arco interrotto tra elettrodi di rame; sull'elettrodo inferiore cavo si è posto un poco del residuo o si sono evaporate alcune gocce della sua soluzione concentrata. Nella fig. 4 lo spettro *a* è quello dei soli elettrodi di rame; in *b*, *c*, *d* sono riprodotti i spettri ottenuti con quantità crescenti di residuo. Il doppietto del boro è visibile, naturalmente meglio sulla lastra, in *b*, *c*, *d*.

Le tracce di platino provengono dalla capsula in cui si è evaporato l'acqua; lo stesso può dirsi per le tracce minime di piombo; questo infatti è stato ritrovato nello spettro di scintilla di due pezzetti di platino della capsula. Il piombo è stato identificato dalla presenza della linea $\lambda = 2833$

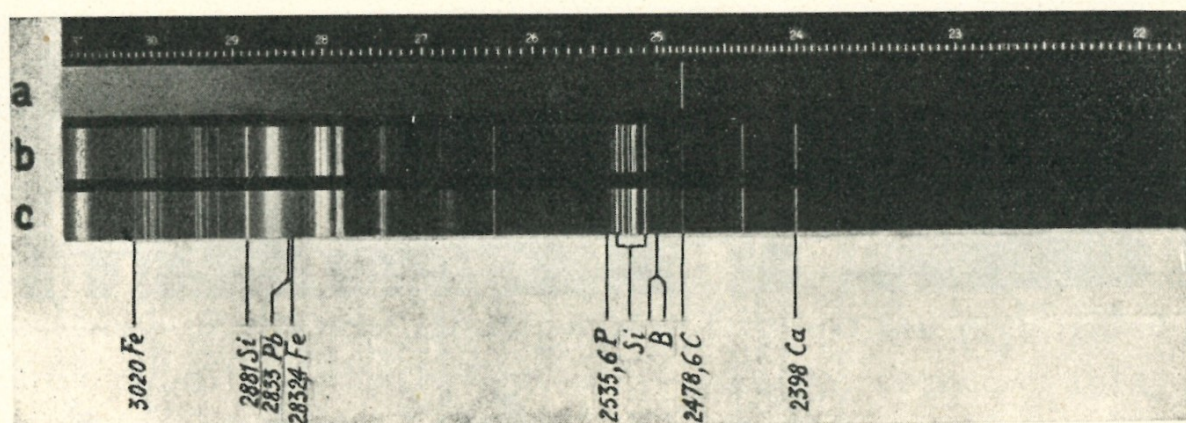


Fig. 5.

che pur non risultando dalle tabelle come la più sensibile è quella che nel caso attuale meglio si presta per la ricerca di questo elemento. Nella fig. 5, *a* è lo spettro dei soli elettrodi di carbone; *b* e *c* sono gli spettrogrammi del residuo, nei quali è visibile la debole linea 2833 del piombo posta

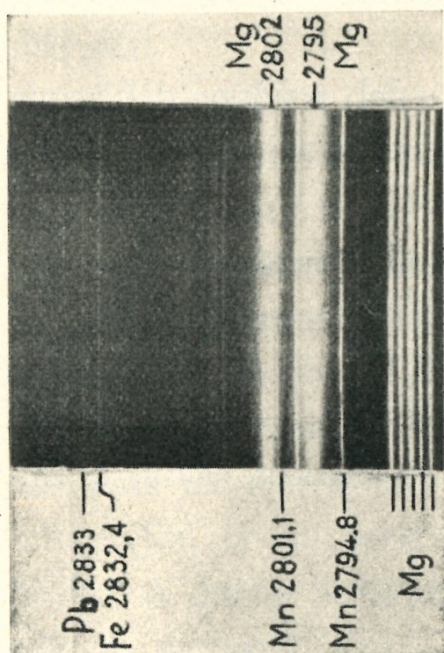


Fig. 6.

immediatamente accanto alla 2832,4 del ferro; la fig. 6 è un ingrandimento dello spettro nella zona vicino alla linea del piombo. Tale linea è così debole che si può ritenere di essere vicino ai limiti di sensibilità; questa, se si usa come eccitazione l'alta frequenza, è tale che permette di svelare, come ha dimostrato Gerlach (⁵), mediante la linea 2833, anche meno di 0,5 γ di piombo cioè mgr. 0,0005; con l'arco interrotto dato l'alta temperatura che si raggiunge nei confronti dell'alta frequenza e come si è avuto occasione di constatare più volte, i limiti di sensibilità aumentano e può pertanto ritenersi che con l'arco interrotto si possano svelare fino a γ 0,1 di

piombo. Supponendo che per un spettrogramma si usino gr. 0,01 di residuo, si avrebbero gr. 0,001 di piombo per 100 gr. di residuo cioè gr. 0,001 di piombo per circa 1660 litri di acqua dato che questa ha un residuo di

gr. 0,061 per litro. Anche se prendiamo come limite di sensibilità solo 1 γ di piombo, la quantità trovata sta a rappresentare mgr. 1 di piombo per 160 litri di acqua. Si tratta quindi di quantità assolutamente trascurabili anche se si vuole ritenere che una parte delle tracce trovate pro-

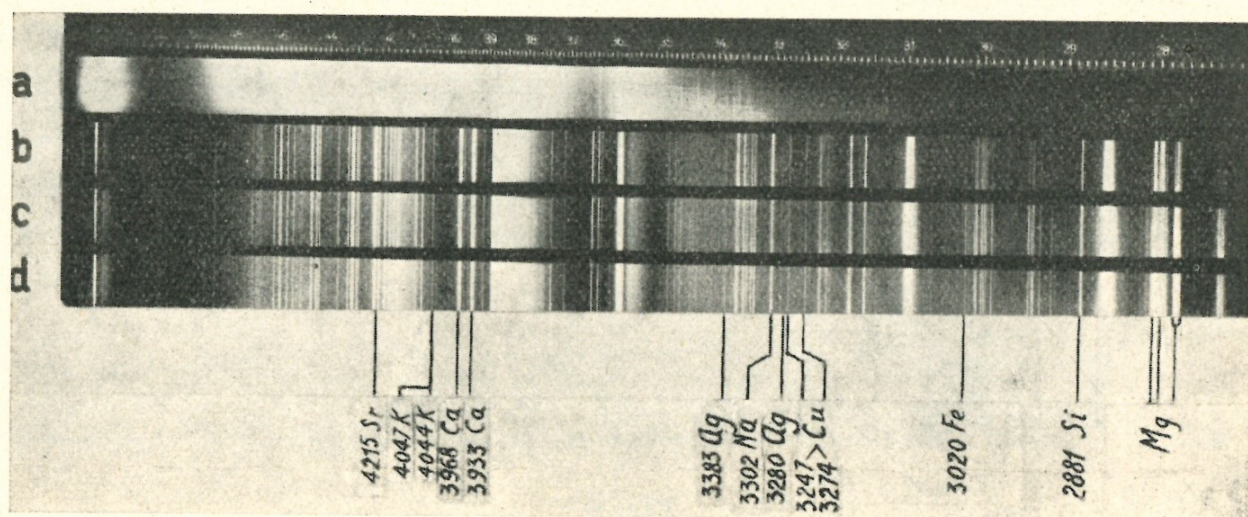


Fig. 7.

vengano dall'acqua. Le figure 5, 7 rappresentano quasi per intero gli spettrogrammi ottenuti con l'arco interrotto; in entrambi lo spettro *a* è quello dei soli elettrodi di carbone; *b*, *c*, *d* quelli del residuo.

RIASSUNTO

E' stata effettuata l'analisi spettrografica del residuo dell'acqua « Fonte di Fiuggi » e sono state fatte alcune considerazioni sui diversi metodi di eccitazione.

Roma. — Istituto di Sanità Pubblica - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) PARRAVANO e M. GIORDANI, Pontificia Academia Scientiarum Acta, 1, 51 (1937).
- (2) « Le acque minerali d'Italia » quaderno primo. Associazione Italiana di chimica, Roma, 1933.
- (3) FRESSENIUS, Z. anal. Chem., 86, 182 (1931).
- (4) Metall-Wirtschaft, 43, 1083 (1937).
- (5) Die Chemische Emissionsspektralanalyse, II Teil, Leopold Voss, 1933.
- (6) Virschows Archiv, 3, 589 (1938).
- (7) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente Gustav Fischer, 1934.
- (8) Die chemische Emissionsspektralanalyse, III Teil, Leopold Voss, Lipsia, 1936.
- (9) Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente, Springer, 1926.
- (10) Loc. cit.