

27. B. VISINTIN e Susana MONTERIOLO. — **Determinazione spettrofotometrica del fluoro con particolare riferimento alle acque. (*)**

Riassunto. — Gli AA., dopo avere passato in rassegna i metodi colorimetrici e spettrofotometrici per la determinazione quantitativa di piccole quantità di fluoro, citati nella letteratura comprendente il periodo 1924-1955 compreso, studiano sperimentalmente l'applicazione dei metodi all'acido pertitanico, all'alizarina-zirconio e all'alluminio-eriochromocianina (PIROTTE e BERGER) nella determinazione del fluoro nelle acque.

Di tali metodi, il primo non ha dimostrato una sensibilità e riproducibilità atta allo scopo suddetto.

Il classico reattivo colorimetrico alla zirconio-alizarina è stato modificato dagli AA. ai fini della sua applicazione spettrofotometrica. La composizione consigliata: alizarina 8×10^{-4} M, zirconio 4×10^{-4} M, H_2SO_4 1,35 N, è risultata la più adatta per una buona stabilità e sensibilità del reattivo. La tecnica spettrofotometrica descritta dagli AA. permette di determinare, per lettura diretta a 530 m μ , quantitativi di F- compresi tra 0,00 e 1,50 mg/l con una approssimazione di 0,03 mg/l, e tra 1,5 e 2,0 mg/l con una approssimazione di 0,03 mg/l.

L'influenza della qualità e concentrazione dell'acido, impiegato nella preparazione della lacca, sulla sensibilità e stabilità della medesima e sulla velocità della reazione cromatica, l'azione della luce, della temperatura e l'eventuale interferenza degli ioni contemporaneamente presenti nelle acque, sono state studiate sperimentalmente, con particolare riguardo alla possibilità o meno di eseguire correzioni alle letture fotometriche.

Infine, dopo uno studio sperimentale del metodo all'alluminio-eriochromocianina che include il controllo dei diversi fattori interferenti, gli AA. consigliano il suo impiego per la determinazione del fluoro nelle acque notevolmente mineralizzate.

Questo metodo si dimostra in grado di determinare quantità di F- comprese tra 2,00 e 8,00 mg/l con una riproducibilità di $\pm 0,03$ mg/l, purchè la temperatura ed il tempo di lettura non differiscano più di $\pm 1^\circ C$ e ± 5 min rispettivamente dai valori impiegati nel tracciare la curva di riferimento.

Per le acque potabili, la tecnica spettrofotometrica descritta dagli AA., con l'impiego del reattivo all'alizarina-zirconio modificato, ha dato ottimi risultati.

(*) Lavoro presentato al XV Congresso Internazionale di Chimica Pura e Applicata. - Lisbona, 9-16 Settembre 1956.

Résumé. — Les auteurs, après avoir examiné les différentes méthodes colorimétriques et spectrophotométriques utilisées pour la détermination quantitative de petites quantités de fluore, parues dans la littérature dans la période 1924-1955 (y compris), ont étudié expérimentalement l'application de ces méthodes à l'acide pertitanique, à l'alizarine-zirconium et à l'aluminium-ériochromocyanine (PIROTTE et BERGER) pour la détermination du fluore dans les eaux.

Parmi ces méthodes, la première n'a fait preuve de sensibilité ni d'exactitude pour le but recherché.

Le réactif colorimétrique classique à la zirconium-alizarine a été modifié par les auteurs en vue de son application spectrophotométrique. La composition conseillée: alizarine 8×10^{-4} M, zirconium 4×10^{-4} M, H_2SO_4 , 1,35 N a paru la plus apte en raison de la bonne stabilité et sensibilité du réactif. La technique spectrophotométrique décrite par les auteurs permet de déterminer, par lecture directe à 530 m μ , des quantitatifs de F^- compris entre 0,00 et 1,50 mg/l avec une approximation de 0,03 mg/l, et entre 1,5 et 2,0 mg/l avec une approximation de 0,05 mg/l.

L'influence de la qualité et concentration de l'acide employé dans la préparation de la laque, sur la sensibilité et stabilité de celle-ci ainsi que sur la vitesse de la réaction chromatique, l'action de la lumière, de la température et la interférence possible des ions présents au même temps dans les eaux, ont été étudiées d'une façon expérimentale; on y a particulièrement envisagé la possibilité d'apporter des corrections aux lectures photométriques.

Enfin, après avoir accompli une étude expérimentale sur la méthode à l'aluminium-ériochromocianine — qui comprend le contrôle des différents facteurs interférents —, les auteurs conseillent son emploi pour la détermination du fluore dans des eaux présentant une minéralisation marquée. Par cette méthode on parvient à déterminer les quantités de F^- comprises entre 2,00 et 8,00 mg/l avec une variation moyenne de $\pm 0,05$ mg/l, à condition que la température et le temps de lecture ne s'éloignent pas plus de $\pm 1^\circ C$ et ± 5 min respectivement, des valeurs adoptées dans la construction de la courbe de référence.

En ce qui concerne les eaux potables, la technique spectrophotométrique décrite par les auteurs, utilisant le réactif modifié à l'alizarine-zirconium, a donné de très bons résultats.

Summary. — Colorimetric and spectrophotometric methods for the determination of small amounts of fluorine, cited in the literature in the period 1924-1955, were first reviewed. The methods using pertitanic acid, zirconium-alizarin and aluminium eriochrome cyanine (PIROT-

TE and BERGER) were then investigated for application to the determination of fluorine in water.

Of these methods, the first did not show the sensitivity and reproducibility required for this application. A spectrophotometric technique has been evolved using a modification of the classical zirconium-alizarin colorimetric reagent. Concentrations of 8×10^{-4} M alizarin and 4×10^{-4} M zirconium in 1.3% N H_2SO_4 , were found most suitable for a reagent of good stability and sensitivity. The spectrophotometric technique described allows the measurement of F^- by direct reading at 530 m μ with concentrations between 0.00 and 1.50 mg/l with an accuracy of 0.03 mg/l and between 1.5 and 2.0 mg/l with an accuracy of 0.05 mg/l.

The effect of the purity and concentration of the acid used for the preparation of the reagents on its sensitivity and stability, and on the velocity of the chromatic reaction, the effect of light and temperature, and the eventual interference by ions present at the same time in the water, were studied experimentally with special attention to the possibility of applying corrections to the photometric readings.

Finally, after experimental study of the aluminium-eriochrome cyanine method, including controls for the various interfering factors, a method is recommended for the determination of fluorine in highly mineralised waters. This method was shown to be suitable for determining F^- in concentrations between 2.00 and 8.00 mg/l with a reproducibility of ± 0.05 mg/l, when the temperature and the period of reading did not differ by more than $\pm 1^\circ$ and 5 min. respectively, from the values used during the construction of the calibration curve.

For drinking water, the spectrophotometric technique using the modified zirconium-alizarin reagent has given the best results.

Zusammenfassung. — Nach einer Übersicht der von 1924-1955 in der Literatur angeführten kolorimetrischen und spektralfotometrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung von geringen Fluormengen führen die Verfasser ein experimentelles Studium der Pertitaniumsäuremethode, der Alizarin-Zirkonium und der Aluminium-Eriochromocyaninmethode (PIROTTE und BERGER) zur Bestimmung des Fluors im Wasser durch.

Die erste der angeführten Methoden hat sich für diesen Zweck als ungeeignet erwiesen da sie nicht die notwendige Empfindlichkeit und wiederholbarkeit der Resultate aufweist.

Das klassische kolorimetrische Zirkonium-Alizarinreagens wurde von den Verfassern den Anforderungen der spektralfotometrischen Analyse angepasst. Die angeratene Zusammensetzung: Alizarin 8×10^{-4} M, Zir-

konium 4×10^{-4} M, H_2SO_4 1,35 N hat sich als die geeignetste für die Haltbarkeit und eine befriedigende Empfindlichkeit des Reagens erwiesen. Die von den Verfassern geschilderte spektralfotometrische Technik gestattet durch eine direkte Messung im 530 m μ Band die Bestimmung des F⁻ in Mengen von 0,00 bis 1,5 mg/l mit einer Annäherung von 0,03 mg/l und in Mengen von 1,5 bis 2,0 mg/l mit einer Annäherung von 0,05 mg/l.

Der Einfluss der Qualität und der Konzentration der verwendeten Säure auf die Empfindlichkeit und Haltbarkeit des dargestellten Lackes und auf die Geschwindigkeit der chromatischen Reaktion, die Wirkung des Lichts, der Temperatur sowie die eventuelle Interferenz der im Wasser vorhandenen Ionen wurden versuchsmässig geprüft; besondere Beachtung findet die Möglichkeit eventueller Korrekturen der fotometrischen Messungen.

Nach einem experimentellen Studium der Aluminium-Eriochromcyaninmethode welches auch die Kontrolle der verschiedenen interferierenden Faktoren umfasste, raten die Verfasser diese Methode zur Bestimmung des Fluors in stark mineralisierten Wässern an. Die Methode gestattet die Bestimmung des F⁻ in Konzentrationen von 2,00 bis 8,00 mg/l mit einer Annäherung von $\pm 0,05$ mg/l vorausgesetzt, dass die Temperatur und Ablesezeit von den in der Konstruktion der Referenzkurve befolgten Werten um nicht mehr als $\pm 1^\circ \text{C}$ bzw. ± 5 Minuten abweichen.

In den Analysen des Trinkwassers hat die von den Verfassern geschilderte spektralfotometrische Technik mit dem modifizierten Alizarin-Zirkoniumreagens ausgezeichnete Ergebnisse geliefert.

PREMESSE

L'interesse per la determinazione colorimetrica di piccole quantità di fluoro, quali possono essere quelle contenute negli alimenti, e più particolarmente nell'acqua potabile, risale agli anni susseguenti alle segnalazioni di CHURCHILL (1934), di SMITH e SMITH (1932), di AINSWORTH (1933) di ELVOVE (1933), etc. sui rapporti esistenti fra la presenza di concentrazioni relativamente elevate di fluoro nelle acque da bere e certe alterazioni dentarie che è possibile osservare in quelle popolazioni che si alimentano con tali acque. Già nel 1892 Sir JAMES CRICHTON BROWN aveva notato l'esistenza di qualche rapporto fra il quantitativo di fluoro nella dieta e la diminuzione delle carie dentarie, ed è stata precisamente la osservazione di una diminuita frequenza dei processi cariosi nelle zone

dove per effetto della alta concentrazione in fluoro nelle acque potabili lo « smalto macchiato » dei denti era molto diffuso (Mc KAY, 1929) a promuovere la « fluorurazione » delle acque potabili quale metodo di prevenzione della carie dentaria. Questo processo, molto diffuso negli Stati Uniti d'America e in qualche stato finitimo, è tuttora discusso in Europa e nella maggior parte dei paesi sudamericani.

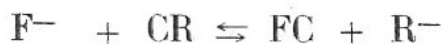
Ovviamente, la determinazione quantitativa del fluoro, sia esso naturalmente presente oppure aggiunto ad arte, è divenuta un'operazione corrente nell'analisi delle acque da bere.

La ricerca di un metodo adatto a questa determinazione si orienta, logicamente, nell'ambito della colorimetria o meglio della spettrofotometria, essendo questi, in linea di massima, i metodi che uniscono ad una buona sensibilità ed esattezza, una facilità di esecuzione così da renderli più adatti al lavoro in serie. La voluminosa bibliografia esistente su questo argomento, che si inizia con i lavori di DE BOER nel 1924, ne è una consistente conferma.

CENNI SULLA BIBLIOGRAFIA DEI METODI COLORIMETRICI E SPETTROFOTOMETRICI PER LA DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DI PICCOLE QUANTITÀ DI FLUORO.

Nel passare in rassegna la letteratura riguardante questo argomento, la quale si estende al periodo che va dal 1924 a tutto il 1955, tralasciamo di occuparci dei metodi volumetrici e prendiamo in considerazione soltanto le colorimetrie, per le ragioni suesposte.

E' opportuno segnalare che l'analisi colorimetrica dei fluoruri è essenzialmente indiretta non essendo finora stata descritta una reazione colorata, degli ioni in questione, atta ad essere usata nella determinazione colorimetrica (l'unica eccezione è il metodo della torio-4-o-arsenofenilazo-N-1-naftiletilendiamina, sul quale torneremo più avanti). La determinazione quantitativa è basata infatti sulla decolorazione prodotta dal fluoro a carico di complessi colorati di determinati metalli, ai quali l'alogeno sottrae la parte metallica. La concentrazione di fluoro presente viene dedotta dalla entità di tale decolorazione. La reazione sulla quale sono basati questi metodi può essere rappresentata dallo schema generico



dove CR è il composto colorato del catione C e FC il corrispondente complesso fluorato.

In base a questo schema, le condizioni ideali richieste per la deter-

minazione colorimetrica, o meglio spettrofotometrica, del fluoro si possono riassumere come segue:

a) conveniente colorazione del composto CR, che dovrebbe essere solubile e la cui soluzione dovrebbe avere una buona stabilità;

b) totale spostamento a destra dell'equilibrio della reazione in presenza di fluoruri e buona stabilità del complesso fluorurato FC;

c) mancanza di formazione di complessi tra C ed altri anioni eventualmente presenti nel liquido da analizzare;

d) mancanza di formazione di complessi fra F⁻ ed altri cationi contemporaneamente presenti;

e) buona capacità tampone del reattivo, in considerazione del fatto che molti dei coloranti adoperati sono anche indicatori di pH;

f) basso gradiente di variazione del colore con la temperatura ed il tempo di reazione;

Si può affermare che nessuno dei reattivi finora proposti possiede tutti i requisiti suddetti. Il gruppo di metodi più importante si basa sulla decolorazione di lacche che non costituiscono vere e proprie soluzioni e vengono più o meno stabilizzate, o con artifici di preparazione, o per aggiunta di apposite sostanze; ne deriva logicamente una stabilità del reattivo non ideale. Un altro gruppo di metodi nei quali si impiegano reattivi solubili (ad esempio, soluzioni di sali ossidati con perossido di idrogeno), risponderebbe al primo requisito, ma i colori ottenuti sono inferiori, dal punto di vista spettrofotometrico, a quelli delle lacche.

Per quello che riguarda eventuali interferenze tutti i metodi, senza eccezione, sono disturbati dalla contemporanea presenza di alcuni ioni diversi dal fluoro dato che, oltre alla possibilità da parte di diversi anioni di concorrere col fluoro alla formazione del complesso metallico, notevole è la capacità dei fluoruri di formare complessi con diversi cationi, soprattutto con i trivalenti [v. E. SCHEFFER e E. HAMMAKER ⁽¹⁾].

I reattivi proposti per la determinazione spettrofotometrica o semplicemente colorimetrica del fluoro sono tutti composti colorati dei seguenti cationi: ferrico, alluminio, titanico, torio e zirconio. E' stata inoltre consigliata la utilizzazione del complesso silico-molibdico, ma nessun metodo è stato finora sviluppato su questa base.

Uno studio critico dei reattivi proposti per la determinazione del fluoro per via fotocolorimetrica, che tiene conto dei diversi fattori emergenti dallo schema sopracitato, è stato pubblicato da E. BABKO nel 1947 ⁽²⁾; sulle conclusioni a cui esso giunge, torneremo alla fine di

questa rassegna bibliografica. Detto Autore si è occupato, in precedenza, dei complessi fluorurati dello ione ferrico ⁽³⁾.

I reattivi proposti per la determinazione colorimetrica e spettrofotometrica dello ione fluoro, che ora enumeriamo, sono composti colorati il cui ione metallico, Fe, Al, Zr, Th, Ti, è suscettibile di formare con il fluoro un complesso. Per quanto concerne lo ione ferrico, sono stati adoperati composti che detto metallo può originare, soprattutto con l'acetilacetone, con il ferron, con l'acido solfocianico, con l'acido salicilico, con l'acido 5-fenilsalicilico, con il resacetofenone.

Il complesso *ferrico-acetil-acetone* è stato proposto da ARMSTRONG ⁽⁴⁾ nel 1933, dopo aver saggiato ⁽⁵⁾ anche i composti ferrici dell'acido salicilico, dell'acido solfocianico, della 8-idrossichinolina e dell'acetilacetone. La scelta è stata determinata dalla maggiore stabilità del reattivo e da una minore sua dipendenza dal pH; l'A. segnala la interferenza dovuta a solfati, a cloruri e a bicarbonati e la necessità perciò di separare il fluoro per distillazione prima della sua determinazione.

Nel 1934, L. WILCOX ⁽⁶⁾ riprende il metodo di ARMSTRONG ritenendolo più adatto di quello al solfocianuro di FOSTER, come diremo più avanti, essendo meno influenzato dalla presenza di solfati e di cloruri e, adottando una tecnica fotometrica, modifica sensibilmente la composizione dei reattivi. Inoltre determina la concentrazione del fluoro fra 0 e 5 mg/l con una approssimazione di 0,1 mg/l; calcola e corregge la influenza dei solfati, facendo precedere l'operazione, anche in questo caso, dalla separazione del fluoro per distillazione.

FOSTER ⁽⁷⁾ propone, nel 1932, la reazione di decolorazione del *solfocianato ferrico* ad opera dello ione fluoro, determinando colorimetricamente la quantità di ione ferrico che rimane legata all'acido solfocianico, in presenza dello ione fluoro e calcolando la concentrazione di quest'ultimo per differenza. Si determinano in tal modo concentrazioni comprese fra 25 e 400 mg/l di ione fluoro. Viene segnalata la influenza dei solfati e dei cloruri (per concentrazioni maggiori rispettivamente a 200 ed a 500 mg/l) mentre non viene riscontrata alcuna interferenza per lo ione nitrico.

Secondo FOSTER, questo metodo presenta il vantaggio, rispetto a quelli basati sulla decolorazione di lacche, di una buona stabilità da parte del reattivo; inoltre la reazione è istantanea e non è soggetta ad ulteriori variazioni col tempo. Si fa presente d'altro canto che S. LACROIX e M. LABALADE ⁽⁸⁾ hanno sperimentato che il solfocianato di ferro subisce, col tempo, variazioni a causa di una lenta ossidazione del residuo solfocianico ad opera degli ioni Fe^{+++} .

La tecnica del solfocianato è stata suggerita da CHEMODANOVA nel 1939 per la determinazione del fluoro nell'aria (⁹).

A. SHAKHKELDIAN e E. SERDOBOVA applicarono fotolorimetricamente questo metodo nel 1940 servendosi di un filtro blu (¹⁰): si dosano in tal modo quantità di fluoro comprese fra 0 e 3,00 mg in cm³ 100 di soluzione acquosa, con una approssimazione dell'1,3%. Non si conosce tuttavia la sensibilità del metodo, non essendo stato possibile consultare la pubblicazione originale. Gli equilibri chimici di tale metodo sono stati studiati da A. BABKO e K. KLEINER (¹¹) nel 1946, allo scopo di fissare le condizioni più favorevoli per la colorimetria.

L'influenza degli ioni interferenti, generalmente presenti nelle acque, sul metodo al solfocianato, è stata in parte corretta con la tecnica proposta da R. INGOLS, E. SHAW, W. EBERHARDT e S. HILDEBRAND (¹²), nel 1950, secondo la quale, invece di misurare l'effetto decolorante ottenuto, si misura:

- 1) l'intensità del colore risultante dalla reazione della soluzione campione con solfocianato ferrico e ossicloruro di zirconio;
- 2) l'intensità del colore che si ottiene trattando la soluzione campione con solfocianato ferrico;
- 3) l'intensità del colore dovuto alla soluzione di solfocianato ferrico.

La decolorazione che viene misurata in 1) è dovuta soltanto alla azione delle sostanze interferenti, perchè lo ione fluoro forma con lo ione zirconile complessi più stabili di quelli ferrici e quindi la simultanea presenza dello ione zirconile annulla l'azione decolorante dello ione fluoro sul complesso ferrico. La decolorazione che si osserva in 2) è dovuta all'azione del fluoro e di sostanze che interferiscono, simultaneamente presenti nella soluzione campione.

Si deduce che la differenza fra le densità ottiche 1) e 2) ci dà il valore della concentrazione del ione fluoro; la differenza tra le densità ottiche 3) e 1) è da attribuirsi principalmente ai solfati o ad altre eventuali sostanze capaci di formare complessi col ferro. Le densità ottiche si misurano a 490 m μ ; a pH 1,9 la reazione è completa in 90 sec.; le colorazioni, in ambiente buio e a 20°C, sono stabili per 4 ore.

Detto metodo è piuttosto complicato, (secondo quanto ammettono gli stessi AA.), poichè si hanno 3 variabili, ma è tuttavia dotato di una buona sensibilità; inoltre la reazione è istantanea. L'ambito entro il quale detto metodo può essere applicato non è molto ampio, dovendosi modificare il pH a scapito della sensibilità del metodo stesso per quantità di fluoro che superino 1,4 mg/l.

Il complesso formato dallo ione ferrico coll'acido β -solfosalicilico, solubile in acqua e di colore viola, è decolorato per effetto dello ione fluoro, essendo il complesso ferrico-fluoruro più stabile di quello ferrico-acido solfosalicilico. In base a questa osservazione, D. MONNIER, Y. RUSCONI e P. WENGER ⁽¹³⁾ studiarono, nel 1946, la composizione del reattivo più adatta per la colorimetria, eseguendo curve di riferimento con soluzioni pure di NaF a pH 3 e con un tempo di lettura compreso tra le 3 e le 4 ore. La reazione non segue la legge di Beer e l'errore massimo non supera il 5%, quando la soluzione, in cui è presente il fluoro, è pura. Il tenore minimo in fluoro, determinato dagli AA, è di 41 mg/l.

Nel 1947, M. KORTÜM-SEILER ⁽¹⁴⁾ applicò detto metodo e dalle sue esperienze è risultato che: il valore del pH viene fissato in ragione di 2,7 ed il massimo assorbimento lo si riscontra in corrispondenza di 550 m μ . La decolorazione è da attribuirsi sia allo ione fluoro che a quello fluosilicico ed il colore si mantiene stabile per qualche giorno. Ha importanza, in questo caso, il valore del pH; i risultati che si ottengono appaiono alterati dalla presenza di altri ioni (debbono essere assenti soprattutto i fosfati).

Nel 1948, R. FOLEY e R. ANDERSON ⁽¹⁵⁾ intrapresero uno studio sui complessi ferrico-solfosalicilici, con riferimento all'azione esercitata dal pH, i cui valori variavano nell'ambito tra 1 e 9: il ferro e l'acido solfosalicilico reagiscono nel rapporto 1:1 per formare un complesso di colore viola, la cui stabilità dipende dall'acidità del mezzo.

Nel 1950, S. LACROIX e M. LABALADE ⁽⁸⁾ ripresero lo studio dell'applicazione di questo complesso nell'analisi colorimetrica dello ione fluoro. L'influenza del pH venne accuratamente studiata, deducendo che il complesso si dissocia notevolmente a pH inferiore a 2; d'altro canto non è possibile superare, al riguardo, il valore di 4, dato che a questo valore avrebbe inizio la precipitazione dell'idrossido ferrico. E' stato pertanto stabilito di operare a pH 2,5, con una approssimazione di 0,1; gli AA. confermano l'osservazione di MONNIER, RUSCONI e WENGER nel senso che il complesso ferrico-solfosalicilico, il cui massimo di assorbimento è situato in corrispondenza di 500 m μ , non segue la legge di Beer. La soluzione reattivo, dopo un aumento della densità ottica, nelle prime 3 ore, si mantiene stabile per 10 giorni, dopo di che essa diminuisce lentamente. La reazione di decolorazione, in seguito alla formazione dello ione FeF^{++} , non segue la legge di Beer; le curve di riferimento devono essere eseguite con un accurato controllo della temperatura.

Il metodo permette la determinazione di 0,4 mg/l di fluoro; ma si raggiunge precisione migliore (0,3%) tra 50 e 80 mg/l di fluoro. Interferiscono molti cationi, particolarmente Al^{+++} , Fe^{+++} , Sr^{++++} , Be^{++} ,

Zr^{++++} , Ti^{++++} e molti anioni, tra cui i fosfati, borati, solfati, cloruri e silicati.

Gli AA. hanno applicato detto metodo alla determinazione del fluoro nella criolite, nel fluoruro di alluminio e nel fluoruro di calcio.

A nostro parere questo reattivo non presenta una sensibilità tale da essere applicato all'analisi delle acque.

La reazione di Yoe, ossia la colorazione verde prodotta dallo ione ferrico con l'acido 7-iodio-8-idrossichinolin-5-solfonico (Ferron), è già stata applicata nel 1936 da H. SWANK e M. MELLON ⁽¹⁶⁾ per il dosaggio spettrofotometrico del ferro. In tale pubblicazione, in cui si trova uno studio completo sulle interferenze e sulle condizioni più adatte per tale determinazione, viene citata l'interferenza dei « fluoruri » e definita « considerevole ».

Nel 1939, J. FAHEY riprende lo studio di questo reattivo ⁽¹⁷⁾ allo scopo di trovare un metodo colorimetrico per la determinazione dello ione fluoro in certe rocce, dato che in presenza di questo ione a pH 4,2, il colore passa al giallo. L'A. cita soltanto l'interferenza di soluzioni colorate, poichè il processo di estrazione del fluoro dalla roccia elimina gli altri possibili interferenti. Il reattivo è inalterabile per la durata di sei mesi e pare anzi esserlo indefinitamente. L'A. accenna ad una eventuale applicazione nelle analisi delle acque ma, in tale caso, la sensibilità è piuttosto bassa (1 mg/l di F).

Lo stesso metodo, preceduto da separazione del fluoro mediante distillazione, è stato ripreso e modificato nel 1942 da P. URECH ⁽¹⁸⁾ che lo ha reso fotocolorimetrico, senza però variare la sua bassa sensibilità (anche tale modifica era destinata all'analisi delle rocce).

Infine T. WADHANI ⁽¹⁹⁾ descrive un metodo fotocolorimetrico, con filtro rosso, basato sulla stessa reazione, sempre a pH 4,2, secondo il quale si determinano quantità di F comprese tra 0,068 e 6,8 mg/l, con uno scarto del 2,85% sul valore reale per quantità di alogeno comprese fra 0,6 e 3,4 mg/l. Il rapporto fra intensità di colorazione e concentrazione di fluoro è lineare. Interferiscono in questa determinazione: le sostanze ossidanti e riducenti, il nitrato di torio e di Zr, il silicato di Na, tutti quei metalli che formano cloruri insolubili nonchè i sali che possano diminuire l'intensità della colorazione.

I complessi *ferrico-acido-5-fenilsalicilico* e *ferrico-resorcilaldossima* dopo uno studio sperimentale condotto su 18 diversi complessi organo-ferrici colorati, sono stati proposti da M. NICHOLS e A. CONDO ⁽²⁰⁾ come reattivi più adatti, data la loro sensibilità, conservazione e riproducibilità, per la determinazione fotometrica dello ione fluoro. Sono stati scartati i complessi di cui fanno parte: la aminopirina, l'acido cromotropico,

il dinitroresorcinolo, la ematossilina, l'isonitrosodimetilididroresorcinolo, la salicilaldossima, la sim-difenilcarbazide e l'acido tannico, in quanto che forniscono colori poco stabili, o perchè non sono decolorati dal fluoro.

Altri 10 complessi sono stati sperimentati allo scopo di fissare le condizioni ottime di pH e di concentrazione dello ione ferrico, onde raggiungere la massima sensibilità (risultante dai valori delle letture fotometriche per differenze di 1 mg/l di fluoro).

Dai risultati ottenuti, si può stabilire un ordine di sensibilità decrescente per i seguenti complessi del ferro trivalente:

1) p. resorcilaldossima; 2) acido 5-fenilsalicilico; 3) resacetofenone; 4) acido beta-resorcinico; 5) acetilacetone; 6) acido solfosalicilico; 7) Tiferron; 8) acido cojico; 9) acido salicilico; 10) ferron.

Essendo 1), 2) e 3) i reattivi più sensibili, gli AA. hanno eseguito su di essi ulteriori ricerche tendenti a determinarne la stabilità, la riproducibilità dei risultati e le interferenze esercitate da altri ioni.

Sebbene la beta-resorcilaldossima sia il reattivo più sensibile, viene abbandonato per mancanza di stabilità.

Il complesso *ferrico-5-fenilsalicilico* permette la determinazione di quantità di fluoro fra 0 e 6 mg/l a 575 m μ ; la reazione segue la legge di Beer ed i colori ottenuti sono stabili per lungo tempo. Interferiscono i solfati, l'alluminio, i fosfati, tra gli ioni più comuni presenti nelle acque.

Col complesso *ferrico-resacetofenone*, la decolorazione segue la legge di Beer fra 0 e 6 mg/l di F a 465 m μ . I colori si mantengono stabili alla luce del giorno, per la durata di sei ore. Fra i cationi più comuni nelle acque, interferisce l'alluminio. La presenza di solfato, fino alla concentrazione di 100 mg/l, non altera i risultati; altrettanto dicasi per il Br e per il Ca; per il Mg fino a 50 mg/l, per il Cu e il Co fino a 5 mg/l e per il Ni fino a 10 mg/l. Gli AA. non accennano all'eventuale azione di maggiori concentrazioni di questi interferenti; essi danno le condizioni alle quali è necessario operare la determinazione, in presenza di 5 mg/l di Al.

Anche la fluorurazione della *meta-emoglobina* è stata proposta come metodo di dosaggio spettrofotometrico ($\lambda = 610-620$ m μ) del fluoro in tossicologia, da M. FABRE e S. BAZILLE nel 1933 ⁽²¹⁾. Le quantità di fluoro così dosate sono comprese tra 0,1 mg e 3,4 mg di fluoruro di sodio in 10 cm³ di soluzione. Non ci risulta, dalla letteratura, che vi siano altre applicazioni di questa reazione nelle quali la sensibilità sia stata portata a valori più confacenti al nostro scopo.

Nel 1950, anche le soluzioni fortemente colorate, date dal Fe^{+++} in

soluzione concentrata di NaBr, e già usate nella determinazione fotometrica di piccole quantità di ferro, sono state impiegate per dosare il fluoro da ERLER ⁽²²⁾.

L'A. approfitta della poca solubilità del complesso bromuro-ferrico, presente nella soluzione, il quale, in presenza dello ione fluoro, si trasforma nel complesso fluoro-ferrico più stabile, determinando una decolorazione della soluzione medesima che viene misurata fotometricamente. Però, anche in questo caso, la sensibilità è bassa, essendo la curva di riferimento definita fra 5 e 50 mg di F per 100 cm³ di campione.

La decolorazione dei complessi colorati dell'alluminio, ad opera del fluoro, costituisce la base di parecchi metodi fotocolorimetrici per la determinazione del fluoro.

Nel 1938, R. OSHEROVICH ⁽²³⁾ propose, come reattivo colorato, l'*aluminio-alluminon* (triammonio-aurintricarbossilato), sviluppando un metodo abbastanza semplice: a 10-20 cm³ di campione contenente da 0,06 a 0,14 mg di fluoro, viene aggiunto il reattivo ed il volume viene portato a 100 cm³. Il colore può essere confrontato, dopo un'ora, con i campioni di riferimento.

Nel 1940, FELDMAN riprende questo metodo, senza però ottenere gli stessi risultati di OSHEROVICH, il quale, nella stessa pubblicazione del FELDMAN, discute tali risultati ⁽²⁴⁾.

Nel 1941, P. CLIFFORDS ⁽²⁵⁾ col suo « Rapporto sul fluoro » sviluppa un metodo fotometrico, basato sullo stesso principio, studiando le migliori condizioni per ottenere colori riproducibili e stabili. In questa pubblicazione sono messi in evidenza i particolari del metodo usato che consente la determinazione fotometrica ($\lambda = 524 \text{ m}\mu$) di quantità di fluoro comprese tra 0 e 0,1 mg/75 cm³ di campione, con una buona approssimazione (massimo errore = 2,4%). Per raggiungere questi risultati, si debbono controllare diversi fattori, come ad es. la temperatura ed il tempo: i primi 30 minuti a 80°C, seguiti da 15 minuti alla temperatura ambiente, ma non al di sotto di 20°C; alla fine di questi 45 minuti, la lettura deve essere fatta non oltre i 30 minuti. Il pH viene fissato a 4,2. Interferiscono i fosfati, i nitrati, i nitriti e altre sostanze riducenti, come l'anidride solforosa; non interferiscono i solfati. I diversi cationi non sono stati sperimentati, poichè essi vengono allontanati mediante distillazione della soluzione in esame.

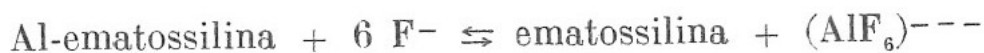
Un altro reattivo colorimetrico dell'alluminio, l'*ematossilina*, è stato impiegato da H. OKUNO ⁽²⁶⁾, nel 1942, per dosare colorimetricamente il contenuto in fluoro nelle acque di varie sorgenti termali, a HOKKARDO ed a MANCHUKUO, come pure in quelle di fiume e del sottosuolo della prima località ⁽²⁷⁾.

Nel 1952, M. PRICE e O. WALKER ⁽²⁸⁾ riprendono lo studio di questo reattivo; non sono però in grado di confermare i risultati di OKUNO, perchè intralciati dalla bassa stabilità della ematossilina che sembra subire una ossidazione allo stato disciolto, come appare dalle variazioni di colore della lacca reattivo. Nonostante ciò, gli AA. riescono a mettere a punto un metodo spettrofotometrico, impiegando come reattivo la alluminio-ematossilina. Detto metodo differisce tecnicamente da quello di OKUNO e consente la determinazione di quantità di fluoro comprese tra 0 e 1,5 mg/l con uno scarto di 0,05 mg/l. Le letture vengono eseguite, dopo 4 ore di reazione, a 550 m μ . La lacca reattivo si mantiene inalterata per un periodo di 9 giorni, dopo di che, verso il 26° giorno, e prevalentemente nell'esame di campioni a piccola concentrazione di fluoro, presenta variazioni considerevoli (100%). Il pH della reazione viene fissato e mantenuto a 4,6. La reazione non avviene per valori di pH superiori a 6 e fra 5 e 6 vi è la probabilità di precipitazione dell'alluminio; per valori inferiori a 4,2, il colore è troppo debole ed il metodo poco sensibile. Vengono citate le interferenze dovute allo ione solforico (oltre i 200 mg/l) ed ai fosfati.

Quasi contemporaneamente, G. HUNTER, B. MC NULTY e E. TERRY ⁽²⁹⁾ riportano un metodo basato sulla stessa reazione di quello precedente ma che differisce da questo in molti particolari: gli AA. affermano di averlo impiegato, con buoni risultati, già dal 1951. Detto metodo serve per quantità di fluoro comprese tra 0 e 30 mg/l, con un errore che non supera il 10%. La determinazione viene eseguita a 570 m μ ; la reazione non si stabilizza con il tempo ma le variazioni che subisce dopo 65-70 minuti possono ritenersi dell'ordine degli errori sperimentali. Il pH viene fissato a 4,9 per conciliare le esigenze della stabilità della lacca reattivo (stabilità che si ottiene per aggiunta di gomma arabica) con quelle di una migliore sensibilità nella decolorazione per i fluoruri. Non essendo però possibile raggiungere una perfetta stabilità del reattivo, è sempre necessario preparare un campione in bianco e tener conto delle differenze di assorbimento fra questo e i diversi campioni, invece degli assorbimenti assoluti.

Gli AA. ritengono opportuno operare a temperatura ambiente, sebbene sia accertata una influenza della temperatura. Essi hanno inoltre studiato accuratamente l'eventuale interferenza di ioni contemporaneamente presenti, concludendo sulla necessità di eliminare i seguenti ioni che disturbano la reazione: Cu⁺⁺, Ag⁺, Be⁺⁺, Al⁺⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Ce⁺⁺⁺⁺, Zr⁺⁺⁺⁺, Sn⁺⁺, Cr⁺⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Ru⁺⁺⁺, MnO₄⁻, AsO₄⁻⁻⁻, AsO₂⁻, NO₂⁻, SiO₃⁻⁻, MoO₄⁻⁻, VO₄⁻⁻⁻, C₂O₄⁻⁻, tartarico. Non interferiscono i solfati, i fosfati nè i cloruri fino a

quantità di 4800 mg/l, 4 mg/l, 3000 mg/l, rispettivamente. E' utile rilevare la discordanza di questi risultati con quelli riportati da WALKER e PRICE, prima citati. Anche per quanto riguarda la natura della reazione di decolorazione, i due gruppi di ricercatori non sono concordi, mentre per WALKER e PRICE la reazione può essere rappresentata dallo schema:



secondo B. MC NULTY e G. HUNTER (³⁰), in un lavoro dedicato allo studio del meccanismo della reazione in questione, i prodotti formati nella reazione tra lo ione fluoro e l'alluminio della lacca, sono rappresentati dalle formule $\text{AlF}(\text{OH})_2$ o $\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}^-$; inoltre, circa la natura della lacca-reattivo, il complesso colorato sarebbe formato dall'alluminio con l'ematina (prodotto di ossidazione della ematossilina in soluzione).

L'applicazione del metodo alla determinazione del fluoro in acqua potabile, acqua di scarico e acqua di mare, è descritta in un'altra pubblicazione di J. BEVERIDGE, G. HUNTER e B. MC NULTY (³¹).

La decolorazione della lacca *alluminio-eriocromocianina* è stata impiegata come metodo per il dosaggio fotometrico di piccoli quantitativi di fluoro da F. RICHTER (³²) nel 1949. Il metodo si basa sulla formazione di complessi dell'alluminio col fluoro, a partire dai composti $\text{Al}(\text{ER})$, $\text{Al}(\text{ER})_2$, $\text{Al}(\text{ER})_3$ dove ER = eriocromocianina. Le misure vengono eseguite con il fotometro di Pullfrich e a pH 3,8; tra le varie lacche-reattivo saggiate, la $\text{Al}(\text{ER})$ dimostra di essere la più colorata. Il dosaggio è applicato a silicati contenenti Al e Mg ed è in grado di determinare quantità di F fra 8 e 16% (in campioni solidi). Gli AA. però precisano che i migliori risultati si ottengono con piccole concentrazioni di fluoro.

La stessa reazione è stata proposta, come metodo colorimetrico per il dosaggio dello ione fluoro, da THRUN (³³) nel 1950. In questa colorimetria (visuale) vengono determinati quantitativi di fluoro fra 0,1 e 10 mg/l con una precisione che va dal 25 al 2,5%.

Il metodo venne posteriormente trasformato in spettrofotometrico da PIROTTE e A. BERGER (³⁴) i quali l'hanno adottato al dosaggio dello ione fluoro nelle acque potabili. La determinazione viene fatta direttamente sul campione d'acqua a pH 5,6 e $\lambda = 530 \text{ m}\mu$; il tempo di reazione viene fissato tra 15 e 30 minuti. L'errore diminuisce, come conseguenza della misura spettrofotometrica, a valori fra 10 e 1%. Gli AA. osservano che la stabilità del reattivo non va oltre un mese, dopo di che la lacca incomincia a precipitare. Si può ovviare alla limitata stabilità del reat-

tivo ed alle differenze di composizione, inerenti la preparazione della lacca, eseguendo una prova in bianco contemporaneamente a quella del campione e rappresentando nelle curve di riferimento i valori di

$$\frac{A_0 - A}{A_0} = f [F^-]$$

dove A_0 è l'assorbimento corrispondente alla prova in bianco e A quello del campione in esame.

Gli AA. non modificano i limiti per la determinazione fissati da Thrun (0,1 a 10 mg/l) nè le interferenze: HCO_3^- interferisce per alterazione del pH; Cl^- e NO_3^- non dimostrano di interferire sino a concentrazioni di 1000 mg/l, lo stesso può dirsi per i solfati fino a 750 mg/l, lo ione ferrico e quello di alluminio fino a 1 mg/l, il Ca^{++} ed il Mg^{++} fino a 50 mg/l, la SiO_2 fino a 6 mg/l ed il Na^+ fino a 5000 mg/l.

La fluorescenza dimostrata dai complessi dell'alluminio con determinati reattivi organici viene diminuita dalla simultanea presenza del fluoro che concorre, con la molecola organica, alla formazione dei rispettivi complessi d'alluminio. Questa circostanza è stata sfruttata per la determinazione di piccolissime quantità di fluoro, essendo la reazione molto sensibile.

WILLARD e HORTON ⁽³⁵⁾ nel 1952, misurando la diminuzione della fluorescenza del complesso *alluminio-morina* in soluzione alcoolica al 50% e a pH 4,9, riescono a dosare quantitativi di fluoro dell'ordine di 0,2 γ con notevole precisione. Lo stesso reattivo alluminio-morina è stato adoperato recentemente da J. BOUMAN ⁽³⁶⁾ che, modificato alquanto il metodo Willard e Horton, lo applica alla determinazione dello ione fluoro nell'acqua, dosandolo su 0,25 cm³ di campione, con una approssimazione di $\pm 0,02 \gamma$ di F/cm³.

W. POWELL e J. SAYLOR ⁽³⁷⁾ propongono altri metodi (1953) anch'essi basati sulla diminuzione della fluorescenza di complessi di alluminio ad opera del ione fluoro; i reattivi adoperati sono l'*eriocromo-rosso B* ed il *supercromo Garnet Y*. Questi metodi sono stati controllati per concentrazioni di fluoro comprese fra 0,2 e 100 γ : entrambi i coloranti si sono mostrati capaci di fornire la stessa precisione.

Interferiscono seriamente il Cu^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Cr^{+++} , Be^{++} e Th^{++++} , non così gli anioni, compresi il SO_4^{--} e PO_4^{---} .

Il colore giallo prodotto dalla reazione del *perossido di idrogeno*

sui sali di titanio, in presenza di acido solforico, viene diminuito per effetto del fluoro che forma con il titanio un complesso fluorurato. La decolorazione della soluzione di titanio, previamente titolata con acqua ossigenata, è stata studiata, già nel 1908, da STEIGER ⁽³⁸⁾ e poi da MERWIN ⁽³⁹⁾; il metodo colorimetrico da loro ideato era destinato all'analisi delle rocce e, di conseguenza, la tecnica non era molto sensibile (0,5 a 10 mg di fluoro nella aliquota di campione presa in esame).

Nel 1933, SHARPLESS ⁽⁴⁰⁾ e, quasi contemporaneamente, H. WICHMAN e D. DAHLE ⁽⁴¹⁾, riprendono questo metodo. I due ultimi Autori iniziano, con la su citata pubblicazione, uno studio sulle migliori condizioni e sulle interferenze per l'applicazione fotometrica della reazione; viene così stabilito che il pH ha una capitale influenza sull'azione decolorante del fluoro che, in mezzo fortemente acido, aumenta col pH, arrivando ad un valore ottimo a pH 1,5 ca., dopo di che incomincia a diminuire fino ad essere nullo a pH 2,5. Anche la concentrazione del titanio e quella del fluoro ha una forte influenza, sia sulla sensibilità che sull'ambito di applicazione del metodo.

Le interferenze dei fosfati e dei solfati alcalini, dell'alluminio e del ferro, erano già state riportate da STEIGER e MERWIN (quest'ultimo aveva anche segnalato l'effetto della temperatura).

In merito alla interferenza dei fosfati nei riguardi del fluoro, quando le rispettive concentrazioni sono in un determinato rapporto, questa interferenza non si nota, come già segnalato da WICHMAN e da DAHLE, nella già citata pubblicazione.

Secondo la tecnica di WICHMAN e DAHLE ⁽⁴²⁾, la determinazione fotocolorimetrica a pH 1,50 ($\pm 0,02$) di quantitativi di fluoro compresi fra 0,01 e 0,05 mg (porzione della curva che segue la legge di Beer) viene eseguita su di una conveniente aliquota del campione in esame. Il metodo è applicato dagli AA. all'analisi degli alimenti e di acqua potabile, previa separazione del fluoro per distillazione.

Un'applicazione pratica del metodo al pertitanio è stata fatta da E. PEYROT ⁽⁴⁴⁾ nel 1934 e da L. SZEGOE e B. CASSONI ⁽⁴³⁾ nel 1933: il primo riprende il metodo di STEIGER ed i secondi quello di WICHMAN e DAHLE e in ambo i casi previa separazione del fluoro per distillazione.

Nel 1937, lo stesso DAHLE comunica ulteriori studi sul metodo ⁽⁴⁵⁾, descrivendo una tecnica fotometrica per la determinazione di piccoli quantitativi di fluoro, nella quale l'eventuale interferenza di altre sostanze colorate, simultaneamente presenti, viene eliminata applicando il « metodo all'alluminio ». Secondo questo metodo si sfrutta l'azione interferente dell'alluminio (che ristabilisce il colore della soluzione di titanio per formazione del complesso fluorurato di alluminio, più stabile di

quello di titanio), per dedurre la concentrazione di fluoro presente, non direttamente dalla decolorazione indotta, bensì dalla rigenerazione del colore provocato dall'alluminio. L'Autore segnala che, fatta eccezione per l'alluminio ed il ferro, nessuno degli ioni, che ordinariamente interferiscono negli altri micrometodi per il fluoro, lo fanno in questo, a meno che si trovino in concentrazioni molto elevate.

V. SHVEDOV ⁽⁴⁶⁾ applica fotometricamente, pure nel 1937, il metodo di STEIGER-MERWIN, all'analisi delle acque. DAHLE ⁽⁴⁷⁾ riporta uno studio comparativo, circa l'applicazione del metodo al titanio, rispetto a tre altri metodi della letteratura, fatto da 32 differenti analisti sullo stesso campione contenente ioni fluoro, solforici e fosforici, dove non risulta nessuna superiorità di questo metodo, i cui risultati sono soggetti ad ampie variazioni.

M. BENDIG e H. HIRSCHMÜLLER segnalano, nel 1944, che il metodo segue la legge di Beer ⁽⁴⁸⁾.

Un'applicazione spettrofotometrica della decolorazione delle soluzioni pertitaniche alla determinazione del fluoro nel vetro è stata descritta da PANISH, WIDMYER, BRUNNER e MATSON, nel 1947, ⁽⁴⁹⁾: le misure eseguite a lunghezza d'onda pari a 440 mμ hanno una riproducibilità dell'ordine di 0,003 % F per la curva di riferimento e di 0,04 % di F per i campioni. Secondo gli AA., i colori sono stabili per 90 minuti e non si alterano per variazioni di temperatura di 10°.

Nel 1948, MONNIER, VAUCHER e WENGER ⁽⁵⁰⁾ riportano una tecnica fotometrica per la determinazione del fluoro in presenza di fosfati col reattivo pertitanico.

La curva di riferimento viene costruita per quantità di fluoro comprese fra 0 e 200 γ per cm³ 50 di soluzione a intervalli di 10 γ; gli AA. osservano che la legge di Beer è seguita fra 50 e 160 γ ma ammettono che la sensibilità non è molto buona e che l'errore di lettura ammonta a 5 γ.

VON FELLEBERG e M. POTTERAT ⁽⁵¹⁾ nel 1949 modificano leggermente la tecnica di MONNIER e di WENGER per adattarla alla determinazione del fluoro nel sale di cucina fluorurato; in contrasto con detti AA., essi notano che i fosfati interferiscono nella reazione.

La questione che riguarda la interferenza dei fosfati è chiarita in un ulteriore lavoro di MONNIER, VAUCHER e WENGER ⁽⁵²⁾ nel quale vengono sperimentati anche gli altri fattori che incidono sulla reazione (pH, temperatura, interferenza dei solfati, degli ioni ferrici). Risultano così confermate, in linea generale, le osservazioni fatte da WICHMAN e DAHLE ⁽⁴¹⁾ nel lavoro già citato. E' opportuno rilevare al riguardo una dichiarazione di MONNIER, VAUCHER e WENGER attestante di non aver cono-

scenza di studi sistematici precedenti: « Bien que le réactif titane-eau oxygénée ait été déjà proposé (STEIGER 1908), l'étude n'en a pas été, à notre connaissance, systématiquement entreprise ».

L'interferenza dei fosfati non è da prendere in considerazione secondo gli Autori, in mezzo modestamente acido purchè il rapporto

$\frac{[\text{PO}_4^{---}]}{[\text{F}^-]}$ sia minore di 100; quando la quantità di fosfati, in rapporto

al fluoro presente, è maggiore, la determinazione di quest'ultimo è possibile solo in mezzo fortemente acido. Avendo gli AA. tuttavia accertato che la sensibilità della reazione di decolorazione ad opera dei fluoruri, al di sotto di un pH pari a 0,9, diminuisce rapidamente con l'aumentare della acidità, è chiaro che una tecnica che impiegasse un'acidità maggiore di quella corrispondente ad un pH di 0,9, pur diminuendo la interferenza dei fosfati, renderebbe il metodo inutile per la determinazione di piccoli quantitativi di fluoro. Peraltro, gli AA. osservano che, man mano che il pH diminuisce, a partire da 0,9, la legge di Beer viene meno seguita. A questo fatto si deve aggiungere anche che il reattivo al titanio, ossidato con acqua ossigenata, mostra una variazione del colore con il pH del mezzo, variazione che si fa meno marcata ad alte acidità; è facile arguire l'importanza di una adeguata scelta del pH per la determinazione. Gli AA. hanno stabilito un valore di 0,9, ossia il valore più basso compatibile con una buona sensibilità, allo scopo di diminuire la interferenza dei fosfati e di operare nella zona in cui il reattivo si dimostra meno sensibile a piccole variazioni dell'acidità del mezzo. Lo ione

solforico interferisce quando il valore del rapporto $\frac{[\text{SO}_4^{--}]}{[\text{Ti}^{+++}]}$ è circa

300, probabilmente per formazione di complessi solfotitanici; lo ione alluminio che, nelle condizioni sperimentali del metodo, forma col F^- il complesso AlF^{++} , più stabile di quello che il fluoro forma col titanio, deve essere previamente separato con ossina in mezzo alcalino. Al contrario, essendo gli eventuali complessi ferrici meno stabili di quelli del titanio, gli ioni ferrici possono interferire soltanto se si trovano in grande concentrazione, a causa della colorazione dei relativi sali. Per ovviare all'inter-

ferenza dei fosfati, quando si abbia un rapporto $\frac{[\text{PO}_4]}{[\text{F}]} > 100$, gli AA.

propongono una tecnica simile a quella pubblicata da DAHLE nel 1937, già citata, consistente nella determinazione indiretta del fluoro mediante osservazione del ripristino di colore, causa la formazione di un complesso di titanio che si effettua per aggiunta di ioni alluminio, i quali formano con il fluoro un complesso più stabile.

Viene descritta una applicazione del metodo alla analisi delle acque, partendo da un litro di campione e una tecnica per la determinazione del fluoro nei denti, tenendo conto, questa volta, dell'interferenza dei fosfati. L'ambito di applicazione e di approssimazione è lo stesso della pubblicazione precedente (1948) già citata. Infine, gli AA. discutono gli equilibri teorici, ammettendo che, nel reattivo al titanio, la formula dell'anione di colorazione gialla sia TiO_2^{++} , invece di $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^-$ o di $[\text{TiO}_2\text{Cl}_4]^-$ come è ammesso da diversi AA. e fondando la loro affermazione su misure di conduttività e di pH, nonchè su considerazioni teoriche.

Per ultimo, citeremo altre due applicazioni, una fatta da H. HILL e CH. REYNOLDS ⁽⁵³⁾ per la determinazione colorimetrica del fluoro nello ione monofluoro-fosforico, in cui, previa idrolisi nel medesimo, l'alogeno viene dosato fotometricamente per decolorazione del complesso pertitanico a $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ e a $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Le quantità di fluoro così dosabili sono comprese fra 0,1 e 1,0 mg per 100 cm^3 di soluzione, ma la legge di Beer viene seguita soltanto fra 0,08 e 0,4 mg di F per 100 cm^3 di soluzione. Il reattivo è stabile per più di 4 mesi.

KORITNIG ⁽⁵⁴⁾ adopera per la determinazione di piccole quantità di fluoro nei minerali ⁽⁵⁴⁾ una colorimetria visuale per decolorazione del complesso pertitanico che permette di dosare quantità di fluoro comprese fra 0,01 e 1 mg in g 1 di campione in esame.

FENTON ⁽⁵⁵⁾, già nel 1908, aveva segnalato che l'*acido di-idrossi-maleico* produce col titanio un colore da 10 a 20 volte più intenso di quello che quest'ultimo elemento forma col perossido di idrogeno; però questo colore è piuttosto instabile e molto sensibile alla presenza di altri ioni, come ad esempio i cloruri.

Non abbiamo riscontrato ulteriori tentativi di impiegarlo nel dosaggio del fluoro.

Le lacche formate dal torio coll'*alizarinsolfonato sodico* sono pure decolorate ad opera dello ione fluoro che forma il corrispondente composto del torio. Questo fatto, ampiamente sfruttato nei ben noti metodi volumetrici per il dosaggio del fluoro, è stato anche applicato per la valutazione colorimetrica del medesimo.

VAN DER MERWE ⁽⁵⁶⁾ pubblica una tecnica nella quale, previa separazione del fluoro per distillazione, viene eseguita la colorimetria con torio-alizarinsolfonato, controllando il pH; i saggi di recupero di quantità note di fluoro per questo metodo danno valori compresi tra l'83 e il 92%.

TALVITIE, nel 1943 ⁽⁵⁷⁾, descrive un metodo colorimetrico destinato alla determinazione di piccole concentrazioni di fluoro nelle acque potabili, per decolorazione della lacca di torio-alizarina, sottolineando che

l'uso del torio, invece dello zirconio, più ampiamente adoperato nella colorimetria del fluoro coll'acido alizarin-solfonico, (v. più avanti) elimina qualcuno degli inconvenienti che si presentano con quest'ultimo: lentezza della reazione, e instabilità dei reattivi.

La tecnica impiegata da questo Autore, senza preventiva distillazione, è molto semplice ed è perciò adatta a determinazioni in serie; il confronto dei colori si fa visualmente in tubi di Nessler, in presenza di soluzioni a titolo noto di NaF, contemporaneamente preparati, dopo 30 minuti dall'aggiunta del reattivo. Le soluzioni di riferimento vanno da 0 a 1,2 mg/l di fluoro, ad intervalli di 0,2 mg/l di fluoro; è necessario termostatare, dato che 1°C di differenze nella temperatura equivale a 0,02 mg/l di fluoro. Quando i risultati analitici sono influenzati da più specie di ioni estranei alla reazione, se la quantità di ognuno di essi, nel campione preso in esame, non supera i 100 mg, l'A. consiglia di introdurre correzioni, di cui dà i valori benchè l'effetto dei singoli non sia strettamente addizionabile.

Nel considerare le reazioni che entrano in gioco in questo metodo, l'A. aderisce alle vedute di MC CLENDON e FOSTER (⁵⁸), in quanto ritiene che i cambiamenti di colore della alizarina (giallo), in presenza del torio (colore rosso del torio-alizarin-solfonato sodico), sarebbero il risultato di alterazioni relative alla costante di dissociazione della alizarina, causate dal torio. Così, mentre secondo le determinazioni effettuate dagli AA. citati (⁵⁸) l'alizarina si trova nella forma non dissociata, o più precisamente non ionizzata più dell'1%, in questa stessa zona del pH, la lacca torio-alizarina è dissociata in misura maggiore del 50%. Sembra che l'azione del torio a pH 3,0-3,5 sia diretta ad aumentare il grado di dissociazione dell'alizarina, in quanto si è osservato che: l'alizarina dissociata (rossa) viene ottenuta a valori di pH maggiori di 3,5, mentre l'alizarina non dissociata (gialla) si ottiene al di sotto di tale valore, verso la zona acida. Questo fatto viene spiegato dal TALVITIE il quale ritiene che una soluzione diluita di torio a pH 3,5, formata da un sol di biossido di torio stabilizzato per adsorbimento di ioni H^+ e Th^{++++} , provoca per uno scambio di ioni adsorbiti nel biossido di torio, la dissociazione dell'alizarina in seguito alla formazione di un complesso di adsorbimento di color rosso, da parte dello ione alizarin-solfonico sulle particelle del sol di biossido di torio.

La presenza di fluoro distrugge questo complesso di assorbimento per sottrazione del torio e conseguente formazione del rispettivo composto fluorurato più stabile; l'anione alizarinsolfonico così liberato rigenera al pH del mezzo l'acido alizarin-solfonico non dissociato (giallo).

La lacca *torio-cromo-azurol-S* è stata impiegata nel 1953 e adoperata

come reattivo per la determinazione spettrofotometrica dello ione fluoro da REVINSON e J. HARTLEY (⁵⁹).

Il cromo-azurol-S è un colorante introdotto da MILTON (⁶⁰) nel 1949, in sostituzione del « Solochrome Brilliant Bleu » (sale sodico dell'acido solfo-dicloro-idrossi-dimetil-fucsine-bicarbossilico) che era impiegato da lui stesso e collaboratori (⁶¹) nel 1947 come indicatore nel dosaggio volumetrico di piccole quantità di fluoro; avendo esaurito le riserve di Solochrome, l'A. dopo un anno di prove, consiglia l'uso del cromo-azurol S, di composizione simile.

Il metodo spettrofotometrico di REVINSON e HARTLEY per l'analisi delle acque è, come al solito, basato sul fatto che la lacca Th-cromo-azurol-S viene decolorata dal fluoro; la determinazione si fa precedere dalla distillazione e successiva concentrazione del distillato fino a 25 cm³; la lettura si esegue a 605 mμ dopo trascorse 2 ore. Il reattivo stabilizzato con aggiunta di gomma arabica, si lascia sedimentare per un periodo di 2-3 settimane prima di essere usato.

Il metodo permette la determinazione di 5 fino a 90 γ di fluoro, con un errore del 10% ca. Viene citata l'interferenza dei cloruri, solfati e fosfati dopo distillazione. Interferiscono nella determinazione, soprattutto, il PO₄----, Al +++ e Be++.

Il sale di torio della 4-o-arsenofenilazo-N-1-naftil-etilen-diamina può, in condizioni sperimentali strettamente controllate, formare una soluzione colloidale marrone che, in presenza di fluoro e in mezzo acido, dà una colorazione rosso brillante che si completa in pochi minuti. Questa reazione viene riportata da LIDDELL (⁶²) in una sua nota del 1953 e utilizzata dal medesimo per la determinazione colorimetrica di piccole quantità di fluoro. Il confronto è stato eseguito: per quantità dell'alogeno comprese tra 0 e 0,6 m/lg, su campioni di riferimento in cui lo ione fluoro differisce di 0,1 mg/l; per quantità comprese tra 0,6 e 1,5 mg/l, su campioni di riferimento in cui lo ione fluoro differisce di 0,2 mg/l; per quantità comprese tra 1,5 e 2,7 mg/l, su campioni in cui lo ione fluoro differisce di 0,3 mg/l. Le letture possono essere effettuate dopo 3 minuti. Convieni distillare per eliminare le interferenze dovute alla eventuale presenza di solfato sodico, cloruro di alluminio e nitrato sodico (questi sali diminuiscono del 50% il valore della lettura di quantità di F di 0,2 mg/l, quando si trovano in concentrazione di 100 mg/l, 2 mg/l, 200 mg/l rispettivamente), di fosfato bisodico, arseniato sodico e cloruro magnesico. Il metodo LIDDELL costituisce un'eccezione in confronto agli altri metodi colorimetrici del fluoro, non essendo basato sulla decolorazione di un composto colorato.

Lo stesso A. (⁶³) propone un'altra lacca del torio, il « torio-cromo-

trope 2 B » (il Cromotrope è il sale sodico dell'acido p-nitrofenilazo-4,8-diidrossi-naftalene-3,6-disolfonico) per la determinazione del fluoro « potenzialmente ionico » in solventi non acquosi. Il colore blu-viola della dispersione della lacca in etanolo ritorna rosso brillante, caratteristico del colorante quando, per la presenza del fluoro, il torio viene sottratto alla lacca. La sensibilità è di 0,02 mg/l di F; la misura fotometrica si esegue a 515 m μ e le curve di riferimento vengono tracciate fra 0,4 e 1,2 mg/l di F.

Un interessante metodo è stato proposto, nel 1954, da J. LAMBERT (⁶⁴): il reattivo è la *lacca di torio amaranth*. Questo colorante, secondo l'A., è abbastanza stabile in soluzione essendo ampiamente adoperato come colorante artificiale di cibi e bibite ed ha la proprietà di formare con il torio o con lo Zr delle lacche insolubili che reagiscono con il fluoro molto più rapidamente di quello che non facciano le lacche di Zr e di Th dei coloranti del tipo alizarina (diidrossiantrachinone). Questo fatto viene giustificato dagli autori con la costituzione chimica della molecola dell'« Amaranth », colorante del tipo monoidrossiazo. Infatti, come si vedrà a proposito dei metodi allo zirconio, le lacche più generalmente adoperate sono derivati dell'4-2-diidrossiantrachinone, nei quali lo Zr, o il Th, sono legati ai due ossidrili adiacenti. In questi casi, LAMBERT attribuisce la lentezza della decolorazione al fatto che, per attuare la formazione di complessi, sarebbe necessario tanto una collisione di due ioni fluoro con una molecola di Zr-colorante (il che è poco probabile), quanto una sostituzione, in due riprese, per i due ioni fluoro: qualunque sia il processo, si avrebbe una reazione relativamente lenta.

Nel caso di coloranti del tipo monoidrossiazo, l'A. ritiene che il Th, o Zr, sia legato per mezzo di un solo gruppo idrossilico, avendo un secondo legame di coordinazione con l'N del gruppo azo; essendo questo ultimo legame molto più debole, sarebbe sufficiente la rottura dell'unico legame metallo-ossigeno, per liberare il colorante. Infatti, la reazione che LAMBERT ottiene tra fluoro e lacca Th-amaranth è molto rapida. Il metodo proposto da LAMBERT permette la determinazione di quantitativi di fluoro tra 0 e 30 mg/l. La lacca insolubile si colloca su di un supporto di carta da filtro, che viene immerso esattamente per 5 minuti nella soluzione da analizzare; questo supporto lascia passare in soluzione una quantità del colorante libero proporzionale alla concentrazione in fluoro del campione: l'assorbimento delle soluzioni rosse d'amaranth, misurato a 521 m μ , segue la legge di Beer fra i limiti sopracitati. Vengono studiate alcune interferenze e l'A. segnala che quelle del solfato, bicarbonato e fosfato rendono necessaria la preventiva distillazione. Non si conoscono dati sulla sensibilità e precisione ma, dall'esame della

curva di riferimento riportata, queste non sembrano essere adatte alla determinazione di piccole quantità dell'ordine trovato nelle acque potabili.

Infine, è opportuno ricordare lo studio pubblicato da WILLARD e HORTON nel 1930 ⁽⁶⁵⁾ sugli indicatori proposti per la titolazione del fluoro col torio, nel quale si trova un elenco completo dei suddetti indicatori colorimetrici e fluorescenti, con un giudizio comparativo della loro efficacia, elenco che può essere di grande utilità nella eventuale ricerca di nuove tecniche colorimetriche.

La proprietà dello *Zirconio* di formare delle lacche con l'*acido alizarin-solfonico* (1-2-diidrossi-3-solfonico-antrachinone), suscettibili di decolorazione per l'azione degli ioni fluoro, è stato il punto di partenza di una voluminosa bibliografia, relativa alla determinazione dello ione fluoro, partendo dai lavori di G. de BOER nel 1924 ⁽⁶⁶⁾.

Lo stesso Autore ⁽⁶⁷⁾ studia, nel 1925, la possibilità da parte di diversi idrossiantrachinoni, di formare lacche colorate con lo zirconio, accertando che l'alizarina (1-2-diidrossi-antrachinone), la purpurina (1-2-4-triidrossi-antrachinone) e il 1-2-3-5-6-7-esaidrossi-antrachinone formano complessi colorati con lo zirconio; il 1-4-diidrossi-antrachinone lo fa soltanto se è stato previamente trattato con HCl concentrato, mentre il 1-3-diidrossi-antrachinone e il 2-3-diidrossi-antrachinone non formano lacche con lo zirconio in presenza di HCl. L'A. conclude osservando che tutti i derivati 1-2-idrossilati dell'antrachinone sono in grado di formare delle lacche, mentre i diidrossi derivati, i cui gruppi idrossilici si trovano in altre posizioni, mostrano un comportamento diverso.

Ricordiamo che la lacca alizarina-zirconio, che in mezzo debolmente acido precipita, può dare in soluzioni fortemente cloridriche un idrosole stabile ⁽⁶⁸⁾ che può essere di grande utilità per la colorimetria.

La decolorazione della lacca zirconio-alizarin-solfonica è stata adoperata come metodo colorimetrico per la determinazione del fluoro nell'acqua di mare da THOMPSON e TAYLOR ⁽⁶⁹⁾ nel 1933 che, a questo scopo, modificarono il reattivo già proposto da de BOER nel 1926 ⁽⁷⁰⁾ e da J. CASARES e E. CASARES ⁽⁷¹⁾ nel 1930.

Dato che il reattivo Zr-alizarin-solfonico ha acquistato maggior credito nella determinazione colorimetrica del fluoro nelle acque e viene adottato come metodo ufficiale per molti laboratori di analisi delle acque, è opportuno rivedere, con qualche dettaglio, le successive modifiche che lo hanno portato al suo stato attuale. Premettiamo che il metodo alla zirconio-alizarina, come del resto succede per tutti i metodi fondati sulla decolorazione delle lacche, dipende da parecchie variabili ed è soggetto ad interferenze di altri ioni e che la composizione del reattivo sembra

avere capitale importanza in questo senso, come i successivi lavori, che passeremo in rapida rassegna, hanno dimostrato.

Il reattivo proposto da THOMPSON e TAYLOR, nel lavoro già citato (⁶⁹), era formato semplicemente da nitrato di zirconio e acido alizarin-solfonico, stabile per 2 mesi, secondo gli AA. La colorimetria era eseguita in mezzo acido, per aggiunta di 2 cm³ di HCl 6 N in cm³ 100 di campione; sono necessarie da 36 a 48 ore perchè la reazione raggiunga l'equilibrio; il tempo di lettura può essere però accorciato mediante riscaldamento, in modo che il confronto con la serie di campioni di riferimento si possa fare dopo 4 ore. Già in questo lavoro, si accenna all'influenza della temperatura nell'equilibrio finale. Si cita anche l'interferenza dei cloruri e dei solfati e, per correggerla, questi vengono aggiunti ad arte ai campioni di riferimento (si noti che il metodo è descritto per acqua marina).

Uno dei primi adattamenti del reattivo alla analisi delle acque potabili è stato descritto da E. ELVOVE (⁷²) in una breve nota del 1933. Ai fini della determinazione colorimetrica, si opera in ambiente acido per acido cloridrico, aggiungendo la lacca alla soluzione in esame ed a quelle a titolo noto di fluoro; la lettura viene eseguita per confronto il giorno successivo. Per evitare l'interferenza dei solfati, l'A. consiglia la aggiunta di solfato di sodio ai campioni di riferimento.

La più nota applicazione del metodo alla analisi delle acque potabili è stata fatta da J. SANCHIS (⁷³) il quale riprende il metodo di THOMPSON e TAYLOR e sviluppa una tecnica colorimetrica per confronto visuale con una serie di campioni di riferimento. La reazione si fa avvenire in mezzo acido, aggiungendo alla aliquota di campione in esame (100 cm³) 2 cm³ di HCl 3 N, 2 cm³ di H₂SO₄ 3 N e 2 cm³ di reattivo. Le bevute contenenti il liquido così trattato vengono sottoposte a riscaldamento per pochi minuti e dopo 4 ore, o nella giornata seguente, si esegue la lettura mediante confronto. La serie di campioni è stata preparata con quantità crescenti di F comprese tra 0 e 3,0 mg/l, essendo possibile apprezzare visualmente 0,1 mg/l F per interpolazione con una riproducibilità di 0,2 mg/l di F.

SANCHIS è stato dunque il primo, nel lungo elenco degli investigatori che hanno lavorato su questo metodo, ad introdurre l'acido solforico nella acidificazione e lo scopo è precisamente quello di diminuire l'ulteriore interferenza dei solfati, problema molto importante nella determinazione del fluoro nelle acque. L'aggiunta di quantità note di solfati e di cloruri ai campioni di riferimento, praticata da THOMPSON e TAYLOR nel caso dell'acqua marina, non è, secondo SANCHIS, facilmente applicabile nell'analisi in serie di campioni di acqua potabile, in cui le concentrazioni di tale ione variano entro ampi limiti, così che sarebbe

necessario costruire una curva di riferimento per ogni campione. Questa pratica era stata suggerita da ELVOVE già nel 1933. In ogni modo, SANCHIS afferma che con il suo metodo i cloruri, i solfati, i bicarbonati, il sodio, il calcio, il magnesio (fino a 500 mg/l), il manganese (fino a 200 mg/l), i silicati (fino a 50 mg/l), i fosfati, il boro, il rame, il ferro (fino a 5 mg/l) e i solfuri (fino a 2 mg/l) non interferiscono sulla determinazione.

BARR e THOROGOOD (⁷⁴), in Inghilterra (1934), elaborano, sulla base del metodo di de BOER, una tecnica colorimetrica applicabile alle acque potabili, alquanto simile a quella di ELVOVE, già citata, sia per l'acidità adottata (aggiunta di 2 cm³ di HCl 10 N per 50 cm³ di campione), come per la opportunità di preparare i campioni di riferimento con soluzioni saline di composizione simile a quella dell'acqua analizzata. Questi AA. però dichiararono che, nelle condizioni da loro fissate, la lettura può essere eseguita dopo 10 minuti, senza che ci sia bisogno di riscaldare per accelerare la reazione.

I due metodi, quello di SANCHIS e quello di ELVOVE, vengono ampiamente applicati e studiati, negli anni seguenti, soprattutto negli Stati Uniti, dove le ricerche sulla azione, sia tossica che profilattica, a seconda delle concentrazioni del fluoro, nelle acque potabili, prendono uno sviluppo considerevole. La questione della interferenza dei solfati e della instabilità della lacca reattivo viene riveduta da parecchi ricercatori, dei quali citeremo il contributo più notevole, senza soffermarci sulle applicazioni pratiche che sono state innumerevoli.

SCOTT, EY e WARING, nel 1936, apportano piccole modifiche al metodo SANCHIS e suggeriscono l'uso di apposite correzioni ai risultati, qualora la concentrazione dei solfati superi i 250 mg/l (⁷⁵); dal canto suo, SANCHIS, in una revisione dei metodi gravimetrici, volumetrici, colorimetrici e spettrofotometrici, proposti fino al 1936, sostiene che la sua modifica al metodo della lacca alizarina-zirconio, è la più adatta alla analisi delle acque (⁷⁶). Ulteriori leggere modifiche vengono suggerite da altri Autori (⁷⁷⁻⁸³).

Il metodo, già citato, di BARR e THOROGOOD, applicato da H. LOCKWOOD (⁷⁷) nell'analisi di prodotti alimentari, non si dimostra adatto per l'analisi diretta dell'acqua ad uso domestico di Birmingham, forse per la sua scarsa sensibilità.

Nel 1938 ELVOVE (⁷⁸) insiste sulla sua tecnica sottolineando che, nell'analisi di piccole quantità di fluoro, non è consigliabile l'aggiunta di ione solforico ai campioni di riferimento in quantità superiori alla concentrazione del ione medesimo nel campione in esame.

Le numerose interferenze al metodo SANCHIS, vengono rilevate da

TRELLES e SALAS (⁸⁴); essi ritengono necessario separare il fluoro per distillazione prima di eseguire la colorimetria, in tutti i casi nei quali la composizione dell'acqua non sia ben nota.

SMITH e DAVEY, nel 1939, segnalano che, in presenza di PO_4^{---} e di SO_4^{--} , il metodo di SANCHIS dà risultati che sono soltanto approssimativi (⁸⁵) e WALKER e FINLAY (⁸⁶) fissano in 120 mg/l l'inizio dell'azione interferente dei solfati, anche qualora siasi provveduto alla acidificazione con l'acido solforico-cloridrico (Sanchis).

Nel 1941 viene reso noto il risultato delle indagini che, nel 1936, erano state eseguite sui metodi per la determinazione del fluoro nelle acque dall'apposito Comitato incaricato negli Stati Uniti della questione, formato da ricercatori dei diversi Stati.

Nel rapporto finale (⁸⁷), i metodi SANCHIS, ELVOVE e alcune loro modifiche vengono scrupolosamente confrontati, nonchè il metodo all'acetilacetone di ARMSTRONG (⁴⁻⁵), quello di FOSTER al solfocianato (⁷) e la analisi microvolumetrica, concludendo che le tecniche di ELVOVE e SANCHIS si sono dimostrate della stessa precisione; rilevarono però un notevole vantaggio del metodo SANCHIS per semplicità e rapidità, senza diminuzione della precisione.

Valendosi della propria esperienza al riguardo R. SCOTT (⁸⁸), propone la sostituzione del reattivo di SANCHIS, con una *soluzione acida della lacca* nella quale gli acidi cloridrico e solforico in concentrazione 3 N (successivamente la concentrazione dei detti acidi è stata fissata in 2,6 N) (⁸⁹) vengono aggiunti in egual volume. Tale modifica della lacca-reattivo, giudicata allora abbastanza importante, così da dare il nome di « metodo SCOTT » a questa tecnica, permette di semplificare, eliminando cause di errore, l'aggiunta di reattivi fatta in una sola operazione e di accelerare la reazione, consentendo di eseguire la lettura dopo un'ora a temperatura ambiente. E' possibile in tale modo determinare da 0 a 1,4 mg/l di fluoro, con una sensibilità di 0,05 mg/l, pur arrivando la curva di riferimento a 2,0 mg/l. Vengono citate le solite interferenze ed il limite per i solfati ed i cloruri viene fissato in 250 e 500 mg/l rispettivamente.

Il metodo SCOTT è discusso successivamente da ELVOVE e GOUDEY (⁹⁰), soprattutto in merito alle interferenze, problema questo che non può ritenersi ancora risolto perchè non è possibile evitare la separazione del fluoro per distillazione nel caso di acque molto mineralizzate e ricche in determinati ioni.

Infine, nel 1941, LAMAR e SEEGMILLER (⁹¹) introducono un'altra importante modifica al metodo SANCHIS, sostituendo alla miscela acida solfo-cloridrica, l'acido solforico 2,1 N, nella acidificazione, e riuscendo

così a diminuire la interferenza dei solfati, in maniera che il loro limite minimo di interferenza venga portato a 500 mg/l contro i 120 mg/l della tecnica dell'acido misto.

Il metodo è stato ulteriormente migliorato da LAMAR ⁽⁹²⁾, aumentando la stabilità dell'indicatore ed ampliando l'ambito di sensibilità della curva di riferimento. In questa seconda parte, la tecnica di SCOTT, di incorporare cioè indicatore ed acido in una unica soluzione, viene adottata sostituendo però la miscela solfo-cloridrica con acido solforico; questa pratica permette, secondo l'A., di eliminare al massimo l'interferenza dei solfati che, per concentrazioni di SO_4^{--} pari a 500 mg/l nel campione analizzato, equivale a 0,1 mg/l di fluoro.

I due metodi, sia quello SCOTT-SANCHIS come quello LAMAR, trovano, da allora, largo impiego, essendo stati adottati per la determinazione dello ione fluoro da numerosi laboratori, in diversi paesi; infatti nella letteratura corrispondente al periodo compreso tra il 1944 e il 1956, si trovano numerosi lavori che non staremo a citare per non estendere troppo questa rassegna e che si occupano dell'applicazione pratica del metodo colorimetrico alla alizarina-zirconio, dello studio delle interferenze etc.

Fra i lavori che riguardano lo studio dell'azione degli interferenti, ricorderemo quello di TAYLOR e FRAZIER ⁽⁹³⁾ del 1947, nel quale viene sperimentata l'influenza dei fosfati che provocano errori per eccesso, segnalando che i metafosfati interferiscono in maggior grado rispetto agli ortofosfati e che questa interferenza diminuisce con l'aumento della durezza dell'acqua.

TARAS, CISCO e GARNELL ⁽⁹⁴⁾, nel 1950, pubblicano uno studio fotometrico sulla interferenza del cloro, biossido di manganese e ione alluminio, proponendo gli accorgimenti per evitarla. L'eliminazione della interferenza del Fe^{+++} , Mn^{++} , Cl^- , ClO^- è fatta da GRUTSCH, MUHLER, NEBERGALL, FISHER e DAY mediante l'acido tioglicolico ⁽⁹⁵⁾. RAMAKRISHNAN e VENKATRAMANAN ⁽⁹⁶⁾ segnalano l'interferenza dell'acido saccarico che può essere contenuto nelle acque trattate con carbone vegetale. Infine lo stesso LAMAR, in collaborazione con DRAKE ⁽⁹⁷⁾, pubblica nel 1955 uno studio completo dei fattori che disturbano la determinazione del fluoro nelle acque con zirconio-alizarina.

Ritorniamo su questi lavori, nella parte sperimentale, a proposito del trattamento delle interferenze relative al metodo in questione.

La sostituzione del confronto visuale dei colori con diversi colorimetri fotoelettrici è stato consigliato da SHVEDOV ⁽⁹⁸⁾ nel 1937 e da RICHTER ⁽⁹⁹⁾ nel 1942, da OLIVEIRA ⁽¹⁰⁰⁾ e da WALKER e GAINER ⁽¹⁰¹⁾ nel 1945; questi ultimi hanno fatto uso di un galvanometro calibrato me-

dianete confronto con soluzioni a titolo noto di fluoro che consente di apprezzare direttamente la concentrazione dell'alogeno.

Diversi tentativi sono stati anche fatti per ottenere una scala di campioni di riferimento permanente, allo scopo di eliminare l'operazione di preparazione delle soluzioni a titolo noto in ogni serie di determinazioni. E' facile intuire che ciò non è facilmente attuabile dato il gran numero di fattori che incidono sul colore dei campioni di riferimento (tempo, temperatura, età del reattivo o stato di conservazione della lacca, interferenze etc.). Nonostante ciò, diversi AA. hanno proposto l'adozione di campioni di riferimento permanenti per la determinazione in serie (102-103-104).

Il metodo spettrofotometrico sembrava costituisse la soluzione più vantaggiosa perchè elimina il fastidioso lavoro di preparazione dei campioni di riferimento per ogni serie di misure e aumenta la sensibilità e la sicurezza delle letture. Purtroppo, dai primi tentativi fatti (105) da TODD nel 1947, venne riscontrata la scarsa idoneità al riguardo del sistema colorato alizarina-zirconio.

Così TARAS, CISCO e GARNELL, in un lavoro del 1950, già citato, riportano che il massimo assorbimento si registra a 525 m μ ma che la zona relativamente ristretta, esistente fra la curva corrispondente al reattivo e quella al reattivo decolorato dal fluoro, limita la sensibilità del metodo ed aumenta gli effetti interferenti degli ioni contemporaneamente presenti. Possono essere determinati, fra 0 e 1,4 mg/l di F, ma soltanto quando siano assenti gli ioni interferenti, può essere assicurato 0,1 mg di F.

E' opportuno rilevare che questi AA. adoperano come reattivo quello proposto da SCOTT, già descritto; i tentativi eseguiti per meglio adattarlo al metodo spettrofotometrico, si riducono ad aumentare o diminuire la concentrazione della lacca, ma senza risultati positivi.

Il reattivo di LAMAR è stato adoperato nel 1937 da C. D. ANSELM e R. ROBINSON (106) per la determinazione spettrofotometrica del fluoro nell'acqua marina, valendosi di curve di riferimento ottenute con soluzioni contenenti quantità variabili di NaCl.

J. BOONSTRA (107) nel 1951 propose di variare il rapporto Zr/alizarina che, nel reattivo di SANCHIS ha un valore di circa 4, in modo che l'alizarina si trovi in eccesso e, nelle prove effettuate, consiglia, come più adatto ai fini spettrofotometrici, il rapporto $Zr/alizarina = 1/6$.

Secondo tale A., in queste condizioni, le densità ottiche, misurate a 530 m μ , seguono la legge di Beer, essendo la sensibilità 6 volte più grande di quella ottenuta col reattivo Sanchis, e permettendo di determinare quantità di fluoro comprese tra 0,05 mg/l e 2,00 mg/l. Nessun accenno viene fatto in merito alla stabilità di questo reattivo, cioè sulla

riproducibilità dei risultati conseguibili con lo stesso in giorni diversi. L'acidità della lacca reattivo è ottenuta con acido solfocloridrico e, per accelerare la reazione, si provvede al riscaldamento dei campioni, una volta aggiunto il reattivo. Si fanno le letture dopo 4 ore.

H. BUMSTED e J. WELLS (¹⁰⁸), nel 1952, propongono di eseguire la determinazione spettrofotometrica mediante lacca-reattivo acidificata con acido solfo-cloridrico, preparata mantenendo il rapporto Zr/alizarina pari a 1 circa. Le misure vengono eseguite dopo 2 ore, senza riscaldamento, a 525 m μ , ottenendo una curva di riferimento abbastanza lineare che però si sposta di giorno in giorno per le variazioni dei numerosi fattori (temperatura, tempo, età del reattivo etc.) ai quali è soggetta. Per questa ragione, gli AA. consigliano di tracciare la curva di riferimento per ogni serie di misure. La questione della conservazione della lacca reattivo continua ad essere, come abbiamo visto, il principale ostacolo nella applicazione spettrofotometrica del metodo alizarina-zirconio.

Questa questione è stata aggirata da MEGREGIAN e MAIER, nel loro metodo spettrofotometrico pubblicato nel 1952 (¹⁰⁹), addizionando al liquido in esame la soluzione di alizarin-solfonato sodico e successivamente la soluzione acida (H_2SO_4 - HCl) di zirconio; la mescolanza dei reattivi per la formazione della lacca al momento stesso nel quale si inizia la sua decolorazione provocata dallo ione fluoro, evita, secondo gli AA., gli errori dovuti all'invecchiamento della lacca, osservati negli altri metodi. La lettura spettrofotometrica viene fatta dopo 60 minuti di reazione, alla stessa temperatura alla quale si è costruita la curva di riferimento. Vengono così determinate quantità di F comprese fra 0 e 4,0 mg/l, fra 0 e 3,0 mg/l la sensibilità è di 0,1 mg/l. Le concentrazioni relative di zirconio e alizarina, in questo metodo, sono nel rapporto 1:2. L'azione interferente esercitata dai vari ioni è anche discussa e sperimentata da diversi AA. Sui loro risultati torneremo nella parte sperimentale.

Il metodo MEGREGIAN e MAIER è stato incluso, come tecnica spettrofotometrica, nella 10^a edizione degli « Standard Method for the determination of water, sewage and industrial wastes » (¹¹⁰), accanto ai metodi visuali di SCOTT-SANCHIS e LAMAR.

La opportunità di conservare separatamente i due componenti della lacca è stata posteriormente adottata anche da G. GAD e E. FÜRSTENAN (¹¹¹) in una applicazione pratica del metodo all'alizarina-zirconio, pubblicata nel 1954.

Prima di concludere questa rassegna, per quanto riguarda i metodi all'alizarina-zirconio, è opportuno ricordare qualche pubblicazione di ca-

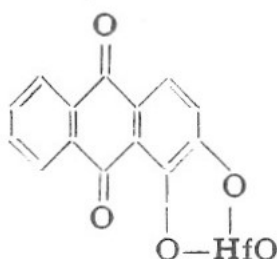
rattere teorico che può essere di utilità nella interpretazione dei processi chimici che si svolgono nei metodi di cui sopra è cenno.

LIEBHAFSKY e WINSLOW (¹¹²), studiano spettrofotometricamente le lacche dello zirconio con diversi idrossiantrachinoni (alizarina, purpurina, chinalizarina), allo scopo di determinare lo zirconio; essi sperimentano l'influenza dell'acidità sulla formazione della lacca e la formazione di complessi fra ioni solfati e zirconile e fra altri cationi e zirconile.

CONNICK e MC VEY (¹¹³) esaminano la forma nella quale lo zirconio tetravalente si trova in soluzione acquosa 2 M di acido perclorico [Zr^{+++-} e $Zr(OH)^{+++}$] per piccolissime concentrazioni dello zirconio e relativi polimeri che, secondo un'ulteriore pubblicazione di CONNICK e MAYER (¹¹⁴) cominciano a formarsi per concentrazioni di Zr 0,002 M in soluzione 2 M di acido perclorico e a concentrazioni di Zr 0,0004 M in soluzione 1 M di acido perclorico (dimeri contenenti 3 gruppi o 5 gruppi OH e altri polimeri in ordine superiore). Stabiliscono anche che il monomero è prevalentemente nella forma Zr^{++++} . Inoltre determinano la stabilità dei complessi dello zirconio con lo ione solfonico e lo ione fluoro, nello stesso mezzo. Riguardo allo ione solforico, quando la concentrazione del HSO_4^- è di 0,013 M, si avrebbe $Zr(SO_4)^{++}$ e, per concentrazioni di $HSO_4^- = 0,3$ M, si avrebbe $Zr(SO_4)_2$, ma, essendo il valore delle relative costanti di dissociazione di grandezza molto vicina, si avrebbe in realtà un miscuglio di complessi con prevalenza, per ogni concentrazione data, di quelli citati. Per il fluoro, in concentrazione di 0,00002 M, 0,0003 M e 0,01 M in acido fluoridrico, le forme presenti sono rispettivamente ZrF^{+++} , ZrF_2^{++} e ZrF_3^+ . Anche in questo caso, le tre costanti di dissociazione sono di grandezza vicina e perciò si tratta solo di una prevalenza di ciascuna specie quando le concentrazioni in ione fluoro sono quelle citate. Anche per piccolissime concentrazioni di zirconio (tracce) e per acidità 2 M ($HClO_4$), gli ioni cloro e nitrico sembrano formare complessi deboli, di stabilità molto simile; l'acido ossalico dà un complesso molto stabile e non sembra ci sia formazione di complessi fra lo zirconio e l'acido borico 0,1 M.

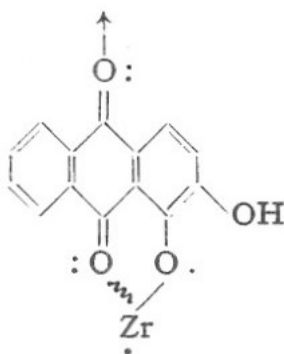
Nei riguardi della formula di costituzione del complesso Zr/alizarina, si rileva che il rapporto Zr/alizarina risulta pari a 1; lo zirconio sembra reagisca come radicale zirconile e l'unione viene fatta attraverso i due gruppi ossidrilici dell'alizarina (¹¹⁵). La formula strutturale potrebbe allora essere simile a quella che LIEBHAFSKY e WINSLOW assegnano alla corrispondente lacca dell'afnio (¹¹⁶), la quale ha delle proprietà chimiche molto vicine a quelle della lacca dello zirconio. Nel lavoro citato, gli AA. dimostrano che la lacca di afnio-alizarina è un composto chimico

definito, senza o con pochissimo assorbimento dell'eccesso di colorante, la cui formula di struttura sarebbe la seguente:



Questa costituzione potrebbe spiegare le differenze osservate fra il comportamento della lacca del Hf (che è anche quello della lacca Zr/alizarina) e quello osservato in merito alle lacche dell'alizarina con altri cationi, come l'alluminio ed il ferro (stabilità delle prime in mezzo fortemente acido, a differenza delle seconde; rapporto metallo-alizarina = 1 per le prime, contro valori di 1/2 per l'Al e di 1/3 per lo ione ferrico), dato che alle lacche di ferro, di alluminio ecc. vengono assegnate formule nelle quali l'unione del metallo si fa mediante una valenza primaria con l'ossigeno ossidrilico ed una di coordinazione con l'ossigeno chinonico. Queste lacche vengono talvolta considerate da diversi AA. come composti non definiti, legati da forze di assorbimento.

Malgrado ciò, Y. DORTA-SCHAEPE, H. HÜRZELER e W. TREADWELL⁽¹¹⁷⁾, comparando il punto massimo della curva di assorbimento con quello teorico dedotto dalla formula di Kuhn, ottengono una buona concordanza quando la struttura del complesso viene fissata come segue:



Dallo studio della curva di estinzione, in funzione della concentrazione relativa di Zr e alizarina, gli AA. confermano che il rapporto Zr/alizarina nella lacca è uguale ad 1 ed il valore della costante di dissociazione del complesso è:

$$K = \frac{[Zr^{++++}] \cdot [Aliz.-]}{[Zr \cdot Aliz.+++]} = 2,8 \times 10^{-6}$$

Più tardi, COUCEIRO DA COSTA, nel 1954⁽¹¹⁸⁾, studia teoricamente gli equilibri chimici nei riguardi del metodo per la determinazione del F con

Aliz/Zr e riscontra i seguenti valori relativi alle costanti (nelle forze ioniche impiegate):

$$\frac{[\text{Zr}^{++++}] \cdot [\text{Aliz.}^{-}]}{[\text{Zr} \cdot \text{Aliz.}^{+++}]} = 4,7 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[\text{Zr Aliz.}^{+++}] \cdot [\text{F}^{-}]^6}{[\text{ZrF}_6^{--}] \cdot [\text{Aliz.}]^{-}} = 2 \times 10^{-27}$$

$$\frac{[\text{F}^{-}]^6 \cdot [\text{Zr}^{++++}]}{[\text{ZrF}_6^{=}] } = 6 \times 10^{-34}$$

Lo stesso A. fa notare l'importanza della verifica della purezza dei reagenti, segnalando il metodo da lui impiegato per tale purificazione.

Altri indicatori sono stati proposti in sostituzione dell'alizarina, per la colorimetria del fluoro. Così SHVEDOV (¹¹⁹), nel 1939, dal confronto dei seguenti reattivi: alizarinsolfonato sodico, purpurina, antrapurpurina, flavopurpurina, anthragalolo, alizarincianina e ceruleina, sceglie la lacca di zirconio della 1,2,4,5,8, *alizarin-cianina* quale indicatore più sensibile. La reazione ha luogo in 2-3 ore alla temperatura ambiente; la sensibilità massima è di 0,04 mg/l di F, quella media è di 0,02; l'A. descrive un metodo colorimetrico che può essere applicato all'analisi delle acque e mette in evidenza la considerevole azione interferente esercitata da Al^{+++} , SO_4^{--} , PO_4^{---} , AsO_3^{---} e AsO_4^{----} . L'interferenza dei cloruri viene valutata come « molto leggera ».

Il tri- e il tetra-idrossiantrachinone sono stati anche proposti in sostituzione della alizarina, così la *purpurina* (1,2,4-triidrossiantrachinone) è stata impiegata da KOLTHOFF e STANSBY (¹²⁰), nel 1934, per la determinazione colorimetrica di quantità di fluoro comprese fra 0,04 e 0,05 mg, con un errore di 0,002 mg di F; tale metodo è basato sulla decolorazione della lacca rosso-violetto di Zr-purpurina. Il pregio di questa lacca sta nella sua applicazione in mezzo fortemente acido (8 N in HCl), il che diminuisce le possibilità di interferenza; ciò nonostante, le sostanze colorate, i fosfati, l'alluminio, il boro, i solfati, gli ossalati ed i nitriti influenzano la determinazione; viene perciò consigliata la preventiva separazione del fluoro per distillazione.

E' interessante notare la diversità di vedute di questi AA. (¹²¹) per quanto riguarda la composizione dei complessi che il fluoro forma con lo zirconio:



e di quei complessi che si verificherebbero in soluzioni diluite, nelle quali il fluoro sarebbe presente in proporzioni ancora minori.

F. JAKI ⁽¹²²⁾ riporta, nel 1944, una applicazione fotometrica del metodo alla Zr-purpurina partendo dal liquido ottenuto per distillazione del fluoro dal campione e aggiungendo semplicemente 10 cm³ del reattivo ZrO⁺⁺-purpurina; la lettura al microfotometro viene eseguita 90 minuti dopo l'aggiunta del reattivo. E' possibile così determinare il fluoro per confronto con curve di riferimento da 20 a 60 γ, con una precisione di $\pm 3\%$.

La lacca di *zirconio-chinalizarina* (4,2,5,8-tetraidrossiantrachinone) già impiegata da W. WILLARD e WINTER ⁽¹²³⁾ come indicatore nell'analisi volumetrica, viene scelta da O. SMITH e DEUTCHER ⁽¹²⁴⁾ come reattivo colorimetrico nella determinazione dello ione fluoro nelle acque, nella quale l'alogeno viene determinato per confronto, nell'ambito compreso tra 0 e 2,0 mg/l. I detti AA. hanno scelto questa lacca in considerazione della sua maggiore sensibilità rispetto a quella di Alizarina-zirconio. Il colore può essere confrontato dopo 20 minuti; si fa notare che esso dipende anche dalla temperatura e dall'acidità della soluzione. I solfati vengono previamente precipitati con Ba⁺⁺; è citata l'interferenza del Al⁺⁺⁺, del Fe⁺⁺⁺ e del PO₄⁻⁻⁻.

L'impiego della lacca *Zr-ematossilina* è stato proposto da GAD e NÄUMANN ⁽¹²⁵⁾ nel 1938: essa permette di determinare colorimetricamente 0,2 mg di F in 100 cm³. Questo metodo, ripreso nel 1947 da JENDRASSIK e SZILARD PAPP ⁽¹²⁶⁾, è stato ulteriormente modificato ed adattato all'analisi delle acque da JENDRASSIK e DIPPOLD ⁽¹²⁷⁾. La lacca di zirconio-ematossilina viene impiegata in uno stato di leggera ossidazione, in ambiente acido e conservata in atmosfera di anidride carbonica, previa stabilizzazione con cloridrato di idrossilamina. Si procede alla determinazione colorimetrica dopo aver provveduto ad isolare lo ione fluoro mediante distillazione.

S. MEGREGIAN riprende nel 1954 ⁽¹²⁸⁾ i suoi studi sulla determinazione fotometrica dello ione fluoro, esaminando più di 200 coloranti, allo scopo di trovarne uno, più adatto alla formazione della lacca di Zr meno soggetto ad interferenze da parte di altri costituenti del campione; all'uopo sceglie l'*eriocromocianina-R* e il *cromo-azurol-S* fra i quali dà la preferenza al primo in quanto che la corrispondente lacca di Zr è solubile, stabile, più sensibile della corrispondente lacca dell'alizarina e perchè l'equilibrio fra Zr, eriocromocianina-R e ione fluoro viene raggiunto molto rapidamente alla temperatura ambiente.

La decolorazione della lacca di *Zr-eriocromocianina-R* segue la legge di Beer fra 0 e 1,20 mg/l di F; le misure vengono effettuate a 527,5 mμ.

avendo cura che la luce sia la più monocromatica possibile, consentendo, al massimo, una larghezza di banda di 20 mμ, nel caso che si impieghino filtri, dato che la curva di assorbimento della eriocromocianina-R è molto vicina a quella della lacca zirconio-eriocromocianina-R.

La temperatura ha una marcata influenza sul metodo, essendo tollerata una differenza di $\pm 2^{\circ}\text{C}$, in rapporto a quella in cui è stata ricavata la curva di riferimento. Le letture possono essere fatte a 5 minuti dall'inizio della reazione, in quanto che questa si stabilizza rapidamente e non sembra subire ulteriori variazioni. Non essendo la soluzione della lacca esente da precipitazione, quando si debba conservarla per un lungo periodo di tempo, l'A. consiglia di preparare due soluzioni separate, rispettivamente di zirconio in mezzo cloridrico, e di eriocromocianina, che vengono aggiunte separatamente al momento di eseguire la determinazione. L'esattezza riscontrata è di 0,02 mg di F.

La determinazione è influenzata da forti quantità di bicarbonati, cloruri e ioni ferrici. I fosfati ed i polifosfati debbono essere eliminati qualora si trovino in concentrazioni superiori a 1-2 mg/l [come $(\text{NaPO}_3)_6$]; il cloro libero e altri ossidanti forti, vengono ridotti con arsenito di sodio, mentre il contenuto in ione solforico deve essere noto per applicare le solite correzioni; l'interferenza dell'alluminio sembra si possa evitare, entro un certo limite, facendo aumentare il tempo di reazione. L'A. giudica questo metodo superiore a quello con alizarina-zirconio, da egli stesso proposto per l'analisi delle acque.

La decolorazione dei complessi del molibdeno in presenza di fluoro, già segnalata da VAN EYK nel 1908 e ben nota nello studio della interferenza dello ione fluoro sui metodi che si basano sulla misurazione del colore dei suddetti complessi, è stata studiata spettrofotometricamente da BERGAMINI ⁽¹²⁹⁾ per i complessi fosfomolibdico, arsenomolibdico e silicomolibdico. E' stata messa così in evidenza una influenza quantitativa del fluoro su questi complessi, in quanto che si raggiunge lo stesso grado di decolorazione in condizioni confrontabili, per quantità di fluoro di 8,5 mg, 3,7 mg e 1,9 mg sui complessi del fosforo, dell'arsenico e della silice, rispettivamente.

L'A. spiega la esaltata azione dello ione fluoro sul complesso silicomolibdico, mettendo in evidenza che, oltre alla formazione del complesso fluoro-molibdico, ha luogo in questo caso, anche la formazione di quello fluoro-silicico. L'A. conclude consigliando l'utilizzazione del complesso silico-molibdico come reattivo per la determinazione colorimetrica dello ione fluoro, in merito alla sua maggiore sensibilità; sulla utilizzazione di questo metodo non sono stati pubblicati ulteriori dati.

I metodi che abbiamo fin qui accennato sono stati riassunti nel quadro 1 onde permettere uno sguardo di insieme.

Poichè il contenuto in fluoro, normalmente presente nelle acque potabili, è in quantità minore e solo qualche volta di poco superiore a 1,0 mg/l (questo è anche il quantitativo usualmente aggiunto alle acque a scopo preventivo), sono rari i casi in cui si raggiungono valori superiori a 5 mg/l (acque molto mineralizzate che non hanno subito trattamenti di sorta). La possibilità che può offrire un metodo di determinare, con una buona precisione, quantità di fluoro comprese tra 0,1 e 2,0 mg/l, costituisce un fattore molto importante per la scelta di esso.

Un rapido sguardo al gruppo di metodi basati sui complessi ferrici segnalati nel quadro 1, dimostra come l'ambito di applicazione di essi sia poco adatto all'analisi di acque. Benchè alcuni di questi metodi siano dotati di buona sensibilità (facciamo notare che il reattivo più sensibile, secondo l'ordine stabilito da NICHOLS e CONDO ⁽²⁰⁾ per i complessi ferrici, è il 5-fenil-salicilico seguito dal resacetofenone) essa (0,3 mg/l F⁻) non è però da considerarsi sufficiente nel caso delle acque potabili. D'altro canto, l'acetilacetone ferrico e il solfocianato ferrico che, secondo i dati della letteratura, sono sensibili per concentrazioni di 0,1 mg/l di F⁻, si trovano, il primo, al quinto posto della serie citata, ed il secondo non figura nemmeno tra i dieci primi complessi. E' da rilevare inoltre che il solfocianato ferrico non possiede una buona stabilità ⁽⁸⁾, che il complesso fluoro-ferrico è poco stabile e che il reattivo è di colore troppo debole [BABKO ⁽²⁾].

Il gruppo dei reattivi al titanio che possono vantare una buona stabilità, sia del reattivo che del complesso che il fluoro forma con il titanio, nonchè una minore interferenza da parte dei fosfati, ha, secondo BABKO, l.c., l'inconveniente di non dare colori soddisfacenti dal punto di vista spettrofotometrico.

I metodi basati sulla decolorazione dei complessi dell'alluminio, hanno, su tutti gli altri, il vantaggio di non essere influenzati dai solfati e dai cloruri, almeno nelle concentrazioni che questi possono raggiungere nelle acque ad uso potabile. Benchè le lacche di alluminio si mostrino qualche volta poco stabili, in molti dei metodi proposti si è riusciti ad ottenere una buona stabilità per aggiunta di sostanze protettrici.

I due grandi gruppi di metodi rimanenti, cioè quelli basati sulla decolorazione di lacche di torio e di zirconio, sono i più usati e sperimentati, come ben dimostra la copiosa bibliografia.

L'ambito di applicazione, come risulta dal quadro 1, rende questi reattivi, più o meno, tutti adatti all'analisi delle acque; lo stesso può dirsi della sensibilità. Le interferenze sono pressochè le stesse; inten-

diamo riferirci principalmente ai solfati, ai cloruri, agli ioni ferrici, all'alluminio, al cloro libero, ai fosfati (e polifosfati), ai bicarbonati (per alterazione del pH), etc. Infatti molti di tali metodi richiedono la separazione del fluoro per distillazione, processo che, peraltro, viene adottato anche nel caso di altri gruppi di reattivi.

Fra i metodi al torio, quello colorimetrico, basato sulla decolorazione del complesso torio-alizarin-solfonico (⁵⁷), ha il pregio, rispetto a quello molto più diffuso del complesso zirconio-alizarin-solfonico, di essere più rapido e di basarsi sulla formazione di un complesso più stabile, ma il suo coefficiente di temperatura è più alto e l'azione interferente di altri ioni più marcata. Una notevole interferenza al riguardo viene esercitata anche negli altri metodi al torio. Un accenno a parte merita la colorimetria con la torio-4-arseno-fenilazo-N-1-naftil-etilen-diamina, unico metodo diretto di colorimetria del fluoro. Tale reattivo si ottiene in condizioni strettamente controllate e, oltre alle interferenze comuni a questi due gruppi di metodi, si verifica in questo caso anche quella del ione nitrico, assai comune nelle acque.

Vanno considerati infine i metodi basati sulla decolorazione dei complessi dello zirconio, più noti e più usati, e particolarmente quelli fondati sull'impiego della lacca zirconio-alizarina.

Nel 1954 è stata suggerita la sostituzione dell'alizarin-solfonato sodico con la eriocromocianina-R (¹²⁸) nell'applicazione spettrofotometrica, dato che le lacche dello zirconio con quest'ultimo colorante sembrano reagire molto rapidamente col fluoro e che la reazione ha una maggiore sensibilità. L'ambito di applicazione però è un pò più ristretto e il reattivo non è molto stabile. Le interferenze sono presso a poco le solite.

In base a quanto abbiamo esposto, risulta evidente la difficoltà di stabilire, in base ai soli dati bibliografici, la superiorità assoluta di un determinato metodo sugli altri. In considerazione del fatto che il metodo sulla decolorazione della lacca di zirconio-alizarina è quello di più largo uso ed è, in origine, un metodo colorimetrico (per comparazione visuale) la cui applicazione spettrofotometrica è stata intrapresa in questi ultimi anni, ci siamo proposti di studiarlo sperimentalmente, al fine di chiarire alcuni punti riguardanti la citata applicazione spettrofotometrica e segnatamente l'influenza della composizione della lacca, del tempo di reazione e della temperatura sulla intensità del colore, e l'azione interferente delle diverse sostanze comunemente presenti nelle acque.

Fra i metodi basati sui complessi di alluminio, che presentano il vantaggio di non essere influenzati dai solfati e dai cloruri per le quantità comunemente presenti nelle acque, abbiamo sperimentato quello alla Al-eriocromocianina che, dai dati riportati nella letteratura, sembra

Principio del metodo	Sensibilità (mg/l F)	Errore	Ambito d'applicazione
Decolorazione del complesso ferro (III) - acetil-acetone	0,1	$\pm 0,1$ mg/l	0 — 5 mg/l F
Decolorazione del solfocianato ferrico .	—	1,3 %	0 — 3 mg/l F
	0,1	0,1 mg/l	0 — 1,4 mg/l F
Decolorazione del complesso ferro (III) - 5-solfo-salicilico	—	5 %	41 — 307 mg/l F
	0,4	0,3 %	50 — 80 mg/l F
Decolorazione del complesso ferro (III) - ferron	1	—	4 — 60 mg/l F
	—	—	5 — 50 mg/l F
	—	2,85 %	0,6 — 3,4 mg/l F
Decolorazione del complesso ferro (III) - 5-fenil-salicilico	0,3	0,1	0 — 6 mg/l F
Decolorazione del complesso ferro (III) - resacetofenone	0,3	0,1	0 — 6 mg/l F
Fluorazione della metaemoglobina . . .	—	—	10 — 350 mg/l F
Decolorazione del complesso ferro (III) - bromuro	—	—	50 — 500 mg/l F
Decolorazione del complesso alluminio- alluminon	—	2,4 %	0 — 1,3 mg/l F
Decolorazione del complesso alluminio- ematossilina	—	0,05	0 — 15 mg/l F
	0,1	10 %	0 — 30 mg/l F
Decolorazione del complesso alluminio- eriocromocianina	0,1	2,5 — 25 % 1 — 10 %	0,1 — 10 mg/l F 0,1 — 10 mg/l F
Diminuzione della fluorescenza dell'allu- minio-morina		Micrometodo capace di dosare quantità dell'	
Diminuzione della fluorescenza dell'allu- minio-ericroso rosso B o dell'allumi- nio supercromo Garnet Y		Micrometodo per determinare quantità di fl	

per la determinazione di piccole concentrazioni di fluoro.

Interferenze	Metodo di lettura	Bibliografia
Solfati, cloruri, ione ferrico, fosfati	Colorimetria e fotometria	4; 5; 6
Solfati, cloruri, ione ferrico, fosfati	Fotometria	7; 9; 10; 11
Ione ferrico, solfati, cloruri, fosfati (correz.)	Spettrofotometria	12
Non citate	Fotometria di soluzione pura di fluoruro sodico	13; 14; 15;
Tutti i cationi eccetto gli alcalini; fosfati, borati, solfati, cloruri, silicati	Spettrofotometria	8
Fosfati, cromati	Colorimetria	17
	Fotocolorimetria	18
Sostanze ossidanti e riducenti, nitrato di torio o di zirconio, silicati, metalli che formano cloruri insolubili	Fotocolorimetria	19
Solfati, alluminio, fosfati	Spettrofotometria	20
Solfati, alluminio	Spettrofotometria	20
Non citate	Fotometria	21
Non citate	Fotometria	22
Fosfati, nitrati, nitriti	Fotometria	23; 24; 25
Solfati e fosfati	Spettrofotometria Lacca poco stabile	26; 27; 28
Numerosi cationi, <i>non</i> interferiscono solfati, fosfati e cloruri entro certi limiti	Spettrofotometria Lacca stabilizzata con gomma arabica	29; 30; 31
Ione ferrico, alluminio, silice, fosfati, bicarbonati. I solfati, i cloruri ed i nitrati <i>non</i> interferiscono entro certi limiti	Colorimetria Spettrofotometria	32; 33 34
ordine di 0,2 gamma con la precisione di $\pm 0,02\gamma/\text{cm}^3$ di F.		35; 36
uoro comprese fra 0,2 e 100 gamma.		37

Principio del metodo	Sensibilità (mg/l F)	Errore	Ambito d'applicazione
Decolorazione dell'acido pertitanico . . .	—	—	0,01—0,05 mg l F
	0,1	0,1 mg/l F	0 — 4 mg l F
Decolorazione del complesso torio-alizarin-solfonico	0,1	0,1 mg/l F	0 — 1,2 mg/l F
Decolorazione del complesso torio-cromo-azuroil S	—	10 %	5—90 nel ^γ distillato
Colorimetria diretta del torio-4-o-arsenofenil-azo-N-4-naftiletilen-diamina . . .	0,1 — 0,3	—	0 — 2,7 mg l F
Cambiamento di colore della lacca di torio del Cromotropo 2 B	0,02	—	0,4 — 1,2 mg/l F
Cambiamento di colore della lacca di torio-Amaranth	piuttosto bassa	—	0 — 30 mg/l F
Decolorazione della lacca zirconio-alizarin-solfonica	0,1	0,2 mg l F	0 — 3 mg/l F
	0,1	0,05 mg l F	0 — 3 mg/l F
Decolorazione del complesso di zirconio-4, 2,4,5,8 alizarincianina	0,02	—	—
Decolorazione del complesso di zirconio-purpurina		0,002 mg/l F	0,01—0,05 mg l F
Decolorazione del complesso zirconio-chinalizarina	—	—	0 — 2,00 mg/l F
Decolorazione della lacca di zirconio-ematossilina	—	—	—
Decolorazione del complesso zirconio-erio-cromocianina R	—	0,02 mg/l F	0 — 1,2 mg l F

N.B. - I numeri indicati in corsivo nella bibliografia corrispondono ai lavori dai

Interferenze	Metodo di lettura	Bibliografia
Fosfati, solfati, alluminio, ione ferrico	Colorimetria e Spettrofotometria	38 ; 39 ; 40 ; 41 42 ; 43 ; 44 ; 45 46 ; 47 ; 48 ; 49
Fosfati e solfati in determinate concentrazioni	Fotometria	50 ; 51 ; 52 53 ; 54
Numerosi ioni, viene indicata l'entità delle correzioni	Colorimetria	56 ; 57
Soprattutto fosfati e alluminio	Spettrofotometria	59 ; 60
Solfati, alluminio, nitrati, cloruri	Colorimetria	62
	Spettrofotometria	63
Solfati, bicarbonati, fosfati	Spettrofotometria	64
Solfati, cloruri, fosfati, bicarbonati, alluminio, ione ferrico	Colorimetria	66 ; 67 ; 68 ; 69 70 ; 71 ; 72 ; 73 74 ; 75 ; 76 ; 77 78 ; 79 ; 80 ; 81 82 ; 83 ; 84 ; 85 86 ; 87 ; 88 ; 89 90 ; 91 ; 92 ; 93 94 ; 95 ; 96 ; 97 98 ; 99 ; 100 101 ; 102 ; 103 104
Idem	Spettrofotometria	105 ; 106 ; 107 108 ; 109 ; 110
Alluminio, solfati, fosfati, arseniti, arseniati	Colorimetria	119
Sostanze colorate, fosfati, alluminio, boro, solfati, ossalati, nitriti	Colorimetria	120 ; 121 ; 122
Solfati, alluminio, ione ferrico, fosfati	Colorimetria	124 ;
	Colorimetria	125 ; 126 ; 127
Bicarbonati, cloruri, ione ferrico, fosfati e polifosfati, solfati, cloro libero	Spettrofotometria	128

quali sono stati estratti i dati relativi ai metodi.

adatto per le acque naturali. Per ultimo abbiamo sperimentato il metodo all'acido pertitanico che, non essendo una lacca, può presentare alcuni vantaggi dal punto di vista della stabilità del reattivo.

PARTE SPERIMENTALE

1. - LACCA-REATTIVO ZIRCONIO-ALIZARINSOLFONICO MODIFICATO AI FINI DELLA DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DEL FLUORO NELLE ACQUE.

Prima di descrivere le esperienze eseguite allo scopo di trovare la composizione del reattivo più adatta per la determinazione spettrofotometrica del fluoro, crediamo opportuno riassumere nella tabella I la composizione dei più noti reattivi zirconio-alizarinsolfonici, precedentemente proposti dai diversi AA.

Nelle prime tre colonne della tabella I, abbiamo calcolato la composizione molare dei diversi reattivi e, nelle colonne successive, la composizione molare finale dei campioni di riferimento, suggerite dai vari AA., includendo in ultimo il reattivo da noi proposto per la determinazione spettrofotometrica, scelto in base ai risultati sperimentali, riportati più avanti.

TECNICA E REATTIVI:

La soluzione a titolo noto di fluoruro di sodio, impiegata nelle nostre ricerche, si ottiene sciogliendo g 0,2210 di NaF in 100 cm³ di acqua distillata; detta soluzione viene conservata in bottiglie di polietilene. Diluendo cm³ 10 di essa con acqua distillata a cm³ 100, si ottiene la soluzione campione: un cm³ di questa equivale a mg 0,01 di F⁻. Inoltre si preparano soluzioni acquose di alizarinsolfonato sodico (Eastman Kodak Co, Rochester N.Y.) e di ossicloruro di zirconio p.a. (ZrClO₂.8H₂O, Merck) di concentrazioni adatte per formare le diverse lacche da sperimentare; tutte le lacche si preparano aggiungendo lentamente ed agitando un determinato volume di soluzione di alizarina alla soluzione di zirconio, acidificando il tutto con una conveniente quantità di acido solforico (5, 10 o 20 N, a seconda dei casi) e portando a volume con acqua distillata. Si lasciano in riposo almeno 24 ore e, per ogni serie di esperienze, si ha cura di impiegare lacche aventi la stessa età di preparazione, allo scopo di ottenere valori confrontabili.

I campioni di riferimento si ottengono diluendo a 100 cm³ un dato volume della soluzione campione di NaF e aggiungendo cm³ 10 della lacca

TABELLA I

Tecnica	Autore	Composizione dellaacca-reattivo			Composizione dei campioni di riferimento		
		[Alizarina]	[Zirconio]	Acidità	[Alizarina]	[Zirconio]	Acidità
Colorimetria	Sanchis (1934)	$5 \times 10^{-4}M$	$33 \times 10^{-4}M$	—	$0,94 \times 10^{-5}M$	$6,2 \cdot 10^{-5}M$	$0,113N \left\{ \begin{array}{l} 0,057N \text{ HCl} \\ 0,057N \text{ H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$
	Scott (1941)	$2,05 \times 10^{-4}M$	$9,34 \times 10^{-4}M$	$2,79N \left\{ \begin{array}{l} 1,39N \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 1,39N \text{ HCl} \end{array} \right.$	$0,97 \times 10^{-5}M$	$4,4 \times 10^{-5}M$	$0,13N \left\{ \begin{array}{l} 0,066N \text{ HCl} \\ 0,066N \text{ H}_2\text{SO}_4 \end{array} \right.$
	Lamar (1945)	$1,08 \times 10^{-4}M$	$6,99 \times 10^{-4}M$	$1,05N \text{ H}_2\text{SO}_4$	$0,98 \times 10^{-5}M$	$6,3 \times 10^{-5}M$	$0,09N \text{ H}_2\text{SO}_4$
Spettrofotometria	Boonstra (1951)	$24 \cdot 10^{-4}M$	$4 \times 10^{-4}M$	$1,2N \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} \\ (1:1) \end{array} \right.$	$24 \times 10^{-5}M$	$4 \times 10^{-5}M$	$0,12N \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} \\ (1:1) \end{array} \right.$
	Bunsted e Wells (1952)	$4,39 \times 10^{-4}M$	$4,65 \cdot 10^{-4}M$	$2,88N \left\{ \begin{array}{l} 1,14N \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 1,44N \text{ HCl} \end{array} \right.$	$1,99 \times 10^{-5}M$	$2,1 \times 10^{-5}M$	$0,13N \left\{ \begin{array}{l} 0,065N \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 0,065N \text{ HCl} \end{array} \right.$
	Megregian e Maier (*) (1952)	$22 \cdot 10^{-4}M$	$11 \times 10^{-4}M$	$2,7N \left\{ \begin{array}{l} 1,35N \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 1,35N \text{ HCl} \end{array} \right.$	$10 \times 10^{-5}M$	$5 \times 10^{-5}M$	$0,12N \left\{ \begin{array}{l} 0,06N \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 0,06N \text{ HCl} \end{array} \right.$
	Visintin e Monteriolo	$8 \cdot 10^{-4}M$	$74 \times 10^{-4}M$	$1,35N \text{ H}_2\text{SO}_4$	$7,3 \times 10^{-5}M$	$3,6 \times 10^{-5}M$	$0,12N \text{ H}_2\text{SO}_4$

(*) La soluzione di alizarina e quella acida di zirconio vengono aggiunte separatamente, all'atto della determinazione.

che si vuole sperimentare. La densità ottica viene misurata dopo 24 ore di reazione, a meno che non sia precisato diversamente, per ridurre al minimo le variazioni dovute al tempo di reazione. Le letture sono eseguite a temperature comprese tra 22 e 25°C, tenendo conto che, per ciascuna serie che deve essere sottoposta a confronto, la temperatura sia la stessa.

Le letture di densità ottica si eseguono con spettrofotometro Unicam, modello SP 600; le misurazioni, a meno che non venga altrimenti indicato, sono fatte a 530 mμ con cella della lunghezza di cm 4,00 (v. curve di assorbimento, graf. 4).

a) *Influenza del rapporto [Aliz] / [Zirc] sulla sensibilità della lacca rispetto agli ioni F.*

In questa serie di prove, l'acidità delle lacche è mantenuta costante e pari a 0,4 N in H₂SO₄.

I risultati ottenuti, riportati nella tabella II e rappresentati nel grafico 1 dimostrano la notevole influenza che il rapporto fra la concentrazione dell'alizarina e quella dello zirconio esercita sulla sensibilità del reattivo. Oltre ai valori della densità ottica corrispondenti a campioni contenenti 0,000 e 0,200 mg di ioni F per 100 cm³ di soluzione, espressi rispettivamente con D₀ e D_{0,2}, sono state calcolate le differenze di tali densità per ciascuna lacca (ΔD) che permettono di valutare la sensibilità

TABELLA II

Lacca	[Zr] Moli litro	[Alizarina] Moli/litro	[Aliz.] [Zirc.]	D ₀	D _{0,2}	ΔD
1	4×10 ⁻⁴	24×10 ⁻⁴	6	0,975	0,662	0,313
2	4×10 ⁻⁴	20×10 ⁻⁴	5	0,975	0,633	0,342
3	4×10 ⁻⁴	18×10 ⁻⁴	4,5	0,980	0,615	0,365
4	4×10 ⁻⁴	16×10 ⁻⁴	4	0,960	0,565	0,395
5	4×10 ⁻⁴	14×10 ⁻⁴	3,5	0,915	0,500	0,415
6	4×10 ⁻⁴	12×10 ⁻⁴	3	0,890	0,440	0,450
7	4×10 ⁻⁴	10×10 ⁻⁴	2,5	0,865	0,392	0,473
8	4×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	2	0,799	0,324	0,475
9	4×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	1,5	0,673	0,227	0,446
10	4×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	1	0,476	0,123	0,353
11	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	1	0,580*	0,389*	0,191×2
12	12×10 ⁻⁴	12×10 ⁻⁴	1	0,875*	0,670*	0,205×2
13	16×10 ⁻⁴	16×10 ⁻⁴	1	1,200*	1,110*	0,090×2
14	8×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	1,2	0,570	0,392	0,178
15	16×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	1,4	0,602	0,583	0,019
16	24×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	1,6	0,608	0,593	0,015

(*) Cella di cm. 2.

del reattivo. Il valore ottimo così determinato per il rapporto $[Aliz]/[Zirc]$ è pari a 2.

L'osservazione circa l'opportunità di modificare il valore del suddetto rapporto, nei metodi colorimetrici mantenuto sempre fra $1/5$ e

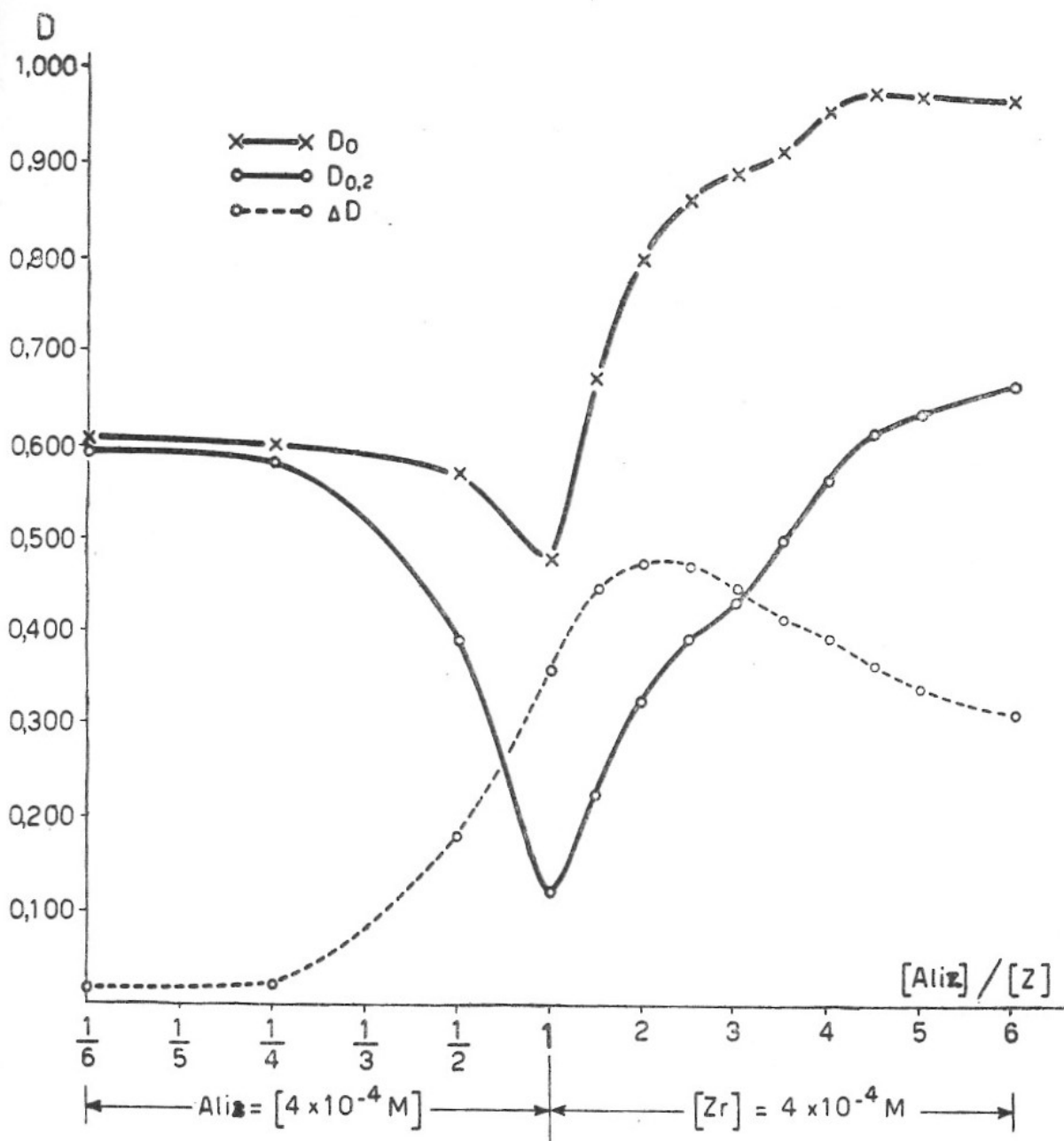


Grafico 1 - Influenza del rapporto $[Aliz] / [Zirc]$ nel reattivo: a) sulla densità ottica del campione di riferimento privo del fluoro (D_0); b) sulla densità ottica di quello contenente 0,2 mg/100 cm³ di fluoro ($D_{0,2}$) e c) sulla loro differenza (ΔD).

$1/7$, è stata per primo fatta da BOONSTRA ⁽¹⁰⁴⁾ che considera ottimo il valore di 6. La discordanza con il valore da noi riscontrato può essere giustificata dall'aver questo autore considerata ottima la lacca che presentava la maggiore densità ottica, senza tener conto della differenza esistente tra i campioni con o senza fluoro. Il nostro valore ottimo, per il

rapporto $[Aliz]/[Zirc]$ invece, concorda con quello riscontrato da MEGRE-
GIAN e MAIER (Tab. I) che si basa sulla maggiore differenza di colore per
unità di F aggiunto.

b) *Influenza della concentrazione dell'alizarina nella lacca (con rapporto
 $[Aliz]/[Zirc] = 2$) sulla sensibilità del reattivo agli ioni fluoro.*

In questa serie di esperienze, l'acidità delle lacche è stata mantenuta
ad un valore pari a 0,9 N in H_2SO_4 ed il rapporto $[Aliz]/[Zirc]$ pari ad un
valore di 2, pur variando la concentrazione dell'indicatore. Le misure
sono state effettuate 6 giorni dopo la loro preparazione: dai valori ri-
portati nella tabella III e nel grafico 2, risulta che non è vantaggioso
aumentare la concentrazione del reattivo oltre i valori di 6×10^{-4} M
e di 12×10^{-4} M rispettivamente per lo Zr^{+++} e per l'alizarina; per

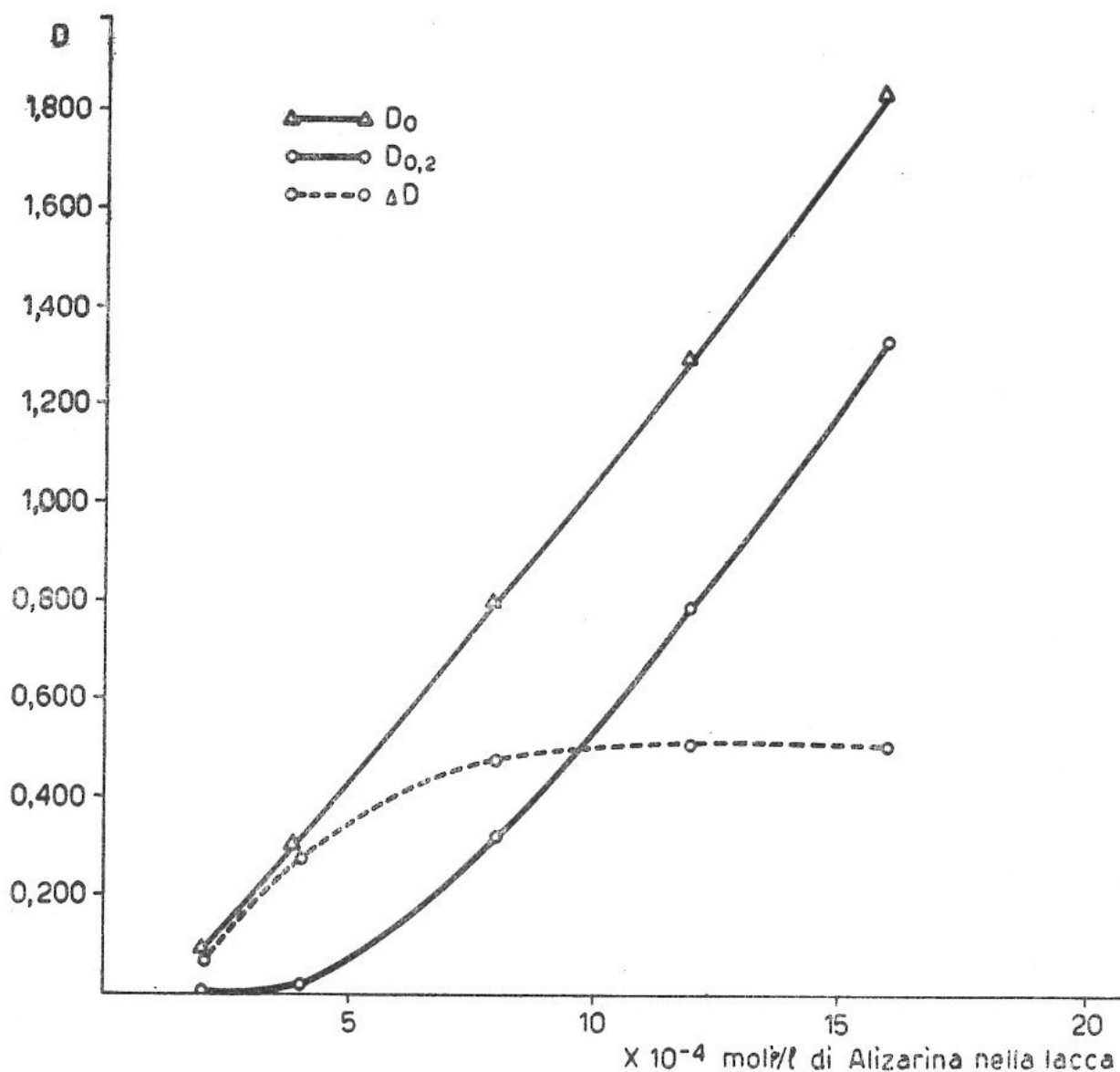


Grafico 2. - Influenza della concentrazione del reattivo ($[Aliz] / [Zirc] = 2$): a) sulla
densità ottica del campione di riferimento privo di fluoro (D_0); b) sulla densità ottica
di quello contenente 0,2 mg/100 cm^3 di fluoro ($D_{0,2}$) e c) sulla loro differenza (ΔD).

TABELLA III

Lacca	[Alizarina] Moli/litro	D ₀	D _{0.2}	△D
17	2×10 ⁻⁴	0,078	0,008	0,070
18	4×10 ⁻⁴	0,297	0,019	0,278
8 ¹	8×10 ⁻⁴	0,790	0,316	0,474
19	12×10 ⁻⁴	1,290	0,783	0,507
20	16×10 ⁻⁴	1,83	1,33	0,500
21	20×10 ⁻⁴	Precipitazione notevole della lacca		

di più, quando la concentrazione della lacca supera di una volta e mezzo i valori indicati, si osserva una evidente precipitazione.

c) *Influenza dell'acidità della lacca sulla sensibilità nella determinazione degli ioni fluoro.*

L'influenza dell'acidità della lacca sulla sensibilità del reattivo è stata esaminata preparando due serie di lacche, una con un contenuto in ali-

TABELLA IV

Lacca	Composizione della lacca		D ₀	△D (D ₀ - D _{0.2})
	Indicatore [Alizarina] [Zirconio] = 2	Acidità in H ₂ SO ₄		
22	12×10 ⁻⁴ M in alizarina	0,22 N	1,380	0,270
23		0,90 N	1,145	0,506
24		1,12 N	1,165	0,521
25		1,35 N	1,085	0,567
26		1,57 N	0,975	0,566
27		1,80 N	0,860	0,570
28		2,02 N	0,735	0,536
29		2,25 N	0,609	0,479
30		2,47 N	0,481	0,391
31		2,70 N	0,386	0,328
32	8×10 ⁻⁴ M in alizarina	0,67 N	0,830	0,410
33		0,90 N	0,772	0,463
34		1,12 N	0,690	0,492
35		1,35 N	0,599	0,482
36		1,57 N	0,495	0,430
37		1,80 N	0,394	0,350
38		2,02 N	0,294	0,259
39		2,25 N	0,195	0,160

zarina pari a 12×10^{-4} M, l'altra con un contenuto in alizarina pari a 8×10^{-4} M, il rapporto $[Aliz]/[Zirc]$ è stato mantenuto sul valore di 2, mentre si è avuto cura di variare l'acidità con acido solforico.

I risultati delle misurazioni effettuate sono riportati nella tabella IV dove, dai valori di D_0 e di ΔD , si nota come, malgrado una diminu-

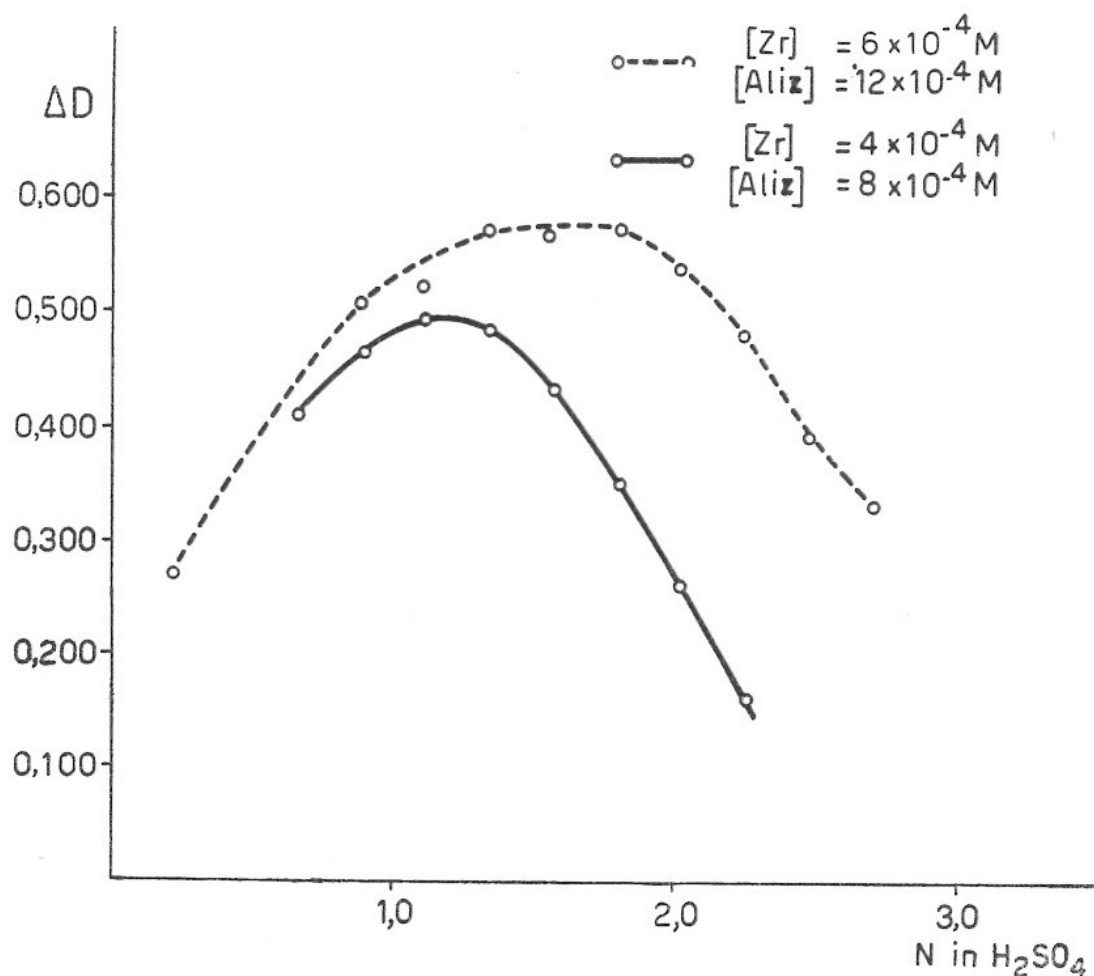


Grafico 3. - Influenza dell'acidità della lacca sulla differenza di densità ottica (ΔD) tra il campione privo di fluoro e quello contenente $0,2 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ di fluoro.

zione dell'acidità comporti un aumento del colore, esista per ciascun tipo di lacca impiegata un valore di pH ottimo dal punto di vista della sensibilità, che, espresso in acidità totale, potrebbe essere fissato tra 1,35 e 1,80 N per concentrazioni di alizarina 12×10^{-4} M e fra 1,05 e 1,35 N per concentrazioni di alizarina 8×10^{-4} M.

Le variazioni di ΔD con la normalità in acido solforico del reattivo sono rappresentate nel grafico 3, dove è dato di osservare che, per maggiori concentrazioni di colorante, il massimo della curva è più ampio, cioè la zona di maggiore sensibilità è più larga.

d) *Influenza del rapporto [Aliz]/[Zirc] e della concentrazione dei medesimi sulla conservazione della lacca.*

Le lacche contrassegnate con i numeri da 1 a 16, sono state adoperate per la preparazione di campioni di riferimento e misurate allo spettrofotometro secondo le norme già descritte, a distanza di 87 giorni dalla loro preparazione, per esaminare la loro stabilità. I risultati delle singole letture sono riportati nella tabella V, di cui la 4^a e la 5^a colonna presentano i valori D_0 riscontrati a 2 e a 87 giorni dalla preparazione della lacca e la 6^a colonna le corrispondenti variazioni registrate nel periodo intercorso tra le due letture espresse in percentuale di D_0 .

Lo stesso è stato fatto per i valori di ΔD nelle colonne 7^a, 8^a e 9^a. Infine, nella colonna 10^a, è stato espresso un giudizio sulla entità del precipitato osservato nelle singole lacche dopo 87 giorni dalla loro preparazione.

Per quanto concerne la stabilità del reattivo, risulta dai valori della tabella V, che il rapporto [Aliz]/[Zirc] più adatto è di 2:1.

Circa l'influenza della concentrazione della alizarina nella lacca sulla conservazione della medesima, i risultati di analoghe prove, riportati nella tabella VI, indicano come più stabile, dopo 84 giorni di conservazione, la lacca 8×10^{-4} M in alizarina.

e) *Influenza dell'acidità sulla conservazione della lacca.*

Le prove al riguardo sono state eseguite con le lacche dal n. 23 al n. 39, già descritte e di acidità nota, per diversi periodi di tempo dalla loro preparazione.

I valori ottenuti vengono riportati nella tabella VII, di cui quelli delle due ultime colonne sono la media aritmetica delle differenze, rispettivamente, tra le letture eseguite al settimo giorno e quelle successive fino al cinquantesimo giorno (per le lacche dal n. 23 al 31) e tra i valori relativi al settimo giorno e quelli successivi fino al sessantaduesimo giorno (per le rimanenti lacche). Si è ritenuto opportuno prendere in considerazione i valori risultanti da letture effettuate dal settimo giorno in poi, per ovviare alle variazioni iniziali che, in determinate lacche, sono abbastanza marcate.

L'influenza dell'acidità solforica sulla stabilità della lacca non risulta molto importante, stando ai valori riportati nella tabella. Si è però potuto notare che, in linea di massima, le lacche che contengono concentrazioni di alizarina 8×10^{-4} M danno valori più riproducibili di quelle 12×10^{-4} M, come peraltro era già stato dimostrato in d). Inoltre l'influenza del pH del reattivo sulla sua stabilità risulta più evidente

TABELLA V

Lacca	$\frac{[\text{Alizarina}]}{[\text{Zirconio}]}$	[Alizarina] Moli/litro	D ₀ per lacche di		Variazione di D ₀ (% D ₀)	ΔD per lacche di		Variazione di ΔD (% ΔD)	Precipitazione delle lacche dopo 87 giorni
			2 giorni	87 giorni		2 giorni	87 giorni		
1	6	24×10^{-4}	0,975	0,407	— 58	0,313	0,215	— 31	forte
2	5	20×10^{-4}	0,975	0,450	— 54	0,342	0,277	— 19	idem
3	4,5	18×10^{-4}	0,980	0,532	— 46	0,365	0,325	— 11	idem
4	4	16×10^{-4}	0,960	0,502	— 48	0,395	0,330	— 16	idem
5	3,5	14×10^{-4}	0,915	0,557	— 39	0,415	0,333	— 20	notevole
6	3	12×10^{-4}	0,890	0,615	— 31	0,450	0,416	— 8	idem
7	2,5	10×10^{-4}	0,865	0,778	— 10	0,473	0,483	+ 2	piccola
8	2	8×10^{-4}	0,799	0,779	— 2	0,475	0,470	— 1	lievissima
9	1,5	6×10^{-4}	0,673	0,632	— 6	0,446	0,414	— 7	lieve
10	1	4×10^{-4}	0,476	0,455	— 4	0,353	0,335	— 5	lievissima
11	1	8×10^{-4}	1,195	0,606	— 49	0,426	0,249	— 41	notevole
12	1	12×10^{-4}	0,875 ($\times 2^*$)	0,822	— 53	0,205 ($\times 2^*$)	0,058	— 86	idem
13	1	16×10^{-4}	1,20 ($\times 2^*$)	1,05 ($\times 2^*$)	— 12	0,09 ($\times 2^*$)	0,200	+ 11	idem
14	1 2	4×10^{-4}	0,570	0,550	— 3	0,178	0,192	+ 8	lieve
15	1/4	4×10^{-4}	0,602	0,551	— 8	0,019	0,013	— 32	idem
16	1/6	4×10^{-4}	0,608	0,554	— 9	0,015	0,056	+ 273	idem

(*) Cella di 2 cm.

TABELLA VI

Lacca	Alizarina Moli/litro	D ₀ per lacche di		Variazioni di D ₀ in 78 giorni (% D ₀)	Δ D per lacche di		Variazioni di Δ D in 78 giorni (% Δ D)	Precipitazione delle lacche dopo 84 giorni
		6 giorni	84 giorni		6 giorni	84 giorni		
17	2 × 10 ⁻⁴	0,078	0,064	— 18	0,070	0,064	— 9	pressochè nulla
18	4 × 10 ⁻⁴	0,297	0,322	+ 8	0,178	0,312	+ 75	idem
8 ¹	8 × 10 ⁻⁴	0,790	0,779	— 1	0,474	0,470	— 1	lievissima
19	12 × 10 ⁻⁴	1,290	0,639	— 50	0,507	0,161	— 88	notevole
20	16 × 10 ⁻⁴	1,83	—	—	0,500	—	—	fortissima

TABELLA VII

Lacca N.	Composizione		Tempo trascorso fra la preparazione della lacca e la sua utilizzazione						Media fra le differenze delle letture del 7° giorno e quelle dei giorni succ.	
	Indicat. [Aliz.] [Zirc.]	Acidità in H ₂ SO ₄							Diff.	Diff. %
			Giorni : 1	3	7	14	21	50		
23	12×10 ⁻⁴ M in alizarina	0,90 N	D ₀ : 1,270 ΔD : 0,508	1,170 0,505	1,145 0,506	0,915 0,449	0,850 0,271	0,693 0,330	0,326 0,156	28,4 30,8
24		1,12 N	D ₀ : 1,260 ΔD : 0,507	1,215 0,515	1,165 0,521	1,135 0,530	1,110 0,494	0,930 0,485	0,107 0,024	9,0 4,6
25		1,35 N	D ₀ : 1,110 ΔD : 0,598	1,102 0,580	1,085 0,567	1,065 0,562	1,050 0,521	1,060 0,518	0,027 0,033	2,5 5,8
26		1,57 N	D ₀ : 1,000 ΔD : 0,590	0,990 0,586	0,975 0,566	1,000 0,578	0,965 0,550	1,021 0,580	0,027 0,014	2,8 2,5
27		1,80 N	D ₀ : 0,875 ΔD : 0,599	0,870 0,592	0,860 0,570	0,821 0,545	0,825 0,530	0,880 0,535	0,031 0,040	3,6 6,9
28		2,02 N	D ₀ : 0,760 ΔD : 0,555	0,765 0,561	0,735 0,536	0,756 0,551	0,732 0,529	0,749 0,530	0,013 0,009	1,8 1,7
29		2,25 N	D ₀ : 0,635 ΔD : 0,503	0,633 0,501	0,609 0,479	0,625 0,497	0,608 0,471	0,630 0,468	0,013 0,014	2,1 2,9
30		2,47 N	D ₀ : 0,515 ΔD : 0,420	0,510 0,418	0,41 0,391	0,490 0,399	0,474 0,395	0,519 0,392	0,018 0,005	3,7 1,3
31		2,70 N	D ₀ : 0,391 ΔD : 0,323	0,385 0,325	0,386 0,328	0,53 0,289	0,374 0,305	0,372 0,310	0,020 0,027	5,1 8,2
	8×10 ⁻⁴ M in alizarina		Giorni : 1	7	14	21	37	62		
32		0,67 N	D ₀ : 0,824 ΔD : 0,406	0,830 0,410	0,860 0,420	0,793 0,438	0,825 0,415	0,792 0,410	0,027 0,008	3,2 1,9
33		0,90 N	D ₀ : 0,767 ΔD : 0,450	0,772 0,463	0,782 0,466	0,773 0,491	0,773 0,476	0,760 0,473	0,006 0,013	0,8 2,8
34		1,12 N	D ₀ : 0,678 ΔD : 0,482	0,690 0,492	0,700 0,488	0,680 0,477	0,683 0,490	0,688 0,488	0,007 0,006	1,0 1,2
35		1,35 N	D ₀ : 0,595 ΔD : 0,475	0,599 0,482	0,609 0,486	0,593 0,480	0,605 0,478	0,602 0,480	0,006 0,003	1,0 0,6
36		1,57 N	D ₀ : 0,498 ΔD : 0,422	0,495 0,430	0,501 0,434	0,492 0,440	0,502 0,439	0,499 0,440	0,005 0,008	1,0 1,9
37		1,80 N	D ₀ : 0,384 ΔD : 0,335	0,394 0,350	0,398 0,356	0,389 0,360	0,402 0,349	0,405 0,353	0,007 0,005	1,8 1,4
38		2,02 N	D ₀ : 0,293 ΔD : 0,249	0,294 0,259	0,296 0,262	0,291 0,263	0,303 0,265	0,300 0,264	0,005 0,004	1,7 1,5
39		2,25 N	D ₀ : 0,196 ΔD : 0,157	0,195 0,160	0,198 0,171	0,200 0,173	0,182 0,148	0,194 0,152	0,005 0,011	2,6 6,9

nella serie di lacche più ricche in alizarina, nelle quali si deve addirittura raggiungere una acidità solforica di 1,35 N per avere una discreta stabilità. Per quanto riguarda la serie 8×10^{-4} M in alizarina, benchè tra la normalità solforica di 1,42 e 2,02 non si osservino differenze notevoli di stabilità, il valore più adatto sembra essere intorno a 1,35 N.

Da quanto è stato esposto, la lacca 4×10^{-4} M in zirconio e 8×10^{-4} M in alizarina risulta essere la più adatta ai fini della stabilità, pur non essendo la più sensibile; inoltre il rapporto delle concentrazioni di alizarina e zirconio deve essere mantenuto sul valore di 2, sia dal punto di vista della stabilità che da quello della sensibilità del reattivo. Per l'acidità solforica, è stato fissato il valore 1,35 N, in seguito a considerazioni di compromesso tra quelli che offrono una buona sensibilità (grafico 3) e quelli che consentono una maggiore stabilità.

Facciamo infine notare che la acidificazione è stata ottenuta mediante acido solforico, d'accordo con le osservazioni di LAMAR ⁽⁹²⁾, al fine di ridurre l'interferenza del SO_4^{--} ed aumentare la stabilità della lacca reattivo.

Nelle prove successive con il reattivo così scelto, che sarà designato come *lacca A*, si è presa anche in considerazione l'acidificazione con miscela solfocloridrica (equimolare) allo scopo di confrontare le due tecniche di acidificazione. La *lacca B*, con miscela solfocloridrica, avrà una acidità totale identica alla lacca A.

2. - IMPIEGO DELLA LACCA-REATTIVO ALL'ALIZARINA-ZIRCONIO (LACCA A) NELLA DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DEL FLUORO NELLE ACQUE.

Le curve di assorbimento della lacca A e della lacca stessa addizionata di 2 mg/l di F^- (grafico 4), indicano che la lunghezza d'onda più adatta per eseguire le misure è quella di 530 m μ . Questo valore concorda con quello segnalato da BOONSTRA; BUNSTED e WELLS e successivamente MEGREGIAN e MAIER eseguono le letture a 525 m μ .

a) *Velocità della reazione: influenza del tempo di lettura.*

La reazione non è istantanea: i colori che si ottengono variano col tempo. Questo fatto, già segnalato nei primi lavori, costituisce una delle limitazioni del metodo. Alcuni AA. (SANCHIS, BOONSTRA) suggeriscono di riscaldare i campioni, addizionati del reattivo, fino ad incipiente ebollizione per accelerare il processo che considerano stabilizzato nel giro di

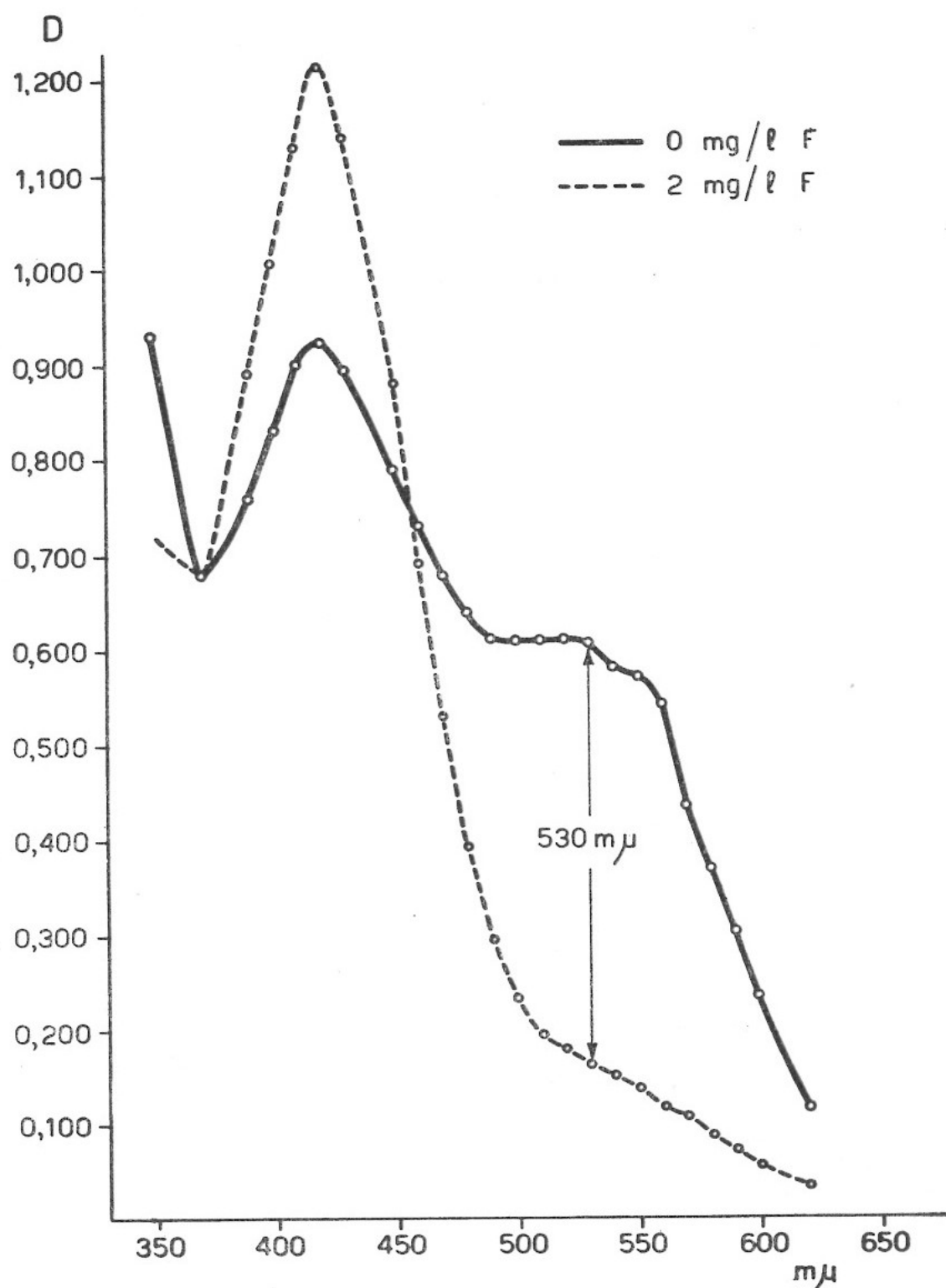


Grafico 4. - Curve di assorbimento per la lacca A con e senza aggiunta di 2,0 mg/l di fluoro.

4 ore; questa tecnica, oltre agli svantaggi derivanti dal riscaldamento dei campioni già portati a volume, non è giustificata dall'esperienza, come si vedrà in seguito.

L'influenza esercitata dal tempo sulla decolorazione è stata sperimentata con i campioni di riferimento contenenti 0, 1,00 e 2,00 mg/l di fluoro per i seguenti reattivi: 1) lacca A; 2) lacca B; 3) lacca di Boonstra e 4) reattivo di Megregian e Maier. I campioni preparati secondo 1), 2) e 4) non vengono riscaldati; quelli preparati secondo 3) si sottopongono a riscaldamento secondo l'indicazione di Boonstra.

L'andamento delle densità ottiche, riscontrate nelle singole prove, con tempi di reazione compresi tra 1 e 24 ore, è illustrato dal grafico 5: dalla inclinazione della curva corrispondente al metodo Boonstra (curva tratteggiata) e di quelle ottenute con tecniche che non richiedono riscaldamento, non si nota alcun vantaggio in favore della prima.

Confrontando la pendenza delle curve ottenute con la lacca A con quelle della lacca B e quelle ottenute seguendo il metodo di Megregian e Maier, si può rilevare che, in nessun caso, ad eccezione della lacca A, dopo un lungo periodo di reazione (vedere in seguito), può essere trascurato il controllo del tempo di reazione.

Il reattivo di Megregian e Maier supera in un tempo più breve il periodo di maggiori variazioni iniziali comune a tutte le lacche, ma non raggiunge uno stato praticamente stabile, tale da consentire di effettuare letture in tempi diversi, ad esempio di 3-4 ore, senza incidere sul risultato. Esperienze da noi eseguite con tale reattivo su campioni contenenti 2 mg/l di fluoro, hanno messo in evidenza che, per ottenere risultati attendibili e tali che l'errore non superi i 0,02 mg/l di fluoro, è necessario che le letture vengano eseguite: dopo 1 ora con la precisione di ± 6 min; dopo 2 ore, ± 15 min; dopo 4 ore, ± 45 min; dalle 8 ore in poi, il tempo di lettura ammette una tolleranza di circa 1 ora.

La lacca A invece possiede una minore elasticità nei tempi di lettura per le prime ore (tabella VIII), specialmente nel caso di campioni con basso contenuto in ione fluoro; ma acquista, dopo un tempo di reazione di 18 ore, una stabilità tale da permettere di effettuare letture a 6 ore (tra 0 e 0,05 mg/l di F^-) e a 3 ore (tra 1,00 e 2,00 mg/l di F^-) di differenza rispetto alla curva di riferimento senza commettere un errore maggiore di 0,02 mg/l di F^- . Questo fatto ha notevole importanza soprattutto nel caso di determinazioni in serie. E' ovvio che le letture possono essere fatte anche in periodi di tempo più brevi dall'inizio della reazione; la scelta del tempo di lettura dipende in gran parte dalla mole di lavoro che il laboratorio deve affrontare e dalla precisione che si richiede dal metodo. Volendo contenere l'errore causato da differenze

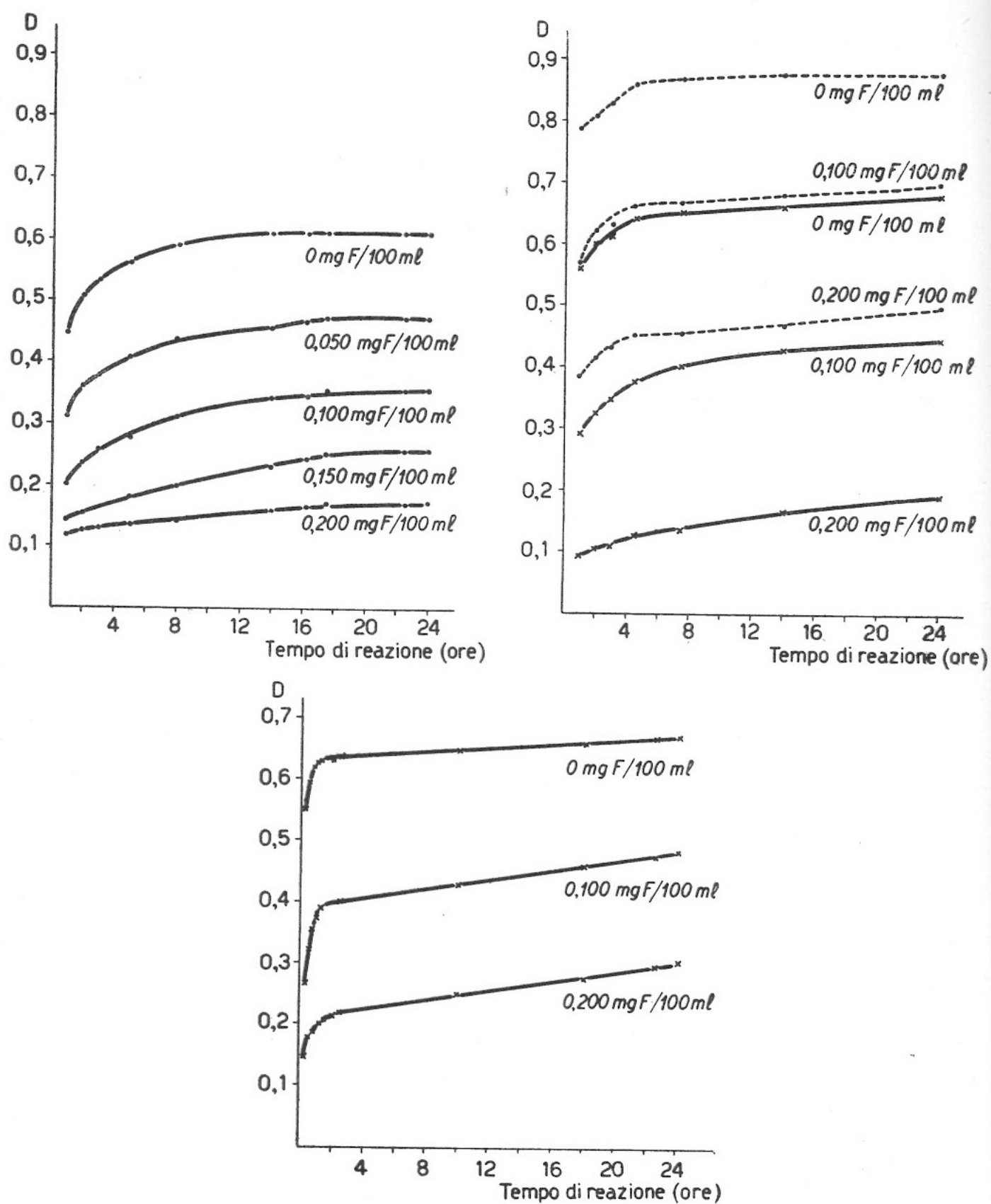


Grafico 5. - Variazioni delle densità ottiche di campioni a titolo noto di fluoro in funzione del tempo di reazione. - Graf. sup. sinistro: lacca A - Graf. sup. destro: lacca B (curve piene) e reattivo di Boonstra (curve tratteggiate) - Graf. inferiore: reattivo di Megregian e Maier.

TABELLA VIII

Tempo di lettura	Differenze massime fra t_s e t_c (1) perchè l'errore in fluoro non superi i 0,02 mg/l				
	0 mg/lF	0,5 mg/lF	1,0 mg/lF	1,5 mg/lF	2,0 mg/lF
1 ora	6 min.	6 min.	6 min.	6 min.	6 min.
2 ore	15 »	20 »	20 »	20 »	30 »
3 »	15 »	20 »	20 »	25 »	30 »
4 »	20 »	20 »	20 »	25 »	30 »
5 »	20 »	30 »	30 »	30 »	30 »
6 »	30 »	35 »	35 »	35 »	35 »
7 »	35 »	40 »	40 »	45 »	40 »
8 »	45 »	50 »	40 »	45 »	40 »
9 »	1 ora 50 min	1 ora 30 min	50 »	50 »	45 »
10 »	2 ore 30 min	1 » 45 »	50 »	55 »	50 »
15 »	P. S. (2)	1 » 50 »	1 ora 25 min	1 ora 10 min	1 ora 10 min
17 »	P. S.	4 ore	1 » 40 »	1 ora	1 ora
18 »	P. S.	P. S.	3 ore 15 »	3 ore	3 ore
20 »	P. S.	P. S.	P. S.	P. S.	P. S.

(1) t_s = tempo di lettura della curva di riferimento.

t_c = tempo di lettura del campione.

(2) P.S. = Praticamente stabile; variazioni fino a 24 ore minori di 0,02 mg/l di fluoro.

nel tempo di lettura tra campioni e curva di riferimento al di sotto di $\pm 0,02$ mg/l di F^- , si rende necessario eseguire tali letture con la precisione che è indicata nella tabella VIII, per ogni periodo di reazione scelto.

Abbiamo ritenuto opportuno fissare in 0,02 mg/l di F^- e non in 0,03 mg/l l'errore massimo da tollerare per differenze sul tempo di reazione, perchè, essendovi altri fattori che incidono sulla riproducibilità dei valori, conviene ridurre al minimo quelli controllabili. L'esperienza che abbiamo acquisito al riguardo ci consente di consigliare che le letture vengano eseguite non prima che siano trascorse 2 ore dall'inizio della reazione. Per esaminare l'influenza esercitata da altri fattori, abbiamo avuto cura di eseguire le letture dopo trascorse 24 ore dall'inizio della reazione.

b) Influenza della luce sulla reazione cromatica.

I risultati della misurazione periodica delle densità ottiche di campioni di riferimento conservati al buio, alla luce fluorescente e a quella incandescente, sono riportati nella tabella IX.

TABELLA IX

Tempo di lettura	Andamento delle densità ottiche dei campioni di riferimento conservati					
	al buio		alla luce fluorescente		alla luce incandescente	
	0 mg/lF	1,00 mg lF	0 mg lF	1,00 mg lF	0 mg lF	1,00 mg/lF
13 ore 30 min.	0,605	0,340	0,602	0,338	0,582	0,322
15 ore	0,604	0,340	0,604	0,342	0,586	0,333
17 ore	0,604	0,352	0,607	0,341	0,579	0,332
24 ore	0,606	0,358	0,610	0,361	0,558	0,336

La luce incandescente ha un'azione decolorante sui campioni: come prova di controllo, i due campioni di riferimento, conservati per 24 ore al buio e contenenti rispettivamente 0 e 1,00 mg/l di F^- , sono stati divisi in due aliquote ulteriormente conservate, una al buio e l'altra alla luce di una lampadina ad incandescenza per 4 ore. Dopo tale periodo di tempo, la densità ottica dei campioni rimasti al buio risulta aumentata di 0,002 e di 0,008 per i campioni con 0 e 1,00 mg/l di fluoro, rispettivamente, che continuano così la loro normale variazione. Invece, le aliquote esposte alla luce incandescente, per lo stesso periodo di tempo, dimostrano una riduzione della loro densità ottica di 0,029 e di 0,026 per i campioni con 0 e 1,00 mg/l di fluoro, rispettivamente, diminuzione equivalente ad errori di lettura di 0,11 e 0,12 mg/l di F^- .

Questo effetto è stato ottenuto dirigendo sui campioni la luce di una lampadina di 40 W. E' probabile che le variazioni riscontrate siano anche condizionate dalla intensità della luce incidente. In pratica si deve aver cura di conservare i campioni, durante il periodo che intercorre tra la loro preparazione e la lettura, nelle stesse condizioni usate per i campioni di riferimento. E' da preferirsi in ogni caso il buio.

c) *Influenza della temperatura sulla reazione cromatica.*

Diversi AA. consigliano di eseguire la determinazione del fluoro alla stessa temperatura alla quale sono stati ricavati i valori per la esecuzione delle curve di riferimento. Il valore della densità ottica diminuisce per la lacca A con l'aumentare della temperatura: per ogni grado di temperatura, nell'ambito compreso tra 19 e 20°C, si nota una diminuzione nelle letture pari a 0,004 mg/l F^- nel campione privo dell'alogeno, e pari a 0,012 mg/l F^- per i campioni con 1,00 e 2,00 mg/l F^- .

In base a questi valori, può essere tollerata una differenza di $\pm 2^{\circ}\text{C}$, commettendo un errore di $\pm 0,02 \text{ mg/l F}^{-}$.

Quando la differenza di temperatura oltrepassa, ma non di molto, i 2°C , può effettuarsi la correzione con i valori sopra indicati.

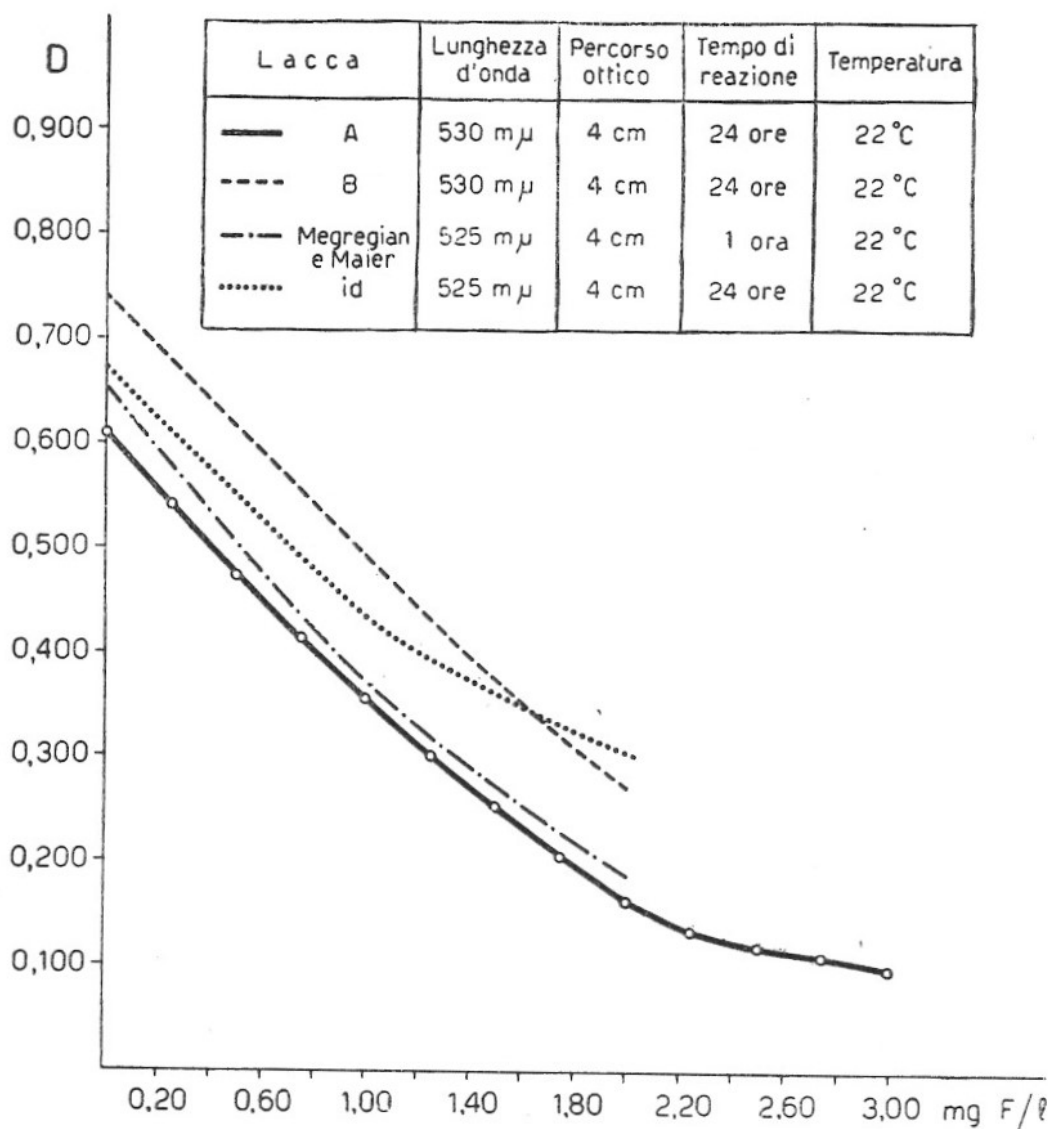


Grafico 6. - Curve di riferimento.

d) *Curva di riferimento.*

La curva di riferimento del grafico 6 è stata ottenuta aggiungendo $\text{cm}^3 10,0$ di reattivo A a $\text{cm}^3 100,0$ di campione in esame: le letture sono state eseguite dopo 24 ore di reazione al buio, a 22°C , con radiazione incidente di $530 \text{ m}\mu$ e celle di 4 cm di percorso ottico. La legge di Lambert-Beer non è seguita da questa reazione; la stessa osservazione può essere fatta per le curve di riferimento corrispondenti alla lacca B e al reattivo di Megregian e Maier, rappresentate nello stesso grafico.

L'ambito di applicazione del nostro metodo non va oltre concentrazioni di 2,0 mg/l di fluoro, dato che, superato questo valore, la sensibilità diminuisce rapidamente; in realtà, come del resto succede con ogni altro reattivo, si osserva una graduale diminuzione della sensibilità con l'aumentare della concentrazione del fluoro.

La sensibilità del metodo può essere fissata in 0,02 mg/l di fluoro per campioni contenenti tra 0,00 e 2,00 mg/l di fluoro, quando si fac-

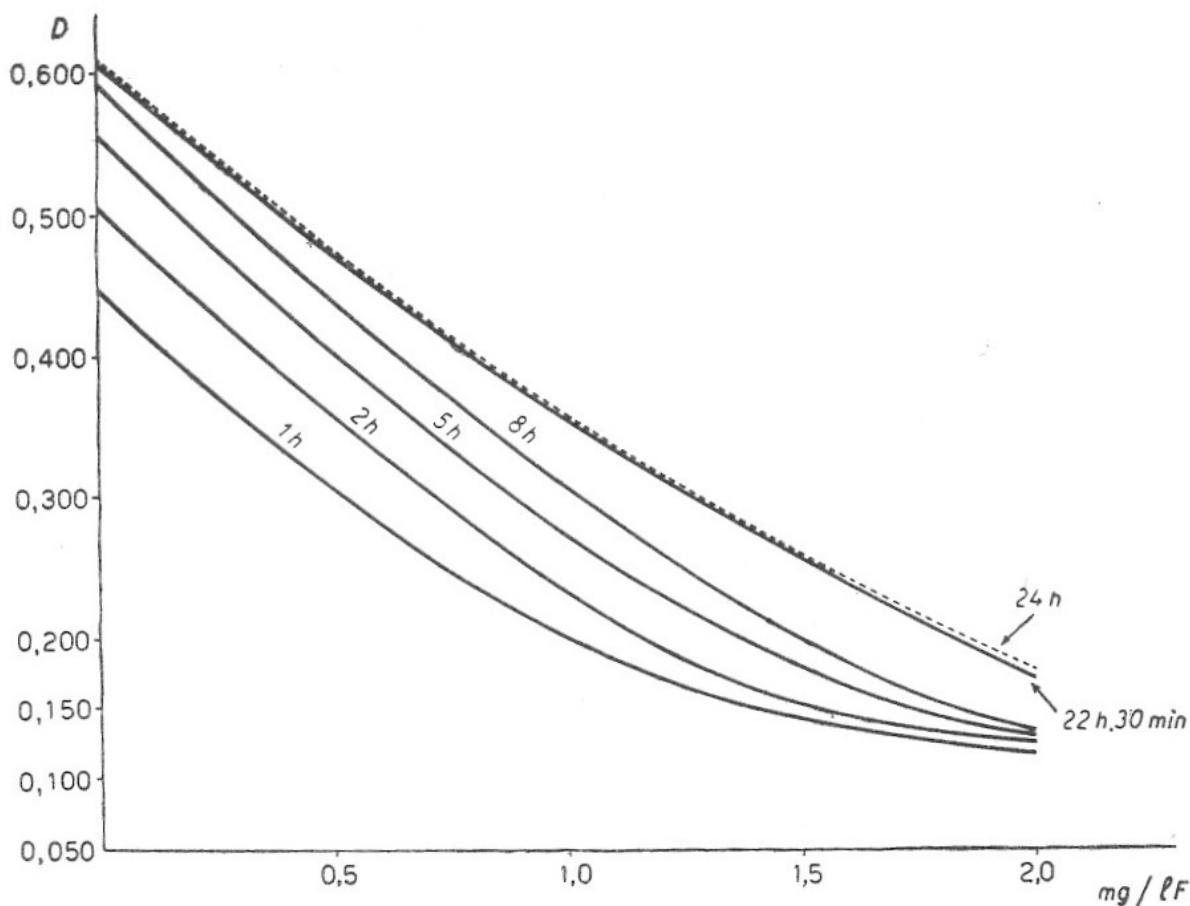


Grafico 7. - Curve di riferimento ottenute con diversi tempi di reazione.

ciano le misure con un percorso ottico di 4,00 cm. La scelta di un tempo di reazione minore alle 24 ore non altera di molto questa sensibilità: le curve di riferimento, ottenute con vari tempi di reazione, sono rappresentate nel grafico 7.

e) *Interferenze dovute alla presenza di altri ioni nel campione in esame.*

Nella tabella X sono riportati i valori relativi ad alcune determinazioni, effettuate per accertare l'entità dell'errore di lettura su campioni contenenti quantità note di ione fluoro, dovuto alla presenza di concentrazioni variabili degli ioni che più comunemente si riscontrano nelle acque.

Lo ione solforico interferisce determinando un aumento apparente di fluoro per formazione di complessi con lo zirconio (¹¹⁴). L'interferenza dei solfati è stata oggetto di numerosi studi da parte di diversi Autori e parecchie modifiche, subite dalla lacca di zirconio-alizarina o del relativo metodo di applicazione, sono state appunto dirette a ridurre questa interferenza. Il grafico 8 mette in evidenza l'influenza esercitata dal contenuto in ione solforico sull'andamento delle letture registrate su soluzioni a differente concentrazione di fluoro. Le curve piene si riferiscono

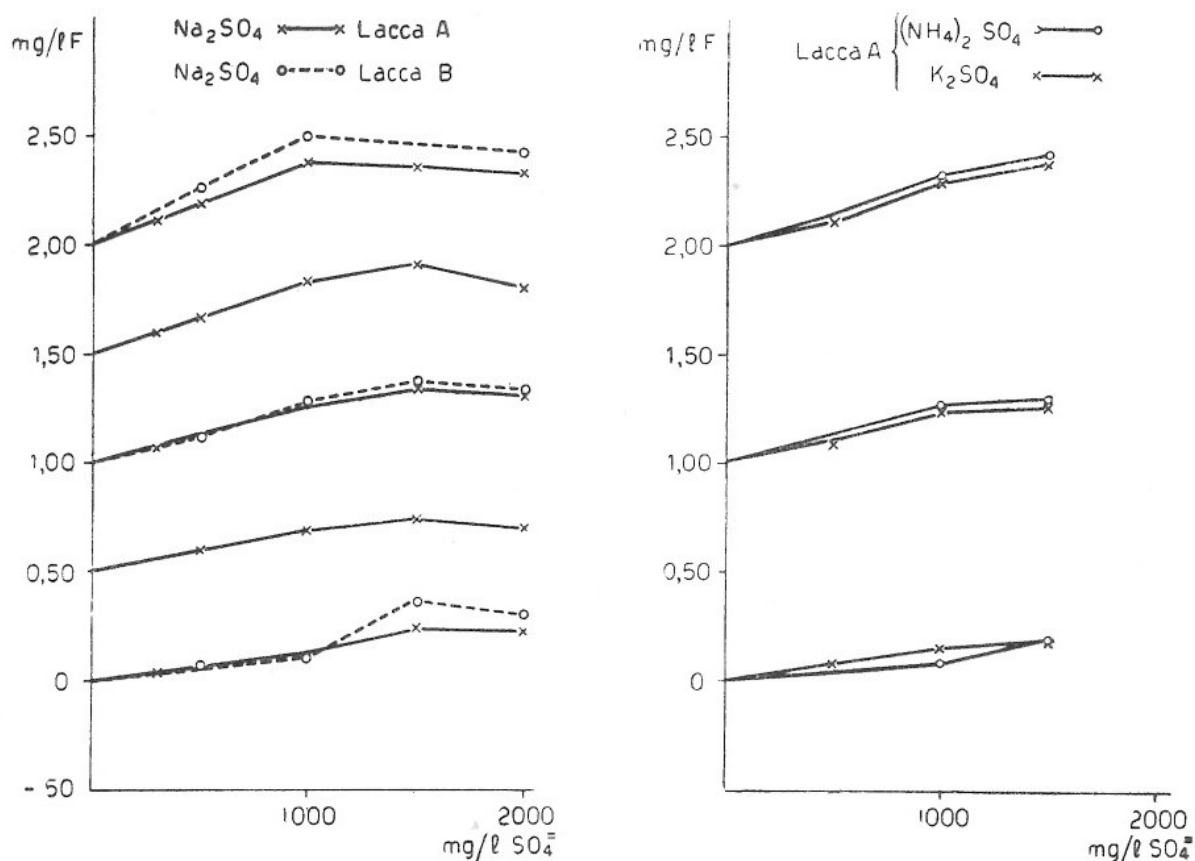


Grafico 8. - Interferenza dello ione solforico.

alla lacca A, quelle tratteggiate alla lacca B. Questo confronto è stato eseguito per avere un'ulteriore conferma di quanto è stato già segnalato da altri AA. e cioè che la sostituzione della miscela solfo-cloridrica con acido solforico, nella preparazione della lacca, determina una riduzione dell'interferenza dei solfati. Il vantaggio della lacca A appare più evidente per quelle soluzioni il cui tenore in ione fluoro ed in ione solforico è più elevato.

I tre gruppi di curve, ottenute con la lacca A, si riferiscono a valori riscontrati in seguito ad aggiunta dello ione solforico, come solfato di sodio, solfato di potassio e solfato di ammonio, allo scopo di mettere in luce anche un'eventuale interferenza da parte del catione. Dalla osservazione

Interferenze

TABELLA X

Concentrazione dello ione interferente in mg/l		Errori, espressi in mg/l di F, riscontrati in campioni a titolo noto dell'alogeno		
		0 mg l	1,00 mg lF	2,00 mg lF
SO_4^{--}	: 300	0,04	0,07	0,10
	500	0,07	0,14	0,19
	1000	0,11	0,26	0,38
	1500	0,24	0,33	0,36
	2000	0,21	0,31	0,33
Cl^-	: 500	— 0,01	— 0,02	— 0,04
	1000	— 0,01	— 0,06	— 0,07
	1500	— 0,06	— 0,09	— 0,11
	2000	— 0,05	— 0,11	— 0,16
HCO_3^-	: 25	— 0,02	— 0,02	— 0,02
	50	— 0,03	— 0,04	— 0,03
	100	— 0,09	— 0,09	— 0,07
	200	— 0,18	— 0,20	— 0,06
	300	— 0,30	— 0,32	— 0,03
NO_3^-	: 500	0	— 0,03	0
	1000	0	— 0,02	0,04
	2000	0	— 0,03	0,01
HPO_4^{--} (espresso in in PO_4)	: 1	0	— 0,01	— 0,03
	2,5	0,04	— 0,01	— 0,05
	5,0	0,04	— 0,03	— 0,09
	10,0	0,25	0,01	— 0,14
SiO_2	: 1,0	0,03	0,01	— 0,04
	2,0	0	0,01	— 0,02
	4,0	0	— 0,01	— 0,03
	10,1	0	— 0,01	— 0,06
	20,2	0	— 0,01	— 0,08
	50,5	0,01	— 0,07	— 0,13
	101,0	0,01	— 0,12	— 0,20
Br^-	: 5	0	0,01	0
	10	0,01	— 0,03	0,02
I^-	: 5	0,03	— 0,03	— 0,03
	10	— 0,01	— 0,03	— 0,02
Na^+	: 180	0	— 0,03	— 0,03
	370	0	— 0,02	— 0,11
	500	— 0,04	— 0,01	0
	1000	— 0,04	— 0,05	0,04
K^+	: 500	0,02	— 0,01	— 0,03
	1000	0,01	0,01	— 0,03
NH_4^+	: 270	0	— 0,02	0,02
	550	0	— 0,03	0,01
Ca^{++}	: 250	0,02	— 0,01	— 0,02
	500	0	— 0,02	— 0,08
Mg^{++}	: 250	— 0,01	— 0,03	0
	500	— 0,11	— 0,14	— 0,19
Fe^{+++}	: 2	0,01	0,01	0,02
	5	— 0,01	— 0,01	— 0,01
	7	0	0,02	0,01
	10	— 0,01	— 0,02	— 0,02
Cu^{++}	: 0,1	0	0	—
	0,5	0	— 0,02	—
	1,0	— 0,03	— 0,04	—
Al^{+++}	: 0,5	0,01	— 0,05	— 0,08
	1,0	0	— 0,12	— 0,18
	2,0	0	— 0,20	— 0,34
	5,0	— 0,02	— 0,40	— 0,78

di queste curve si può rilevare un fatto importante: *l'entità dell'errore provocato dalla presenza di ione solforico, dipende anche dalla concentrazione del fluoro presente*. E' stata finora consuetudine, nei diversi metodi (LAMAR, MEGREGIAN e MAIER etc.), di impiegare, entro certi limiti, tabelle di correzione nelle quali viene riportata l'entità dell'errore, espresso in mg/l di fluoro, determinato dalle singole concentrazioni di ione solforico, allo scopo di sottrarlo al valore della corrispondente lettura. Appare evidente, dai dati rappresentati nel grafico 8, che tale soluzione del problema è lontana dall'essere la più corretta ad esempio, un aumento apparente di 0,10 mg/l di fluoro sarà provocato da 800 mg/l di ione solforico per il campione non contenente fluoro, da circa 600 mg/l di ione solforico per il campione contenente 0,50 mg/l di fluoruro, da 400 mg/l di ione solforico circa per il campione con 1,00 mg/l di fluoro e da 300 mg/l di ione solforico per campioni contenenti tra 1,50 e 2,00 mg/l di fluoro.

Concludendo, le correzioni per i solfati si faranno perciò sempre tenendo presente la relazione esistente tra il contenuto di essi e la concentrazione di fluoro nel campione; questo vale anche per i reattivi solfocloridrici. E' opportuno applicare tali correzioni soltanto ai campioni contenenti piccole quantità di fluoro e per concentrazioni di SO_4^{--} non superiori ai 1000 mg/l; diversamente l'entità della correzione da eseguire sarebbe troppo grande.

Lo ione cloro interferisce diminuendo il valore della lettura in fluoro; anche in questo caso, abbiamo sperimentato l'aggiunta di Cl^- sotto forma di NaCl e di KCl, onde mettere in evidenza eventuali interferenze dovute ai due cationi. Non sono state riscontrate differenze di rilievo tra le lacche A e B. Anche nelle curve relative al tenore apparente di fluoro, per concentrazioni crescenti di cloruri, ottenute con soluzioni contenenti 0,00, 1,00 e 2,00 mg/l di fluoro, si può osservare come gli errori, sebbene in misura meno marcata, dipendono dalla concentrazione del fluoro; così, ad esempio, una differenza in meno di 0,10 mg/l di fluoro viene riscontrata sul campione contenente 2,00 mg/l di fluoro e circa 1250 mg/l di Cl^- ; la stessa deviazione si riscontra in campioni con 1,00 mg/l di ione fluoro e 1800 mg/l di ione cloro. Tenendo presente questa circostanza, è possibile impiegare le tabelle di correzione, per quanto, essendo l'entità di questa interferenza molto minore, il contenuto in ione cloro, nelle acque usate a scopo potabile, non è di norma tale da disturbare la determinazione; così, per quantità di fluoro non superiori a 1,00 mg/l, concentrazioni di ione cloro dell'ordine di 800 mg/l provocano differenze che rientrano nell'errore sperimentale.

Lo *ione nitrico*, sperimentato come sale sodico, potassico e ammonico, presente in concentrazioni fino a 1000 mg/l, non altera i risultati.

Per lo *ione idrocarbonico*, l'azione interferente è da attribuirsi allo spostamento del valore del pH: la presenza di 50 mg/l di HCO_3^- determina una diminuzione del valore in fluoro pari a 0,04 mg/l ca.

Lo *ione fosforico*, aggiunto come HPO_4^{--} , fino a 1,00 mg/l (espresso come PO_4) non altera praticamente i risultati; concentrazioni maggiori di fosfati interferiscono sulla determinazione. L'entità degli errori provocati dai fosfati è in rapporto con la quantità relativa dei medesimi e di fluoro contemporaneamente presenti, nonché con il tempo di reazione impiegato. Gli errori, relativamente piccoli, da noi ottenuti per 10,0 mg/l PO_4 (v. tabella), si potrebbero spiegare con il tempo, piuttosto lungo, di reazione adottato in queste prove; infatti, LAMAR e DRAKE, nel loro studio sui fattori che influenzano la determinazione dello ione fluoro col reattivo all'alizarina-zirconio, segnalano che l'errore di lettura per quantità di fluoro non maggiori di 1,00 mg/l in presenza di 2,0 mg/l di PO_4 ca., viene ridotto del 57% quando il tempo di reazione si protrae da 1 ora a 7-18 ore (⁹⁷).

Secondo gli AA. medesimi, i fosfati, sia come tali, sia come polifosfati, si comportano analogamente; TAYLOR e FRAZIER (⁹³), in uno studio sullo stesso argomento, hanno notato che i metafosfati interferiscono più marcatamente degli ortofosfati e che un aumento della durezza dell'acqua in esame diminuisce questa interferenza. Rimandiamo ai due lavori citati per ulteriori notizie su questo argomento.

Le cause di questo particolare comportamento non sono ben note; mentre MEGREGIAN e MAIER (l.c.) suppongono che si possano attribuire alla formazione dell'anione PO_3F^{--} , anche esso capace di decolorare la lacca-reattivo, LAMAR e DRAKE (l.c.) interpretano la variabilità di questa interferenza con la probabile contemporanea formazione di un complesso di fluoro e fosfato, che provocherebbe una diminuzione nel valore delle letture, e di un fosfato secondario di zirconio che aumenterebbe il valore di queste; le due reazioni si svilupperebbero con velocità diversa.

La *silice*, aggiunta come $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, non interferisce sul reattivo in assenza di fluoro, ma provoca diminuzioni di valore tanto maggiori quanto più grande è la quantità di fluoro e di SiO_2 presenti. Così, nel campione contenente 2,00 mg/l di fluoro, un errore di lettura pari a -0,04 mg/l di fluoro viene determinato dalla presenza di 5 mg/l di silice; lo stesso errore si riscontra in campioni contenenti 1,00 mg/l di fluoro e 35 mg/l di SiO_2 . Questa circostanza deve essere tenuta presente nella compilazione di eventuali tabelle di correzione.

Per quanto riguarda gli altri anioni che possono essere presenti nelle acque, abbiamo sperimentato i *bromuri* e gli *ioduri* senza notare interferenze fino a concentrazioni dell'ordine di 10 mg/l.

I cationi *potassio* e *ammonio* non interferiscono nelle concentrazioni che si riscontrano di solito nelle acque: 4000 mg/l per il K^+ e 550 mg/l per il NH_4^+ non alterano le letture. Lo stesso può dirsi per il *sodio*, fino a 500 mg/l; tuttavia, come è dato di osservare nella tabella X, concentrazioni di sodio dell'ordine di 4000 mg/l abbassano alquanto il valore delle letture.

Le prove relative a questi tre cationi sono state eseguite sui corrispondenti nitrati. Non conosciamo la ragione del comportamento del sodio più volte accertato, che appare evidente anche nelle curve del grafico 8 riguardanti l'interferenza del solfato sodico, dove, ad esempio, l'errore corrispondente a 2000 mg/l di SO_4^{--} è molto minore di quello prevedibile dall'andamento della curva stessa. Probabilmente ciò è da attribuirsi all'effetto opposto (negativo) esercitato dallo ione sodio che in quel punto della curva è stato aggiunto, sotto forma di Na_2SO_4 , nella concentrazione di 958 mg/l.

L'interferenza del *Calcio* e del *Magnesio*, fino a 250 mg/l di ciascun elemento, non è da prendere in considerazione; maggiori concentrazioni (500 mg/l) provocano errori per difetto, nel caso del magnesio, mentre per il calcio le letture fino a 4 mg/l di fluoro non subiscono variazioni.

Lo ione *ferrico* non interferisce per concentrazione fino a 10 mg/l; lo stesso può dirsi per lo ione *rameico*, fino a 4 mg/l.

La notevole interferenza dell'*alluminio* è dovuta alla sua proprietà di formare complessi con il fluoro; l'entità degli errori è in questo caso in rapporto con la concentrazione del fluoro e dell'alluminio, come è dato di osservare nella tabella X. Determinando le curve degli errori in funzione delle concentrazioni del fluoro e dell'alluminio, è possibile ricavare tabelle per la correzione dei valori delle letture colorimetriche.

Il *cloro libero* interferisce decolorando la lacca-reattivo, perciò deve essere eliminato prima della determinazione. Questo argomento è stato sviluppato da MEGREGIAN e MAIER (l.c.) che hanno sperimentato l'uso dell'arsenito, del solfito e del tiosolfato sodico, come riducenti, dimostrando che un eccesso dei due primi di 200 mg/l non interferisce sulla determinazione del fluoro. Non così avviene per il tiosolfato sodico che, secondo questi AA., interferisce già quando l'eccesso è di 100 mg/l.

L'interferenza dello ione *cromo* esavalente è stata sperimentata da LAMAR e DRAKE (l.c.); essa dipende dalla quantità di fluoro e di cromo presenti e dal tempo di reazione. Lo ione *manganoso* sperimentato dagli

stessi AA., non interferisce fino a 25 mg/l; l'interferenza dello ione *man-
ganico*, come MnO_2 , è stata studiata da TARAS, CISCO e GARNELL ⁽⁹⁴⁾. Ri-
mandiamo agli AA. citati per una più completa conoscenza al riguardo.

f) *Stabilità del reattivo: riproducibilità del metodo.*

La stabilità della lacca A è stata sperimentata per un periodo di 5 mesi circa, su campioni preparati periodicamente e nelle stesse condi-
zioni, con 0,00, 1,00 e 2,00 mg/l di fluoro.

I valori relativi, rappresentati nella tabella XI, sono abbastanza rap-
presentativi. Alla osservazione oculare, la lacca, alla fine di questo pe-
riodo, non presentava praticamente alcun precipitato. Un'altra interes-
sante osservazione è che questa conservazione è stata raggiunta per sem-
plice imbottigliamento in recipienti di vetro giallo, senza refrigerazione
o aggiunta di sostanze conservatrici.

La lacca B, preparata con acido solfocloridrico, si è dimostrata in-
vece inferiore dal punto di vista della stabilità, presentando un notevole

TABELLA XI

Età della lacca al momento della lettura	Letture eseguite su campioni a titolo noto di fluoro (mg/l)		
	0	1,00	2,00
1 ora	0,02	1,01	1,97
2 giorni (1)	0	1,00	2,00
6 giorni	0	1,00	1,96
22 giorni	0	1,01	1,97
circa 2 mesi	0,01	1,02	1,96
circa 3 mesi	0,03	0,98	1,94
circa 4 mesi	0,02	1,03	1,95
circa 5 mesi	0,05	0,97	1,93

(1) Letture prese in considerazione per il tracciamento della curva.

precipitato nel corso di 2 mesi e cospicue variazioni nelle letture con
campioni a titolo noto di fluoro, eseguite nelle stesse condizioni, a pe-
riodi diversi di conservazione della lacca. Ad esempio, le densità ottiche
riscontrate su campioni con 0,00, 1,00 e 2,00 mg/l di fluoro, preparati
dopo 14 giorni, sono rispettivamente 0,780, 0,518 e 0,313: gli stessi
campioni, riprodotti dopo un mese e sette giorni dalla preparazione
della lacca, danno, per quanto concerne la densità ottica, i seguenti va-

lori: 0,712, 0,481 e 0,270 che rappresentano rispettivamente differenze in fluoro pari a 0,26, 0,17 e 0,35 mg/l.

La *riproducibilità* del metodo, che verrà descritta in g), calcolata da 10 letture per ogni campione contenente rispettivamente 0,00, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 mg/l di fluoro, eseguite nello stesso giorno e in giorni diversi (nel giro di 2 mesi) e con la stessa lacca-reattivo, è dell'ordine di 0,03 mg/l di fluoro per i campioni contenenti da 0 a 1,50 mg/l di fluoro e di 0,05 mg/l di fluoro per i campioni contenenti quantità di fluoro comprese tra 1,50 e 2,00 mg/l.

E' opportuno controllare la curva di riferimento ogni qualvolta si faccia uso di una nuova soluzione di reattivo, dato che la curva che così si ottiene può subire uno spostamento sull'asse delle ordinate, pur conservando la stessa inclinazione.

g) *Metodo da noi proposto per la determinazione del fluoro nelle acque.*

Reattivi:

1) *Soluzione 4×10^{-3} M di Zr^{++++} :* 1,288 g di $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ si portano a cm^3 1000 con acqua distillata.

2) *Soluzione 2×10^{-3} M di alizarina S:* 0,684 g di alizarina S (alizarin-solfonato sodico, peso molecolare 342) vengono disciolti in acqua distillata e portati esattamente a $1000\ cm^3$. Il colorante deve solubilizzarsi totalmente.

3) *Soluzione 9 N ca. di H_2SO_4 :* si aggiungono lentamente cm^3 250 di acido solforico concentrato ($d = 1,84$) a cm^3 600-700 di acqua distillata, si lascia raffreddare e si porta al volume di $1000\ cm^3$ con acqua distillata.

4) *Soluzione acida di indicatore:* a cm^3 100-150 di acqua distillata, contenuta in un matraccio tarato a $1000\ cm^3$, si aggiungono: cm^3 100 della soluzione 4×10^{-3} M di zirconio; lentamente ed agitando, cm^3 400 della soluzione 2×10^{-3} M di alizarin-solfonato sodico; cm^3 150 della soluzione 9 N di H_2SO_4 ; si porta il tutto al volume di cm^3 1000 con acqua distillata.

La soluzione-reattivo così preparata, viene conservata in bottiglie di vetro colorato e può essere adoperata dopo due ore dalla sua preparazione o meglio il giorno successivo; è stabile per almeno 5 mesi.

5) *Soluzione 0,2 N ca. di HNO_3 :* cm^3 12,5 di acido nitrico ($d=1,40$) p.a. si diluiscono a cm^3 1000 con acqua distillata. Ogni cm^3 di questa soluzione neutralizza approssimativamente 10 mg di $CaCO_3$ (alcalinità).

6) *Soluzione 0,028 N ca. di arsenito sodico*: 1,83 g di NaAsO_2 vengono disciolti in acqua distillata e portati a cm^3 1000.

7) *Soluzione a titolo noto di NaF*: 0,2210 g di NaF p.a. vengono disciolti in acqua distillata e portati al volume di cm^3 100,0.

Questa soluzione (madre) verrà conservata in bottiglie di polietilene. La soluzione a titolo noto si otterrà diluendo cm^3 10,00 di questa soluzione a cm^3 1000 con acqua distillata; 1 cm^3 di questa soluzione equivale a 0,010 mg di fluoro.

Apparecchio:

Spettrofotometro dotato di celle di 4 cm di percorso ottico; le letture devono essere eseguite alla lunghezza d'onda di 530 m μ ; oppure fotometro provvisto di filtro di adeguato massimo di assorbimento.

Tecnica:

a) *Costruzione della curva di riferimento*: questa operazione verrà ripetuta ogni qualvolta si prepari una nuova soluzione di reattivo. Per una stessa lacca-reattivo non è necessario controllare i punti della curva per ogni serie di analisi; basterà controllare mensilmente, tre punti della medesima.

I campioni, contenenti quantità di fluoro comprese tra 0,00 e 0,200 mg, si preparano servendosi della soluzione a titolo noto (di cui cm^3 1 = 0,010 mg F^-) e portando al volume di cm^3 100,0 con acqua distillata. Detti campioni dovranno essere mantenuti in ambiente con differenze di temperatura non superiori a $\pm 2^\circ\text{C}$. In tali condizioni, vengono addizionati di cm^3 10,0 di lacca-reattivo e mescolati accuratamente.

Il tempo di reazione, che può essere scelto fra 2 e 24 ore, viene misurato con la precisione fissata nella tabella VIII. Alla fine del periodo di reazione, si versa il liquido nella cella di 4 cm di percorso ottico e se ne misura la densità ottica con radiazione incidente di lunghezza d'onda di 530 m μ , adoperando acqua distillata come liquido di riferimento.

La curva verrà disegnata, segnando i valori relativi alle densità ottiche sulle ordinate e quelli delle concentrazioni del fluoro sulle ascisse.

b) *Analisi del campione di acqua*: prima di intraprendere la determinazione, è necessario conoscere la composizione del campione o almeno la concentrazione di quegli ioni che, secondo la tabella X, possono interferire sulle letture.

Se la composizione dell'acqua non dà adito ad interferenze (considerando come interferenza l'errore di lettura maggiore di $\pm 0,04$ mg/l

di fluoro, come segnalato nella tabella X), e se l'acqua non è colorata nè torbida, ed è priva di cloro libero, si può eseguire la determinazione direttamente su 100,0 o 50,0 cm³ del campione, (previamente neutralizzati con HNO₃ 0,2 N ca., se l'alcalinità è eccessiva), aggiungendo $10 \pm 0,1$ cm³ o $5 \pm 0,05$ cm³, rispettivamente, di reattivo avendo cura che la temperatura non differisca più di $\pm 2^\circ\text{C}$ da quella alla quale è stata ottenuta la curva di riferimento, e che il tempo di reazione sia misurato con la precisione richiesta dalla tabella VIII.

Se il campione contiene cloro libero, come potrebbe essere il caso di acque trattate, prima della determinazione del fluoro, lo si dovrà eliminare per trattamento con la soluzione di arsenito sodico, nella proporzione di 0,1 cm³ per ogni 0,1 mg di cloro presente, con un eccesso di cm³ 0,1.

Nel caso siano presenti SO₄--, Cl-, Al+++ e Fe+++, in quantità tali da influire sui risultati delle letture, si possono applicare, entro certi limiti, correzioni deducibili dalla tabella X. Secondo la nostra esperienza, queste correzioni non sono rigorosamente addizionabili, ma si dimostrano utili se la loro influenza complessiva sul contenuto in fluoro non supera il valore di 0,10 mg/l.

I risultati verranno espressi in mg/l di fluoro, con una approssimazione di 0,03 mg/l, per concentrazioni comprese tra 0,00 e 1,50 mg/l.

Nei campioni, nei quali il contenuto in fluoro è compreso tra 1,50 e 2,00 mg/l, è consigliabile ripetere la determinazione su una aliquota tale dei medesimi, da permettere di operare nella zona più sensibile della curva di riferimento e, allo stesso tempo, di diluire gli interferenti.

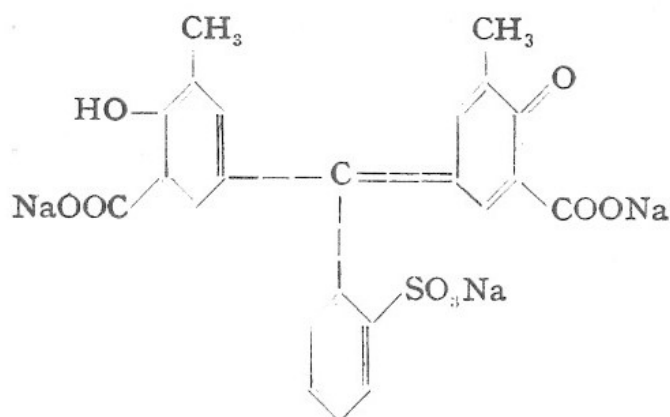
Qualora la concentrazione delle sostanze interferenti superi di molto i limiti che si deducono dalla tabella X, non essendo opportuno applicare la correzione, la separazione del fluoro per distillazione è indispensabile prima di procedere alla determinazione.

3. - METODO ALL'ALLUMINIO-ERIOCROMOCIANINA.

a) *Premesse*: il metodo di PIROTTE e BERGER (³⁴), per il dosaggio del fluoro nelle acque potabili, è un'applicazione spettrofotometrica di quello colorimetrico di THRUN (³³).

Per i particolari riguardanti questo metodo e la preparazione del reattivo, rimandiamo alla citata pubblicazione di PIROTTE e BERGER. Esso è basato sulla decolorazione, ad opera degli ioni fluoro, di una soluzione acquosa della lacca di alluminio-eriocromocianina, stabilizzata mediante gomma arabica e addizionata di soluzione tampone. La eriocromocianina

$C_{23}H_{15}O_9SNa_3$ (peso molecolare 536,4) che appartiene al gruppo delle ftaleine, ha la formula:



I reattivi originalmente proposti da Thrun non sono stati modificati da Pirotte e Berger, i quali, nell'applicazione spettrofotometrica, mutano alquanto il procedimento, proponendo la tecnica seguente per la determinazione diretta del fluoro nelle acque:

1) cm^3 25 del reattivo vengono aggiunti a cm^3 25 del campione in esame. Dopo 15 minuti per concentrazioni di fluoro al di sotto di 1,00 mg/l e dopo 30 minuti per concentrazioni tra 1,00 e 6,00 mg/l di fluoro, si fa la lettura della densità ottica (D) a 530 m μ , comparando con acqua distillata.

2) cm^3 25 di reattivo vengono aggiunti a cm^3 25 di acqua distillata e si esegue la lettura della densità ottica (D_0) come in 1).

3) Si calcola il rapporto $\frac{D_0 - D}{D_0}$ e si legge sulla curva di riferimento la corrispondente concentrazione in fluoro.

Per tracciare la curva di riferimento, si impiega la stessa tecnica, sostituendo nella determinazione di D i cm^3 25 del campione con lo stesso volume di una soluzione a titolo noto di fluoruro di sodio e rappresen-

tando i valori di $\frac{D_0 - D}{D_0}$ sulle ordinate e le rispettive concentrazioni di fluoro sulle ascisse. Gli AA. asseriscono che, con la applicazione del suddetto rapporto, si evitano gli inconvenienti che derivano dalla scarsa stabilità della lacca o dalle differenze di colore dovute a piccole varianti nella preparazione periodica della soluzione-reattivo.

Si consiglia tuttavia di eseguire periodicamente il controllo della curva di riferimento.

Nel loro lavoro, PIROTTI e BERGER segnalano inoltre che i tempi di

lettura dei campioni sono stati protratti rispetto al metodo originale, a causa della variabilità dei colori col tempo, e aggiungono che la « miglior soluzione è aspettare la stabilità ». L'errore del metodo, sempre secondo i citati AA., è compreso tra 1 e 10% e, per quanto riguarda l'ambito di applicazione e le interferenze, rimandiamo ai valori dati da THRUN.

Secondo quest'ultimo A., l'ambito di applicazione del metodo è compreso tra 0,1 e 10,0 mg/l di fluoro e le interferenze sono le seguenti: l' HCO_3^- interferisce in quanto provoca spostamenti del pH, il cui aumento si traduce in errori per difetto (il pH di reazione, da noi determinato, è di 5,7 ca.); i fosfati fino a 5 mg/l non interferiscono, a 10 mg/l danno errori per difetto; cloruri e nitrati fino a 1000 mg/l e solfati fino a 760 mg/l non interferiscono. Se la concentrazione del SO_4^{--} supera i 1000 mg/l, i risultati cominciano ad essere troppo alti; il SiO_2 , fino a 6 mg/l, non interferisce. I sali sodici degli acidi cloridrico, nitrico e solforico, nelle concentrazioni di 5000 e 9000 mg/l attenuano il colore della lacca. Infine, sia il calcio che il magnesio, aggiunti come carbonati, sembrano interferire: 124 mg/l di Ca^{++} provocano un errore equivalente a + 0,4 mg/l di fluoro, e 120 mg/l di Mg^{++} danno un errore equivalente a + 0,2 mg/l di fluoro.

b) Risultati ottenuti nella sperimentazione del metodo:

Per la preparazione del reattivo, abbiamo seguito le indicazioni di THRUN ⁽³³⁾ e per la preparazione dei campioni la tecnica di PIROTTE e BERGER su menzionata.

Le curve di assorbimento per il reattivo, con e senza aggiunta di fluoro, comprovano l'osservazione degli AA. citati, circa l'opportunità di eseguire le misure a 530 m μ .

Influenza del tempo di reazione sul colore: l'andamento delle letture, col tempo di reazione, è stato seguito su campioni contenenti 0,00, 0,05, 0,10 mg F $^-$ /25 cm³, misurando le relative densità a 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 75 minuti dalla loro preparazione. Si è messa così in evidenza una variazione iniziale, relativamente forte, in tutti e tre i campioni, che dopo 20-30 minuti incomincia a diventare costante. Il campione privo di fluoro, dopo un aumento iniziale, mantiene praticamente invariata la lettura a partire da 20 minuti di reazione, mentre i campioni contenenti fluoro raggiungono, dopo 20 minuti, uno stato pressochè costante di diminuzione del colore.

Nella tabella XII si riportano i valori ottenuti per $\frac{D_0 - D}{D_0}$ e quelli relativi al contenuto in fluoro dei campioni, dedotti dalla curva di riferimento, tracciata in seguito a letture eseguite dopo un tempo di rea-

TABELLA XII

Tempo di lettura (min.)	Fluoro aggiunto (mg 25 cm ³)	$\frac{D_0 - D}{D_0}$	Fluoro riscontrato mediante la curva di riferimento ottenuta con 30 minuti di reazione (mg/25 cm ³)
10	0,050	0,126	0,046
20	0,050	0,144	0,050
30	0,050	0,145	0,050
40	0,050	0,146	0,050
50	0,050	0,156	0,052
60	0,050	0,164	0,054
75	0,050	0,176	0,056
10	0,100	0,317	0,090
20	0,100	0,360	0,099
30	0,100	0,366	0,100
40	0,100	0,377	0,102
50	0,100	0,388	0,104
60	0,100	0,396	0,106
75	0,100	0,406	0,108

zione di 30 minuti; è possibile, in tal modo, rendersi conto dell'entità degli errori che vengono causati da letture effettuate in tempi diversi.

Abbiamo fissato a 30 minuti il tempo di lettura, onde ovviare alle maggiori variazioni che hanno luogo nel periodo iniziale; questo tempo va misurato con una precisione di ± 5 minuti per far sì che l'errore di lettura sia dell'ordine di $\pm 0,001$ mg F⁻/25 cm³, cioè minori di $\pm 0,05$ mg/l di fluoro per il campione preso in esame.

Influenza della temperatura sulla intensità del colore: il comportamento della densità ottica dei campioni contenenti rispettivamente 0,000, 0,050 e 0,10 mg F⁻/25 cm³, con il variare della temperatura, è stata sperimentata fra 20 e 33°C. Per evitare le influenze di altri fattori, abbiamo preparato un campione a titolo noto di ione fluoro che è stato sottoposto alla reazione cromatica, come più sopra indicato, e quindi frazionato in parti eguali; queste vennero mantenute a temperature differenti ma costanti, durante tutto il periodo della reazione (30 min.).

I valori della densità ottica diminuiscono con l'aumentare della temperatura: questo effetto è più marcato nei campioni contenenti ione fluoro; così, ad esempio, la diminuzione dei valori delle letture, per ogni

grado centigrado di aumento della temperatura, equivale, per il campione non contenente fluoro, a 0,008 mg di ione fluoro, mentre per i campioni contenenti 0,050 e 0,100 mg F⁻/25 cm³, equivale a 0,011 e

0,012 mg rispettivamente di fluoro. I valori del rapporto $\frac{D_0 - D}{D_0}$ invece

aumentano con l'aumentare della temperatura; il gradiente medio di

$\frac{D_0 - D}{D_0}$ per grado centigrado di temperatura è, per campioni contenenti

ione fluoro, pari a + 0,0012 mg F/25 cm³. Ne risulta che la temperatura dovrà essere la stessa, per la curva di riferimento e per il campione in esame, ammettendosi al più differenze di $\pm 1^\circ\text{C}$, per non commettere errori superiori a $\pm 0,050$ mg/l di fluoro sul campione esaminato.

Curva di riferimento, ambito di applicazione, sensibilità del metodo e riproducibilità delle letture.

In nessun caso le numerose curve di riferimento da noi ottenute seguono strettamente la legge di Lambert-Beer, a meno che si tratti di concentrazioni comprese tra 4 e 8 mg/l, nell'ambito delle quali la flessione della curva è modesta. Nella tabella XIII diamo i valori di

$\frac{D_0 - D}{D_0}$ corrispondenti ad una curva di riferimento; nell'ultima colonna,

TABELLA XIII

F ⁻ aggiunto (mg/l)	D/cm	$\frac{D_0 - D}{D}$	$K = \frac{(D_0 - D/D_0)}{[F]}$
0	1,385	—	—
1,00	1,325	0,043	0,043
2,00	1,202	0,132	0,066
3,00	1,068	0,229	0,076
4,00	0,911	0,342	0,085
5,00	0,768	0,445	0,089
6,00	0,643	0,536	0,089
8,00	0,466	0,663	0,083
10,00	0,377	0,728	0,073

il quoziente fra questi valori e le relative concentrazioni di fluoro dimostra la non linearità della funzione (eccetto un breve tratto della curva).

Riteniamo necessario che la curva di riferimento venga ricostruita ogni qual volta si rinnovi la soluzione della lacca-reattivo. A questo punto è opportuno segnalare che, sebbene la lacca reattivo vari di colore con il tempo, siamo in grado di confermare l'osservazione fatta da PR-

ROTTE e BERGER e cioè che, se si esprimono i valori con $\frac{D_0 - D}{D_0}$ invece

che con D nella curva di riferimento, è possibile evitare l'influenza di tali variazioni; non è necessario quindi riprodurre i punti della curva, ai fini di un controllo per ogni serie di determinazioni, quando non venga rinnovata la soluzione della lacca reattivo.

La *sensibilità* per le piccole concentrazioni di ione fluoro, come ben si vede dalla tabella XIII, si riduce praticamente a metà di quella corrispondente a concentrazioni dell'ordine di 4,00 mg/l di fluoro.

La *riproducibilità* delle letture, rappresentata dalla media aritmetica delle differenze tra il volume di ogni singola determinazione e quello medio delle determinazioni stesse, sperimentata con campioni a titolo noto di fluoro, preparati nello stesso giorno, è pari a 0,044 e a 0,040 mg/l di fluoro, per i campioni di fluoro contenenti 2,00 e 4,00 mg/l di fluoro, rispettivamente, il che rappresenta una percentuale pari a 2, come massimo (tabella XIV).

Riguardo alla sensibilità, nell'ambito compreso tra 2,00 e 8,00 mg/l di fluoro nel campione in esame, differenze di 0,04 mg/l di fluoro sono agevolmente apprezzabili. Considerando quanto è stato esposto in pre-

TABELLA XIV

1) Fluoro aggiunto = 0,050 mg/25 cm ³ 2) Fluoro letto sulla curva di riferimento = 0,0495 mg 25 cm ³ (media di 8 determinazioni)			1) Fluoro aggiunto = 0,100 mg 25 cm ³ 2) Fluoro letto sulla curva di riferimento = 0,102 mg 25 cm ³ (media di 9 determinazioni)		
F ⁻ letto in ogni singola determinazione. (mg 25 cm ³)	Differenza Δ fra ogni valore letto e 0,0495. (mg 25 cm ³)	Δ ‰	Fluoro letto in ogni singola determinazione (mg/25 cm ³)	Differenza Δ fra ogni valore letto e 0,102 (mg/25 cm ³)	Δ ‰
0,049	- 0,0005	- 1	0,102	0	0
0,04	- 0,0015	- 3	0,102	0	0
0,050	+ 0,0005	+ 1	0,103	+ 0,001	+ 1
0,049	- 0,0005	- 1	0,102	0	0
0,050	+ 0,0005	+ 1	0,102	0	0
0,052	+ 0,0025	+ 5	0,105	+ 0,003	+ 3
0,047	- 0,0015	- 3	0,099	- 0,003	- 3
0,051	+ 0,0015	+ 3	0,103	+ 0,001	+ 1
			0,102	0	0
media = 0,0495	$\Delta m = \pm 0,0011$	$\Delta m\% = \pm 2$	media = 0,102	$\Delta m = \pm 0,001$	$\Delta m\% = 0,9$

cedenza sulla influenza del tempo e della temperatura e sulla riproducibilità delle letture, possiamo concludere che *il metodo all'alluminio-erio-cromocianina permette la determinazione diretta di soluzioni pure di ione fluoro, di concentrazione tra 2,00 e 8,00 mg/l, con una riproducibilità di $\pm 0,05$ mg/l di fluoro, sempre che il tempo di lettura e la temperatura non differiscano più di ± 5 minuti e $\pm 1^\circ\text{C}$, rispettivamente, dai corrispondenti valori della curva di riferimento.*

La bassa sensibilità del metodo, rilevabile nel primo tratto della curva di riferimento, lo rende inadatto alla determinazione del fluoro nelle acque potabili (che di rado contengono quantità maggiori di 4,00 mg/l di F^-), senza concentrazione preliminare, operazione questa che presenta lo svantaggio di concentrare le sostanze interferenti. Il metodo è tuttavia molto utile per la determinazione del fluoro in acque di salinità relativamente elevata, perchè, come si è già accennato, i cloruri e i solfati non vi interferiscono entro limiti abbastanza ampi.

Controllo delle interferenze. E' stata sperimentata l'azione degli ioni: solforico, fosforico, cloro, nitrico, ferrico, alluminio, calcio e magnesio.

Alcuni dei risultati ottenuti si riportano nella tabella XV, dove è dato di osservare che il SO_4^{--} fino a 2000 mg/l, il PO_4^{---} fino a 20 mg/l, il NO_3^- fino a 4000 mg/l, il Cl^- fino a 4000 mg/l, il Fe^{+++} fino a 0,1 mg/l, il Ca^{++} ed il Mg^{++} fino a 400 mg/l, non provocano errori maggiori di $\pm 0,10$ mg/l di fluoro. L' Al^{+++} interferisce sempre. Le curve che mettono in evidenza l'entità dell'errore di lettura in funzione della concentrazione del Fe^{+++} (errori positivi) e dell' Al^{+++} (errori negativi) non sono lineari, perciò è opportuno allontanare detti ioni dall'acqua in esame mediante distillazione della medesima, senza applicare correzioni quando tali cationi sono presenti.

Segnaliamo infine che non abbiamo osservato interferenze nè da parte del Mg^{++} nè da parte del Ca^{++} , aggiunti come nitrati, fino a 400 mg/l. Le interferenze di questi ioni, riscontrate da Thrun, potrebbero attribuirsi all'azione del CO_3^{--} , giacchè detti ioni sono stati sperimentati dall'A. citato sotto forma di carbonati.

4. - METODO BASATO SULLA DECOLORAZIONE DELLO IONE PERTITANICO.

E' stato anche sperimentato il metodo spettrofotometrico di MORNIER, VAUCHER e WENGER ⁽⁵²⁾, basato sulla decolorazione di soluzioni contenenti lo ione Ti^{+++} ad opera del F^- che da luogo al complesso TiF_6^{--} .

Secondo la nostra esperienza, la tecnica raccomandata dagli AA. citati, riguardo al volume e alla composizione dei reattivi impiegati, è la

TABELLA XV

Ione interferente sperimentato (mg/l)		F ⁻ aggiunto (mg/l)	F ⁻ letto (mg/l)	Δ (mg/l)
SO ₄ ^{- -}	: 800	4,00	4,08	+ 0,08
	2000	4,00	4,09	+ 0,09
	4000	4,00	4,17	+ 0,17
	8000	4,00	4,22	+ 0,22
PO ₄ ^{- - -}	: 10	4,00	4,00	0
	20	4,00	4,08	+ 0,08
	30	4,00	4,14	+ 0,14
	40	4,00	4,20	+ 0,20
	80	4,00	4,24	+ 0,24
NO ₃ ⁻	: 400	4,28	4,26	- 0,02
	800	4,28	4,32	- 0,04
	1200	4,28	4,26	- 0,02
	1600	4,28	4,26	- 0,02
	2000	4,28	4,16	- 0,12
	4000	4,28	4,20	- 0,08
Cl ⁻	: 800	4,24	4,20	- 0,04
	1200	4,24	4,14	- 0,10
	2000	4,24	4,22	- 0,02
	4000	4,24	4,20	- 0,04
Fe ⁺⁺⁺	: 0,2	4,00	4,12	+ 0,12
	0,4	4,00	4,32	+ 0,32
	0,8	4,00	4,52	+ 0,52
	1,2	4,00	4,60	+ 0,60
	2,0	4,00	4,84	+ 0,84
	4,0	4,00	5,12	+ 1,12
Al ⁺⁺⁺	: 0,2	4,00	3,60	- 0,40
	0,4	4,00	3,20	- 1,30
	0,8	4,00	2,74	- 1,26
	1,0	4,00	2,56	- 1,44
	2,0	4,00	1,72	- 2,28
	3,0	4,00	1,44	- 2,56
	4,0	4,00	1,38	- 2,62
Ca ⁺⁺	: 100	2,00	2,04	+ 0,04
	200	2,00	1,92	- 0,08
	400	2,00	2,04	+ 0,04
Mg ⁺⁺	: 100	2,00	1,92	- 0,08
	200	2,00	2,04	+ 0,04
	400	2,00	2,02	+ 0,02

più adatta. Abbiamo inoltre accertato che la soluzione-reattivo è molto stabile e che i risultati sono praticamente indipendenti dal tempo di lettura. Però le curve di riferimento da noi ottenute, seguendo le precise indicazioni degli AA., non sono confrontabili con quelle da essi riportate. A questo punto è opportuno ricordare che, sia la sensibilità che l'ambito di applicazione del metodo, sono strettamente collegati al valore relativo del pH. Gli AA. consigliano di eseguire le letture a pH 0,9. Fra le varie curve di riferimento, eseguite da noi a diversi pH compresi tra 0,70 e 2,61, quella a pH 2,15 ha dimostrato di seguire più da vicino la legge di Lambert-Beer, per concentrazioni di fluoro comprese tra 0,020 e 0,160 mg/50 cm³ di volume totale, di cui, secondo la tecnica degli AA., almeno 10,5 cm³ sono costituiti dai reattivi (reattivo colorato + acido).

Il principale inconveniente nell'applicazione di questo metodo all'analisi delle acque è, secondo la nostra opinione, la sua bassa riproducibilità, da noi accertata in numerose determinazioni eseguite su soluzioni pure a titolo noto di fluoro e in condizioni esattamente identiche. Così, la media delle deviazioni rispetto al valore medio di una serie, è risultata essere di 0,030 mg F/50 cm³ ed in una seconda serie di 0,020 mg F/50 cm³ di soluzione, valori questi poco soddisfacenti, soprattutto se si considera che l'ambito di applicazione del metodo (per le serie stesse) va da 0,050 a 0,160 mg F/50 cm³. A questo si aggiunga la bassa sensibilità che non è superiore a quella di 0,020 mg F/50 cm³ di soluzione, anche a causa della scarsa riproducibilità.

Come abbiamo già accennato, la sensibilità varia col pH di reazione; se questo si regola intorno a 1,2, ci risulta che la sensibilità viene alquanto migliorata, però in questo caso l'*ambito* di applicazione si restringe tra 0,020 e 0,120 mg F/50 cm³.

Da quanto si è detto, riteniamo non consigliabile l'applicazione di questo metodo all'analisi del fluoro nelle acque potabili. La tecnica che gli AA. propongono a questo proposito (evaporazione a secco di 1 litro di acqua, dissoluzione del residuo in 20 cm³ di acqua distillata e 5 cm³ di HCl 1,2 N, aggiunta di ossina, estrazione e determinazione fotometrica diretta del fluoro nella fase acquosa), è tutt'altro che semplice ed è soggetta a numerose cause di errore che si aggiungono a quelle inerenti al metodo spettrofotometrico stesso.

CONCLUSIONI

Dei vari metodi sperimentali, quello all'acido pertitanico non ha dimostrato una sensibilità ed una riproducibilità tali da farne consigliare l'impiego nella determinazione diretta dello ione fluoro nelle acque.

Circa il metodo alla zirconio-alizarina, il reattivo è stato da noi modificato come segue, ai fini della sua applicazione spettrofotometrica: alizarina 8×10^{-4} M, zirconio 4×10^{-4} M, H_2SO_4 1,35 N.

Questa composizione si è dimostrata sperimentalmente più adatta dal punto di vista della stabilità, come pure si è mostrata buona la sensibilità di tale reattivo.

Secondo la tecnica descritta dagli AA. è possibile determinare quantitativi di fluoro compresi fra 0,00 e 1,50 mg/l, con una approssimazione di 0,03 mg/l, e fra 1,5 e 2,0 mg/l con una approssimazione di 0,05 mg/l, eseguendo le letture della densità ottica a 530 m μ .

Il reattivo si è dimostrato stabile per almeno 5 mesi.

In merito alla *velocità della reazione*, abbiamo riscontrato che:

a) sia con il reattivo da noi proposto, come pure con uno di analoga composizione nel quale l'acido solforico sia stato sostituito da miscela solfo-cloridrica (1:4), ed infine col reattivo spettrofotometrico proposto da MEGREGIAN e MAIER, non è possibile non tenere in debito conto il tempo di reazione, a meno che, facendo uso del reattivo da noi proposto, si voglia prostrarre la reazione per un tempo non inferiore alle 18 ore;

b) il tempo di reazione per il reattivo da noi modificato può essere fissato fra 2 e 24 ore, tenendo conto che la precisione con cui deve essere effettuata la misurazione dipende dal tempo di lettura che è inversamente proporzionale alla durata della reazione;

c) non è consigliabile il riscaldamento dei campioni perchè, in seguito a tale operazione, la densità ottica dei medesimi è ancora soggetta a sensibili variazioni.

E' stata anche notata un'azione decolorante della luce, emessa da lampade ad incandescenza, sui campioni in fase di reazione.

La densità ottica per ogni campione è inversamente proporzionale alla *temperatura*; differenze di $\pm 2^\circ\text{C}$ tra campioni e curva di riferimento danno errori che rientrano nell'errore sperimentale.

La legge di Lambert-Beer non è strettamente seguita dalla reazione; la stessa osservazione vale per gli altri reattivi allo zirconio-alizarina presi in esame.

Dallo studio delle varie interferenze prese in considerazione, si segnala, nei riguardi dei solfati e dei cloruri, che l'interferenza, oltre ad essere determinata dalla quantità di ione presente, è anche una funzione diretta della concentrazione di fluoro. Questo fatto è di notevole peso quando si voglia ricorrere a correzioni.

Il metodo all'alluminio-eriocromocianina di Pirotte e Berger si è dimostrato molto utile per la determinazione di quantità di ione fluoro comprese tra 2,00 e 8,00 mg/l, con una riproducibilità di $\pm 0,05$ mg/l, sempre che il tempo di lettura e la temperatura non differiscano più di ± 5 minuti e $\pm 1^\circ\text{C}$, rispettivamente, dai corrispondenti valori della curva di riferimento.

L'interferenza del Ca^{++} e del Mg^{++} , segnalata dagli autori del metodo, non è stata da noi confermata fino a quantità di 400 mg/l, quando tali ioni siano aggiunti come sali di un anione non interferente.

Per concludere, consigliamo il reattivo da noi modificato alla zirconio-alizarina per la determinazione spettrofotometrica del fluoro nelle acque potabili e quello dell'alluminio-eriocromocianina, con la tecnica spettrofotometrica proposta da PIROTTE e BERGER, per acque di notevole mineralizzazione che siano anche ricche in fluoro.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) E. SCHEFFER e E. HAMMAKER - J. Am. Chem. Soc., 72: 2375 (1950).
- (2) A. BABKO - Zavodskaya Lab., 13: 803 (1947).
- (3) A. K. BABKO e K. E. KLEINER - J. Gen. Chem. (URSS), 17: 1259 (1947).
- (4) W. D. ARMSTRONG - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 5: 301 (1933).
- (5) W. D. ARMSTRONG - Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 29: 414 (1932).
- (6) L. V. WILCOX - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6: 167 (1934).
- (7) M. FOSTER - J. Am. Chem. Soc., 54: 4464 (1932).
- (8) S. LACROIX e M. LABALADE - Anal. Chim. Acta, 4: 68 (1950).
- (9) L. CHEMODANOVA - Zavodskaya Lab., 8: 1248 (1939).
- (10) A. B. SHAKHKELDIAN e E. SERDOBOVA - Uchenye Zapisky Saratov. Gosudarst. Univ. N. G. Chernyshevskogo, Khim., 15: 87 (1940).
- (11) A. BABKO e K. KLEINER - Zhur. Anal. Khim., 1: 106 (1946).
- (12) R. INGOLS, E. SHOW, W. EBERHARDT e J. HILDEBRAND - Anal. Chem., 22: 799 (1950).
- (13) D. MONNIER, Y. RUSCONI e P. WENGER - Helv. Chim. Acta, 29: 521 (1946).
- (14) M. KORTÜM-SEILER - Angew. Chem. A., 59: 159 (1947).
- (15) R. T. FOLEY e R. C. ANDERSON - J. Amer. Chem. Soc., 70: 1195 (1948).
- (16) H. SWANK e M. MELLON - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 9: 406 (1937).
- (17) J. FAHEY - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 11: 362 (1939).
- (18) P. URECH - Helv. Chim. Acta, 25: 1115 (1942).
- (19) T. WADHANI - J. Indian. Inst. Sci. A., 34: 149 (1952).
- (20) M. NICHOLS e A. CONDO - Analyt. Chem., 26: 703 (1954).
- (21) M. FABRE e S. BAZILLE - J. Pharm. Chim., 18: 465 (1933).
- (22) K. ERLER - Z. Anal. Chem., 131: 103 (1950).
- (23) R. OSHEROVICH - Zavodskaya Lab., 7: 934 (1938).
- (24) F. FELDMAN e R. OSHEROVICH - Zavodskaya Lab., 9: 127 (1940).
- (25) P. CLIFFORDS - J.A.O.A.C., 24: 350 (1941).
- (26) H. OKUNO - J. Chem. Soc. Japan, 63: 23 (1942).
- (27) H. OKUNO - Faculty Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. III Chem., 3: 95 (1942).
- (28) M. PRINCE e O. WALKER - Anal. Chem., 24: 1593 (1952).
- (29) G. HUNTER, B. MAC NULTY e E. TERRY - Anal. Chim. Acta, 8: 351 (1953).
- (30) B. MAC NULTY e G. HUNTER - Anal. Chim. Acta, 9: 425 (1953).
- (31) J. BEVERIDGE, G. HUNTER e B. MAC NULTY - Anal. Chim. Acta, 9: 330 (1953).
- (32) F. RICHTER - Chem. Tech., 1: 84 (1949).

- (33) W. THRUN - Anal. Chem., 22: 918 (1950).
- (34) J. PIROTTE e A. BERGER - Bull. du Centre Belge d'Etude et Documentation des eaux, IV: 244 (1951).
- (35) H. WILLARD e C. HORTON - Analytical Chemistry, 24: 862 (1952).
- (36) J. BOUMAN - Chem. Weekblad, 51: 33 (1955).
- (37) W. POWELL e J. SAYLOR - Anal. Chem., 25: 960 (1953).
- (38) J. STEIGER - J. Am. Chem. Soc., 30: 219 (1908).
- (39) H. MERWIN - Am. J. Sci., 28: 119 (1909).
- (40) SHARPLESS - J. Nutrition, 6: 163 (1933).
- (41) H. WICHMAN e D. DAHLE - J.A.O.A.C., 16: 612 (1933).
- (42) H. WICHMAN e D. DAHLE - J.A.O.A.C., 16: 619 (1933).
- (43) L. SZEGOE e B. CASSONI - Giorn. Chim. Ind. Appl., 15: 599 (1933).
- (44) E. PEYROT - Ann. Chim. Appl., 24: 74 (1934).
- (45) D. DAHLE - J.A.O.A.C., 20: 505 (1937).
- (46) V. SHVEDOV - J. Applied Chem. (URSS), 10: 940 (1937).
- (47) D. DAHLE - J.A.O.A.C., 21: 208 (1938).
- (48) M. BENDIG e H. HIRSCHMÜLLER - Z. Anal. Chem., 120: 385 (1941).
- (49) M. PARRISH, J. WIDMYER, A. BRUNNER e F. MATSON - Anal. Chem., 19: 156 (1947).
- (50) D. MONNIER, R. VAUCHER e P. WENGER - Helv. Chim. Acta, 31: 929 (1948).
- (51) Th. von FELLEBERG e M. POTTERAT - Mit Gebiete Lebensm. Hyg., 40: 146 (1949).
- (52) D. MONNIER, R. VAUCHER e P. WENGER - Helv. Chim. Acta, 33: 1 (1950).
- (53) H. HILL e Ch. REYNOLDS - Anal. Chem., 22: 448 (1950).
- (54) S. KORITNIG - Z. Anal. Chem., 131: 1 (1950).
- (55) FENTON - J. Chem. Soc., 93: 1064 (1908).
- (56) P. K. van der MERWE - Onderstepoort. J. Vet. Sci. Animal. Ind., 14: 359 (1940).
- (57) N. TALVITIE - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 15: 620 (1943).
- (58) J. Mac CLENDON e W. FOSTER - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 13: 280 (1941).
- (59) D. REVINSON e J. HARTLEY - Anal. Chem., 25: 794 (1953).
- (60) R. MILTON - Analyst, 74: 54 (1949).
- (61) R. MILTON, H. LIDDELL e J. CHIVERS - Analyst, 72: 43 (1947).
- (62) H. LIDDELL - Analyst, 78: 494 (1953).
- (63) H. LIDDELL - Analyst, 79: 752 (1954).
- (64) J. LAMBERT - Anal. Chem., 26: 558 (1954).
- (65) H. WILLARD e Ch. HORTON - Anal. Chem., 22: 1190 (1950).
- (66) J. DE BOER - Chem. Weekblad, 21: 404 (1924).
- (67) J. DE BOER - Rec. Trav. Chim., 44: 1071 (1925).
- (68) F. FEIGL - « Spot test » Elsevier Publishing Co. Amsterdam 4ª Ed., pag. 190 (1954).
- (69) T. THOMPSON e H. TAYLOR - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 5: 87 (1933).
- (70) J. DE BOER - Z. Anorg. Chem., 152: 213 (1926).
- (71) J. CASARES e R. CASARES - Anales. Soc. Esp. Fis. y Quim., 28: 1159 (1930).
- (72) E. ELVOVE - Pub. Health Rpts., 48: 1219 (1933).
- (73) J. M. SANCHIS - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 6: 134 (1934).
- (74) G. BARR e A. THOROGOOD - Analyst, 59: 378 (1934).
- (75) R. D. SCOTT, L. F. EY e F. H. WARING - Ohio Conf. Water Purification 16th Ann. Rept., 1936: 26 (1937).
- (76) J. M. SANCHIS - J.A.W.W.A., 28: 1456 (1936).
- (77) H. C. LOCKWOOD - Analyst, 62: 773 (1937).
- (78) H. TRENDLEY DEAN e E. ELVOVE - Eng. News Record, 120: 591 (1938).
- (79) G. GAD e K. NAUMANN - Gas. u. Wasserfach, 81: 183 (1938).
- (80) W. HAYES - Southwest Water Works J., 21: 21 (1939).
- (81) B. JORDAN e G. FRARY - Proc. S. Dakota Acad. Sci., 18: 86 (1938).
- (82) T. L. ARAUJO - Rev. Faculdade Med. Vet. Univ. São Paulo (Brazil) 2: n. 2, 15 (1942).
- (83) G. CHAMBERLAIN - New Zealand J. Sci. Tech., 26 B: 90 (1944).
- (84) R. TRELLES e N. SALAS - Bol. Obras Sanitarias de la Nación Argentina, 2: 495 (1938).
- (85) H. SMITH e W. DAVEY - Ariz. Agr. Expt. Sta. Tech. Bull., 81: 249 (1939).
- (86) O. WALKER e G. FINLAY - Canadian J. Research, 18: Sec. B. 151 (1940).
- (87) A.W.W.A. Committee on Methods of Determining Fluorides - J.A.W.W.A. 33: 1965 (1941).
- (88) R. SCOTT - J.A.W.W.A., 33: 2018 (1941).
- (89) R. SCOTT - J.A.W.W.A., 34: 322 (1941).
- (90) E. ELVOVE e R. GOUDEY - J.A.W.W.A., 33: 2210 (1941).
- (91) W. LAMAR e Ch. SEEGLER - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 13: 901 (1941).

- (92) W. LAMAR - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17: 148 (1945).
(93) D. TAYLOR e R. FRAZIER - J.A.W.W.A., 39: 52 (1947).
(94) M. TARAS, H. CISCO e M. GARNELL - J.A.W.W.A., 42: 583 (1950).
(95) J. GRUTSCH, W. NEBERGALL, J. MUHLER, R. FISHER e H. DAY - J. Dental Research, 32: 463 (1953).
(96) T. RAMAKRISHNAN e K. VENKATRAMANAN - J. Indian Chem. Soc., 30: 139 (1953).
(97) W. LAMAR e P. DRAKE - J.A.W.W.A., 47: 563 (1955).
(98) V. SHVEDOV - J. Applied Chem. (URSS), 10: 940 (1937).
(99) F. RICHTER - Z. Anal. Chem., 124: 161 (1942).
(100) J. OLIVEIRA - An. Fac. Farm. Porto, 9: 47 (1949).
(101) O. WALKER e G. GAINER - Can. J. Research, 23 B: 275 (1945).
(102) R. L. FRANCIS - Offic. Bull. N. Dak Water Works Conf., 19: n. 6-7, 4-6 (1951-52).
(103) L. RUBIN - J. New England Water Works Ass., 66: 97 (1952).
(104) R. E. FRAZIER - J.A.W.W.A., 47: 560 (1955).
(105) A. R. TODD - Water and Sewage Works, 94: 369 (1947).
(106) C. ANSELM e R. ROBINSON - J. Mar. Res., 10: 203 (1951).
(107) J. BOONSTRA - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 70: 325 (1951).
(108) H. BUMSTED e J. WELLS - Anal. Chem., 24: 1595 (1952).
(109) S. MEGREGIAN e F. MAIER - J.A.W.W.A., 44: 239 (1952).
(110) Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes. (APHA, AWWA, FSIWA) 10th Ed (1955) p. 98 American Public Health Ass. Inc. New York.
(111) G. GAD e E. FÜRSTENAN - Gesundheitsing., 75: 352 (1954).
(112) H. LIEBHAFSKY e E. WINSLOW - J. Am. Chem. Soc., 60: 1776 (1938).
(113) R. CONNICK e W. MC VEY - J. Am. Chem. Soc., 71: 3182 (1949).
(114) R. CONNICK e S. MAYER - J. Am. Chem. Soc., 73: 1171 (1951).
(115) E. SANDELL: « Colorimetric Determination of Traces of Metals », 2ª Ed. (1950) p. 638 - Interscience Publishers, Inc. New York.
(116) H. LIEBHAFSKY e E. WINSLOW - J. Am. Chem. Soc., 69: 1130 (1947).
(117) J. DORTA-SCHAEPPi, H. HÜRZELER e W. TREADWELL - Helv. Chim. Acta, 34: 797 (1951).
(118) R. G. COUCEIRO DA COSTA - Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quim. (Madrid) Ser. B. 50: 799 (1954).
(119) V. P. SHVEDOV - Lab. Prakt (URSS) hº 2-3, 22 (1939).
(120) I. KOLTHOFF e M. STANSBY - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 6: 118 (1934).
(121) F. VENABLE: « Zirconium and its Compounds » (1922) citato da KOLTHOFF e STANSBY - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 6: 118 (1934).
(122) F. JAKI - Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta, 32: 195 (1944).
(123) WILLARD e WINTER - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 5: 7 (1933).
(124) O. M. SMITH e H. A. DUTCHER - Ind. Eng. Chem. An. Ed., 6: 61 (1934).
(125) G. GAD e K. NAUMANN - Gas u. Wasserfach, 81: 183 (1938).
(126) A. JENDRASSIK e SZILÁRD PAPP. - Magyar Chem. Folyóirat, 49: 137 (1943).
(127) A. JENDRASSIK e A. DIPPOLD - Magyar Chem. Folyóirat, 54: 49 (1948).
(128) S. MEGREGIAN - An. Chem., 26: 1161 (1954).
(129) C. BERGAMINI - An. Chim. Acta, 4: 153 (1950).
-