

D. Di Lorenzo
Istituto di ricerca sulle acque
Metodi analitici *ou*
per le acque
notiziario

Anno 1 - N. 1

Gennaio 1981

Rassegna e considerazioni sui metodi di analisi dei fluoruri nelle acque
(L. Campanella e R. Sbrilli)

Review and considerations on analytical methods for fluoride determination in waters
(L. Campanella and R. Sbrilli)

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

Con questo bollettino l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR intende dare un contributo alla divulgazione ed al trasferimento dei risultati di studi relativi all'ammodernamento ed aggiornamento dei metodi ufficiali di analisi degli inquinanti nelle acque, con riferimento allo sviluppo di nuove tecniche analitiche, alla determinazione di nuovi indici, alla definizione ed ai rimedi per nuove interferenze. In tal senso il bollettino si rivolge ai laboratori di analisi e controllo, ai laboratori provinciali, ai centri di ricerca specializzati nel settore dell'analisi delle acque ai quali intende fornire un utile strumento di lavoro.

Riassunto:

Sono esaminati differenti metodi per l'analisi dei fluoruri in soluzione acquosa e sono discusse le interferenze provocate da differenti specie.

Nell'intervallo di concentrazione 1 ÷ 250 mg/l di fluoruri in acque non molto inquinate i metodi spettrofotometrici sono i più accurati e quelli potenziometrici i più precisi.

Nel caso di acque molto inquinate sono necessari procedimenti di separazione e di pretrattamento del campione.

Summary:

Different methods of fluoride analysis in aqueous solutions are reviewed, and interferences from different species are discussed in order to choose the best method in different experimental conditions.

Spectrophotometric methods are the most accurate and potentiometric ones the most precise in the 1 ÷ 250 mg/l concentration range when waters to be analysed are not heavily polluted. In the case of heavily polluted waters separation and masking pretreatments are therefore necessary.

RASSEGNA E CONSIDERAZIONI SUI METODI DI ANALISI DEI FLUORURI NELLE ACQUE

Luigi Campanella (*)
Riccardo Sbrilli (**)

Generalità

La concentrazione media di fluoro in natura espressa in ppm è assai varia partendo da valori di 0,20 nel mondo animale, di 1,50 nel mondo vegetale, di 0,30 nelle acque di lago e di fiume, di 1,40 nelle acque degli oceani, per raggiungere i valori di 320 nella crosta terrestre e di 600 per le rocce ignee. I valori riguardanti l'atmosfera variano da 0,01 a 0,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'entità della presenza dei fluoruri nelle acque è generalmente funzione delle situazioni locali. Così, ad esempio, mentre si trovano acque per le quali la concentrazione di fluoruro è minore di 0,01 ppm, esistono casi in cui tale valore supera addirittura la soglia limite, fissata dalla legge 319/1976 in 6 ppm per gli scarichi civili ed industriali, proponendo situazioni di pericolo per gli uomini e per gli animali.

Numerosi studi hanno infatti dimostrato l'esistenza di un rapporto diretto fra concentrazione dei fluoruri nelle acque e nell'ambiente circostante in genere e particolari manifestazioni cliniche a carattere endemico evidenziabili sia nell'uomo che negli animali e che vanno sotto il nome di fluorosi. Tali manifestazioni cliniche, particolarmente evidenti a carico dei tessuti duri dell'organismo, si realizzano soprattutto durante il periodo di sviluppo e di mineralizzazione delle ossa e dei denti e si manifestano con segni permanenti quando siano a carico di un tessuto con caratteri definitivi quale è lo smalto dentario (fluorosi dentale). Il fenomeno della fluorosi generalmente si presenta in una comunità quando la concentrazione di fluoruri nell'acqua potabile supera una parte per milione, e mostra vari gradi di importanza non soltanto a seconda della concentrazione dei fluoruri nell'acqua, ma anche in dipendenza delle condizioni climatiche regionali e delle abitudini alimentari che influenzano il consumo di acqua e l'ingestione complessiva di fluoro. D'altra parte, in tutto questo discorso va anche tenuto presente che ricerche epidemiologiche hanno dimostrato che l'incidenza della carie dentale è in rapporto inverso con il tasso naturale di fluoro nelle acque potabili fino alla concentrazione di 1 ppm.

Tali osservazioni, ampiamente controllate in tutti i territori, hanno fatto assurgere il fluoro ad una funzione importante agli effetti della profilassi della carie tanto che fin dal 1945 negli Stati Uniti sono iniziati esperimenti di profilassi collettiva mediante fluorizzazione artificiale delle acque di alcune città, nei cui acquedotti viene immessa giornalmente una dose di NaF tale da avere un effetto protettivo verso la carie, senza essere di danno alla salute. Peraltro, in connessione con tali esperimenti, è stato studiato fino a che punto l'aggiunta di fluoro modifichi l'ambiente naturale quando si portino le acque di uso domestico da un valore medio persistente di 0,1 - 0,3 ppm a valori cario-protettivi di 0,6 - 1 ppm, giungendo alla conclusione che i fenomeni compensatori naturali — connessi sia alla precipitazione del fluoruro di calcio sia all'azione di microorganismi, che insieme riducono la concentrazione del fluoruro — sono sufficienti a scongiurare il pericolo di inquinamento da fluoro. Dal punto di vista tossicologico, l'intossicazione cronica da fluoro si osserva soprattutto negli operai addetti alle miniere di criolite, all'industria dell'alluminio, dei concimi fosforati, dello zucchero, del vetro, della ceramica.

L'azione tossica è determinata dai vapori saturi di fluoro che si diffondono anche nelle zone vicine, colpendo, a volte, anche la popolazione e gli animali che vivono in prossimità delle fabbriche.

La patogenesi è complessa: il fluoruro, oltre a determinare la precipitazione del calcio, è un potente veleno protoplasmatico che danneggia la funzione delle cellule e l'attività dei loro enzimi, compresi quelli

(*) Istituto di Chimica Analitica - Università - Roma.

(**) Laboratorio di Trattamento dei Minerali - CNR - Roma.

respiratori ed esplica, inoltre, azione dannosa sul sistema endocrino, ipoglicemizzante, inibitrice dell'attività delle fosfatasi ossee e deprimente del metabolismo basale. Come risultato di tutto ciò, nell'uomo si hanno casi di osteosi, osteosclerosi, calcificazione dei tendini e dei legamenti, rigidità articolare e vertebrale.

Tutto ciò premesso, emerge l'importanza del controllo della concentrazione del fluoro non soltanto nelle acque naturali e nelle acque per l'approvvigionamento idrico, ma anche negli scarichi sia grezzi che trattati. Le industrie che da questo punto di vista presentano la massima pericolosità di produrre inquinamento da fluoro sono le industrie galvaniche, metallurgiche, meccaniche, chimiche (con particolare riferimento alle fabbriche di alcali, acidi, alogeni e derivati, soda Solvay), le industrie per la lavorazione del vetro e del legno, le industrie di fertilizzanti.

La legislazione internazionale è relativamente varia sull'argomento. A titolo di esempio basti ricordare che in Italia la già ricordata legge 319/1976 fissa in 6 mg/l di F il limite invalicabile in uno scarico, in Svizzera 10 mg/l è la massima concentrazione ammessa sia per corsi d'acqua che per fognature, negli Stati Uniti l'attenzione è soprattutto rivolta alle acque potabili stabilendo limiti medi compresi tra 0,6 e 1,7 mg/l, a seconda della temperatura media annua dell'aria esterna, ma comunque fissando in 1,4-2,4 mg/l i valori massimi consentiti per conservare ad un'acqua il carattere di potabilità.

Determinazione dei fluoruri

I metodi tradizionali di dosaggio dei fluoruri possono essere distinti in tre categorie: metodi gravimetrici, metodi volumetrici, metodi gas volumetrici.

Fra i primi rientrano la precipitazione dei fluoruri con cloruro di calcio in ambiente alcalino con formazione di fluoruro di calcio, la precipitazione in ambiente sub acido del clorofluoruro di piombo, la formazione del fluoruro di silicio per reazione in ambiente acido fra il fluoruro e l'acido silicico.

C'è da osservare che fra queste tre diverse determinazioni quella come fluoruro di calcio non è mai assolutamente quantitativa a causa della relativa solubilità di questo sale in acqua, che lo stesso inconveniente potrebbe esserci per la determinazione dei fluoruri come clorofluoruro di piombo (solubilità = 320 mg/l) al quale si può però ovviare operando in acqua satura di cloruro di piombo, che il metodo al clorofluoruro risente di notevoli interferenze da parte di Al, Fe, ammonio, alcali, fosfati, solfati, cromati, arseniati.

Fra le determinazioni volumetriche dei fluoruri distinguiamo: la titolazione con soda (indicatore fenolftaleina) dell'acido fluoridrico ottenuto dalla decomposizione del fluoruro; la determinazione argentometrica del clorofluoruro di piombo precipitato come già detto e ridisciolti in acido nitrico, la determinazione con nitrato di torio in presenza di zirconio-alizarina e la determinazione come acido fluosilicico. Questi ultimi due metodi sono di particolare interesse considerate le loro applicazioni e meritano, quindi, qualche cenno illustrativo. Lo ione zirconio e lo ione torio danno con l'alizarina solfonata una colorazione rossa che scompare in presenza di fluoruri per la formazione, rispettivamente, di fluorozirconati stabili e di tetrafluoruro di torio insolubile. Pertanto, per la determinazione, la soluzione contenente i fluoruri, addizionata di una piccola quantità di nitrato di zirconio e di alizarina, viene titolata con nitrato di torio fino alla ricomparsa della colorazione rossa. Interferiscono gli ioni che complessano il torio (ossalati, fosfati) e quelli che sono complessati dal fluoruro o che formano fluoruri insolubili (bario, ferro, alluminio, zirconio, berillio).

Nella determinazione volumetrica dei fluoruri come acido fluosilicico il fluoro viene distillato sotto forma di acido fluosilicico che viene raccolto in una soluzione di KCl in alcool al 50%; precipita il fluosilicato di potassio e si libera una equivalente quantità di HCl che viene titolata con soda. Infine, il fluoruro può essere determinato per via gasvolumetrica; a tal fine la sostanza da analizzare viene trattata con acido solforico concentrato bollente e con quarzo polverizzato. Si produce tetrafluoruro di silicio che viene determinato per assorbimento su idrossido di potassio.

La bibliografia recente è ricca di informazioni sul problema della determinazione dei fluoruri.

Una parte dei lavori scientifici è strettamente collegata ai metodi tradizionali di dosaggio prima descritti, anche se talvolta la stessa reazione viene eseguita con metodi diversi. Esiste poi un gruppo di lavori dedicati alla individuazione della caratterizzazione analitica di altre reazioni. Infine, un altro gruppo di lavori, forse il più consistente, è rivolto allo sviluppo, ai fini della determinazione quantitativa dei fluoruri, di due tecniche di applicazione e sviluppo relativamente recenti: l'assorbimento atomico e gli elettrodi ione-selettivi.

Secondo il Manuale "Metodi analitici per le acque" (Quad. Ist. Ric. Acque, 11 (1)) la determinazione dei fluoruri può essere eseguita mediante un metodo colorimetrico o mediante un metodo potenziometrico.

Il primo utilizza la reazione fra lo ione fluoruro ed una lacca ottenuta facendo reagire un sale di zirconio e un colorante e si basa sulla diminuzione della colorazione di questa lacca per azione dello ione fluoruro, che con essa reagisce dissociandola in un anione complesso incolore.

Il metodo potenziometrico impiega un elettrodo a membrana a cristallo singolo di fluoruro di lantanio specifico per lo ione fluoruro. L'elettrodo dà una misura dell'attività; per poter ricavare le concentrazioni in fluoruro di un campione, questo viene diluito nel rapporto 1:1 con una soluzione tampone che ha la funzione di portare la forza ionica del campione ad un valore molto elevato e che può ritenersi costante, di realizzare il pH (5,0-5,5) al quale la sensibilità dell'elettrodo è massima e di liberare il fluoruro eventualmente complessato.

Metodi per assorbimento atomico

L'assorbimento atomico può essere impiegato per la determinazione diretta di circa 70 elementi con livelli di sensibilità (per sensibilità si intende quel valore della concentrazione che produce un segnale di assorbimento pari a 0,01) che sono funzione della lunghezza d'onda, del grado di atomizzazione, del livello di nebulizzazione e che sono, comunque, compresi fra 0,01 e 5 µg/ml.

Il limite minimo di rivelabilità dipende, invece, dal rapporto segnale/rumore ed è anche influenzato dal tipo di apparecchiatura impiegata. Tutti quegli elementi per i quali la linea prima di risonanza, cioè la radiazione assorbita, cade nella regione dell'ultravioletto spinto ($\lambda < 200$ nm), la determinazione diretta per assorbimento atomico non è possibile con le comuni apparecchiature a causa dell'elevato rumore di fondo in questa regione dello spettro. Si deve, pertanto, ricorrere a determinazioni indirette basate sull'effetto che l'elemento da determinare esercita sull'assorbimento atomico di ioni metallici capaci di reagire con esso. La scelta della reazione è, ovviamente, di grande importanza ai fini del valore della sensibilità e del minimo limite di rivelabilità del metodo. Tali metodi indiretti sono quelli che hanno consentito l'estensione dell'assorbimento atomico alla determinazione degli anioni. In questo caso, indicato con X l'anione da determinare e con Y il catione metallico che reagisce con X ed il cui assorbimento atomico è influenzato da tale reazione, si possono sostanzialmente adottare tre differenti metodi:

- 1) Y viene aggiunto in eccesso rispetto ad X ed in corrispondenza di differenti volumi aggiunti (v) si determina il valore del segnale di assorbimento atomico (A). La retta $A = f(v)$ viene estrapolata ad $A = 0$: l'ascissa di questo punto fornisce il volume della soluzione di Y necessario per l'equivalenza e consente quindi la determinazione di X, correggendo, eventualmente, per l'errore dovuto alla quantità di X che può essere in equilibrio con il prodotto di reazione XY.
- 2) La scelta di Y avviene sulla base del principio che il composto XY inibisca l'assorbimento atomico di Y. In corrispondenza dell'equivalenza, durante la titolazione di Y con X si registra perciò un brusco aumento del segnale di assorbimento atomico, dovuto ad Y libero. La soluzione in esame deve essere esente da cationi in modo da rendere nullo il segnale di assorbimento atomico prima dell'equivalenza. A tal fine risulta necessario un passaggio della soluzione su una colonna di scambiatore cationico in forma acida.

3) La reazione fra X e Y è una reazione di precipitazione ed il prodotto che si forma viene sciolto in un opportuno solvente, generalmente la soluzione di un complessante (ad esempio EDTA); nella soluzione si determina per assorbimento atomico Y e da questo dato si risale al contenuto di X.

Anche per il fluoruro, quindi, alla base della determinazione per assorbimento atomico è sempre stato il problema della individuazione di una reazione, per lo più di precipitazione, che consentisse di correlare la concentrazione incognita a quella equivalente di uno ione metallico, come tale pertanto caratterizzato da un segnale di assorbimento atomico con spiccate caratteristiche analitiche.

Anche se determinazioni dei fluoruri per assorbimento atomico sono possibili impiegando le linee di risonanza del Ca (1) e dell'Al (2), il metodo indiretto più impiegato si basa sulla diminuzione che i fluoruri provocano sull'assorbimento atomico del magnesio in una fiamma aria-gas illuminante in corrispondenza della riga di risonanza a 285,2 nm (1). Tale diminuzione risulta proporzionale alla concentrazione del fluoruro nell'intervallo 0,2-20 µg/ml. Il metodo è preciso ($\pm 2\%$) anche se subisce l'interferenza da parte di alcune specie (Al (III), La (III), PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^-). In alternativa può essere utilizzato un metodo, meno sensibile ma anche più selettivo, basato sulla misura, anziché della diminuzione, dell'aumento dell'assorbimento atomico da parte dello zirconio, in presenza dei fluoruri, in una fiamma acetilene-protossido di azoto (3). L'intervallo utile di concentrazione di è di 5-200 µg/ml. In presenza di fosfati, che interferiscono con il metodo allo zirconio, il metodo dell'incremento del segnale di assorbimento atomico può essere vantaggiosamente applicato al titanio, nell'intervallo di concentrazione dei fluoruri (40-400 µg/ml). L'analisi dei fluoruri basata sull'assorbimento atomico del magnesio è stata studiata da Fong e Huber i quali hanno focalizzato la loro attenzione sull'effetto di alcuni parametri sperimentali ai fini di realizzare un metodo analitico più valido. In particolare è stata così evidenziata l'importanza della temperatura della fiamma e del pH. Di questo secondo parametro è stato possibile rilevare l'influenza positiva ai fini dell'assorbimento atomico giungendo alla determinazione di una relazione lineare fra concentrazione dei fluoruri e incremento dell'assorbimento atomico successivo ad acidificazione della soluzione; il fenomeno dell'inibizione viene cioè contrastato dal rilascio del magnesio, provocato dall'acidificazione (4).

Anche il silicio può essere utilizzato per la determinazione indiretta del fluoruro (5). In questo caso, il campione in esame reagisce a caldo con un eccesso di SiO_2 e di H_2SO_4 . Il prodotto ottenuto SiF_4 viene analizzato per assorbimento atomico attraverso la linea di risonanza del silicio (251,6 nm), impiegando una fiamma acetilene-protossido d'azoto od un fornetto di atomizzazione. Dal contenuto in silicio si deduce quello in fluoruro nel campione di partenza con un errore di circa il 10% ed una riproducibilità entro il $\pm 7-8\%$.

Tutti questi metodi di determinazione dei fluoruri per assorbimento atomico risultano più rapidi e più selettivi dei metodi classici tanto da non richiedere quasi mai una separazione preventiva.

Metodi spettrofotometrici

Numerosi lavori scientifici sono dedicati alla determinazione spettrofotometrica dei fluoruri. I metodi più impiegati si basano sulla reazione del fluoruro con un reattivo misto costituito da nitrato di zirconio e da alizarinsolfonato di sodio. Nel reattivo precipita una lacca rossa, stabile anche in acido cloridrico concentrato. La soluzione così ottenuta è conservabile e si diluisce circa cento volte per svelare piccole quantità di fluoruro; trattata con HCl concentrato e poi con una soluzione di fluoruro essa si colora in giallo per liberazione dell'acido alizarinsolfonico e formazione del complesso incolore $(\text{ZrF}_6)^{2-}$. I fluoruri possono essere così determinati quantitativamente attraverso la misura dell'assorbanza relativa al colore prodotto od al colore scomparso. Solfati, tiosolfati, fosfati, bicarbonati, arseniati, ossalati in grande quantità disturbano la reazione.

Operando con reattivi molto puri, mascherando le interferenze di alcuni metalli (alluminio innanzitutto), controllando rigorosamente la temperatura di analisi è possibile determinare frazioni di ppm di

fluoruri con sufficiente accuratezza (5%) (6,7,8,9,10).

L'alizarina nello stesso tipo di saggio può essere sostituita dalla eriocromo-cianina (11,12), dalla solocromo-cianina (13) e dal bleu di fluoroalizarina (14) senza però sostanziali vantaggi di accuratezza e precisione. Anzi, in particolari casi, in relazione agli ioni interferenti, questi due reattivi richiedono la distillazione dell'acido fluoridrico da determinare, che peraltro è quantitativamente impossibile in presenza di U, Be, Zr o Th.

Un incremento di selettività si ottiene invece sostituendo l'alizarina con l'arsenazo III ed operando a pH 2,2 (15). Analogamente lo zirconio può essere sostituito dal lantanio (15,16,17,18,19), dal cerio (20,21) e dal torio (22).

Nel caso del lantanio il colore sviluppato è il bleu, gli intervalli utili di concentrazione ed il limite massimo di rivelabilità sono sostanzialmente i medesimi, ma le interferenze anioniche sono meno drastiche mentre Al ($> 20 \mu\text{g/l}$), Fe e Cu ($> 200 \mu\text{g/l}$) interferiscono in misura determinante. Il pH e la composizione del solvente (23) sono parametri che devono essere attentamente controllati ai fini della migliore riuscita possibile dell'analisi (deviazione standard $< 1\%$). Nel caso del cerio il colore sviluppato è il bleu violetto, il solvente idro-acetonico (4 + 1), il pH di reazione 4,4, l'intervallo utile di concentrazione da 80 a 2600 $\mu\text{g/l}$ di fluoruro, la precisione dell'ordine dell'1%.

Nel caso del torio il metodo risulta più complesso perché richiede sempre la distillazione dell'acido fluoridrico dal campione, previa acidificazione e trattamento con AgNO_3 , per precipitare i cloruri; facendo avvenire la reazione base a pH compreso tra 2,5-3,5 si possono determinare fluoruri a concentrazioni dell'ordine di 0,01 ppm con un errore del 7%.

Un reagente misto allo stato solido costituito dal nero Buffalo e verde brillante supportato su allumina può consentire determinazioni dei fluoruri a concentrazioni dell'ordine del $\mu\text{g/l}$; questi infatti spostano il verde brillante liberando il nero Buffalo che può essere determinato spettrofotometricamente (24). Le interferenze principali sono, anche in questo caso, di natura anionica (HCO_3^- , SO_4^{2-}) e possono essere eliminate per passaggio su colonna a scambiatore anionico (25). I fluoruri possono essere determinati anche spettrofotometricamente, fino alle ppm, misurando il colore della soluzione del composto fra la 4,7-difenil-1,10 fenantrolina ed il ferrocianuro di potassio, quest'ultimo liberato dall'azione del fluoruro sul ferrocianuro di lantanio e tallio (26). Determinazioni selettive dei fluoruri (non interferiscono Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , Sn(II), Fe(II), Pb(II), Mo(VI), W(VI), U(VI), Mn(II), Co, Cd, Zn, Ba, Ca, Sr, Mg, Be e, entro limiti determinati, Al, ossalati, Ce, Th, Nb, V(IV), Fe(III), PO_4^{3-} , EDTA, SiO_3^{2-}), anche se non molto precise (deviazione standard $\sim 10\%$) sono possibili nell'intervallo di concentrazione 0,04-0,30 ppm impiegando come reattivo lo Zr(IV) e l'acido 3,6-bis(5-cloro-2-idrossi-3-solfonilazo) cromotropico, operando a pH 2,8; si produce un complesso ternario fortemente colorato ($\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$) (27).

Metodi potenziometrici

Elettrodi a membrana sensibili ai fluoruri si realizzano inglobando fluoruri di Ca, Th, La o altre terre rare all'interno di una membrana di gomma al silicone. Con questi elettrodi si ottengono risposte lineari in un campo di concentrazione di fluoruro compresa tra 10^{-2} e 10^{-7} M. Molte sono le applicazioni di questo tipo di elettrodi data l'alta selettività verso l'alogeno (28, 29, 30, 31, 32, 33, 34). Vengono, tra l'altro, utilizzati nello studio delle costanti di formazione di HF e HF_2^- in mezzi salini (NaClO_4) concentrati a forza ionica costante e per la determinazione delle costanti di stabilità termodinamica. L'elettrodo ORION a fluoruro di lantanio, per la determinazione di F^- , può essere impiegato in ambienti diversi.

In etanolo al 60% il limite minimo di rivelabilità è più o meno lo stesso che in acqua, mentre in quest'ultimo mezzo tale limite è determinato anche dal pH, essendo tanto più basso quanto più acido è l'ambiente (pF ~ 7 a pH acido, $\sim 5,5$ a pH neutro, ~ 5 a pH alcalino). Tali limiti possono comunque essere estesi, adottando alcuni accorgimenti sperimentali (35). I fluoruri possono anche essere determinati con elettrodi nati per la determinazione di altri anioni; è così possibile eseguire titolazioni di soluzioni con-

tenenti più alogenuri tramite una soluzione 0,1 N di AgNO_3 , impiegando un elettrodo a membrana solida allo J^- (36) e di soluzioni di fluoruri con un elettrodo eterogeneo ad Ag_2S incorporato in una membrana di gomma al silicone (29).

Elettrodi a membrana eterogenea per la determinazione del fluoruro sono anche stati preparati impiegando membrane costituite di un materiale inerte che fornisce le proprietà meccaniche richieste e da scambiatori ionici, soluzioni di sali o chelati metallici.

In alcuni casi si sono anche realizzate membrane a stato liquido ed i risultati sono simili ai precedenti (37,38). In presenza di Cl^- , ClO_2^- , SO_3^{2-} in eccesso di 1000 volte è stato impiegato con successo un elettrodo a membrana a policristallo di F^- la cui risposta è reversibile nell'intervallo di concentrazione 10^{-1} - 10^{-8} M in ambiente acquoso e 10^{-1} - 10^{-7} M in solventi misti (39).

Un particolare tipo di elettrodo viene specificatamente impiegato nel dosaggio automatico degli inquinanti nelle acque di fiumi, oceani, di scolo. La membrana, che deve avere una lunga durata anche ad alta temperatura, è in ceramica e la sua superficie viene continuamente rinnovata con un sistema meccanico (40).

Metodi amperometrici

Anche l'amperometria è stata utilizzata come metodo per la determinazione dei fluoruri nelle acque. Operando con elettrodo rotante di alluminio purissimo (99,99) e contro elettrodo di lega di Al al 93% a pH tra 4,15 e 4,45 è possibile determinare concentrazioni di F^- tra 0,2 e 2 mg/l senza interferenze da parte di Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 , con una precisione del 2,2%. La presenza di fosfati, Fe(III) e alluminio nuoce alla determinazione per cui la soluzione deve essere tamponata rispetto a questi elementi.

Le interferenze da Cu(II) e cloruro possono essere prevenute con EDTA e solfito (41).

La titolazione del fluoruro di potassio con il cloruro di lantanio può essere vantaggiosamente eseguita rivelando il punto finale della titolazione con il metodo biamperometrico o bipotenzimetrico, impiegando coppie di elettrodi Sn, Bi o Sb-chinidrone (fase metallica Pt, Au, Pd). La difficoltà di determinare le condizioni sperimentali è stata risolta fissando, nel caso della biamperometria, le tensioni di polarizzazione al valore di 400 mV (Sb - chinidrone, Bi-chinidrone) o di 300 mV (Sn - chinidrone) e nel caso della bipotenzimetrica la resistenza esterna al valore di 1,1 M Ω con una batteria da 2,6 V. Impiegando solventi misti acqua-etanolo la determinazione è molto accurata (99%) (42).

Altri metodi

Anche la fotoattivazione, la spettrometria di massa, la spettrografia e la diluizione isotopica sono state applicate vantaggiosamente al dosaggio dei fluoruri nelle acque. Per la fotoattivazione, impiegando energie di bombardamento pari a 22 MeV operanti per tempi di circa 1 ora e sfruttando l'attività del ^{19}F (γ, n) e del ^{18}F , è possibile determinare fino a 0,5 μg (43); operando invece con energie di irraggiamento più alte è possibile, misurando l'attività del ^{18}F , giungere a determinare concentrazioni dell'ordine dei nanogrammi. Inoltre la vita media del ^{18}F è tale (circa due ore), da consentire che il campione da analizzare venga opportunamente trattato (44).

Il ^{18}F è stato anche utilizzato per la determinazione del fluoruro mediante diluizione isotopica e successivo assorbimento su palline di vetro e misura della radioattività dell'assorbente; si possono determinare fino a 0,03 $\mu\text{g}/\text{ml}$ di F^- con una precisione del 9% (45). La spettrometria di massa ha consentito determinazioni assai accurate di fluoruri in acque precedentemente ghiacciate a -130°C e contenenti oltre a

fluoruri, anche Na, Mg, Cd, Pb ed altri metalli, ciascuno a concentrazioni comprese tra 0,02 ppm e l'1% (46).

Il fluoro è anche stato determinato, fino a concentrazioni dell'ordine dei decimi di ppm, mediante spettrografia di emissione (47).

Considerazioni generali

Tutti i metodi di analisi dei fluoruri che abbiamo passato in rassegna possono in qualche caso richiedere operazioni preliminari di separazione, o di mascheramento di interferenze soprattutto nel caso di matrici assai complesse. Con questo fine le tecniche di estrazione con solventi e di scambio ionico sono le più impiegate. Estremamente significativi a questo riguardo sono i lavoratori di Ke e Regier (48) e di Light e coll. (49) nei quali la determinazione potenziometrica diretta del fluoruro è preceduta rispettivamente da un'estrazione con 8-idrossichinolina e da un passaggio della soluzione su colonna a scambiatore ionico; di Wals e Zonderhuis (50) nel quale la determinazione radiometrica è preceduta da una estrazione substechiometrica con clorotrimetilsilano; di Shiraishi e coll. (51 e 52) e di Weiss (53) nei quali il F⁻ è determinato potenziometricamente previa complessazione dell'alluminio da parte del citrato.

Da quanto riportato risulta come l'analisi dei fluoruri nelle acque sia operazione non eccessivamente semplice, soggetta ad interferenze e non sempre precisa ed accurata. Ciò è da un lato da ricondurre alla complessità dei campioni e dall'altro alla influenza determinante di alcuni parametri sperimentali. Il confronto fra le varie tecniche, dal punto di vista della trattazione statistica dei risultati ottenuti, può costituire perciò strumento di notevole interesse per la scelta del metodo più adeguato (54,55,56).

Si può sommariamente concludere che tra 1 e 250 ppm i metodi potenziometrici e quelli spettrofotometrici sono i migliori, i primi per la loro precisione, i secondi per la loro accuratezza. Nel caso di acque molto contaminate, purtroppo il problema delle interferenze limita anche l'impiego soddisfacente di questi due metodi.

Bibliografia

- (1) A. Sugimae & R.K. Skogerbae: *Anal. Chem.*, 51, 884 (1979).
- (2) K. Tsunoda, K. Fujiwara & K. Fuwa: *Anal. Chem.*, 49, 2035 (1977).
- (3) A.M. Bond & T.A. Donnell: *Anal. Chem.*, 40, 560 (1968).
- (4) C.C. Fong & C.O. Huber: *Spettrochim. Acta* 31 B, 113 (1976).
- (5) B. Gutsche, K. Rudiger & R. Herrmann: *Spectrochim. Acta* 30 B, 441 (1975).
- (6) J.R. Cooke, E.J. Dixon & R. Sawyer: *Soc. Water Treat. Exam.* 14, 145 (1965).
- (7) R. Debiard & M.L. Dupraz: *Chim. analyt.* 47, 657 (1965).
- (8) A.T. Palin: *J. Am. Wat. Wks Ass.* 59, 255 (1967).
- (9) A.T. Palin: *British Patent* 1053, 184 (1964).
- (10) O.B. Dirks & F.H. Cox: *Caries Res.* 1, 295 (1967).
- (11) S. Gitsova: *Khig. Zdravepazvane* 13, 198 (1970).
- (12) Z. Marczenko & L. Choluj-Lenarczyk, *Chemia Analit.* 13, 405 (1968).
- (13) E.J. Dixon: *Analyst (London)* 95, 272 (1970).
- (14) K. Grasshoff: *Kieler Meerforschung.* 22, 42 (1966).
- (15) S.B. Savvin, V.P. Dedkova & D.O. Danashi: *Zh. Anal. Khim.* 33, 1159 (1978).
- (16) T. Kempf: *Z. Analyt. Chem.* 244, 113 (1969).
- (17) A.E. Hey & S.H. Jenkins: *Wat. Res.* 3, 901 (1969).

- (18) K.M. Chan & J.P. Riley: *Anal. Chim. Acta* 35, 365 (1966).
- (19) K.E. Quentin & A. Rosopulo: *Z. Analyt. Chem.* 241, 241 (1968).
- (20) K.E. Quentin: *Caries Res.* 1, 288 (1967).
- (21) R.A. Kletsch, F. A. Richards: *Analyt. Chem.* 42, 1435 (1970).
- (22) P. Luis, C.N. Carducci & A. Sa: *Mikrochim. Acta* 4, 870 (1969).
- (23) I.M. Anosova: *Trudyniche-volzh naucno-issled, Inst. Geol. Geofiz.* 8, 297 (1970).
- (24) M.C. Mehra & J.L. Lambert: *Microchem. J.* 18, 226 (1973).
- (25) R.G. Zehnpfennig: *Environ Sci. Technol.* 10, 1049 (1976).
- (26) H. Ballezo, *Mikrochim. Acta* 1, 205 (1968).
- (27) D.O. Dzhashi, V.P. Dedkova & S.B. Savvin: *Zh. Anal. Khim.* 33, 1164 (1978).
- (28) A.M.J. McDonald & K. Toth: *Anal. Chim. Acta* 41, 99 (1968).
- (29) E. Pungor, E. Schmidt & K. Toth: *Proc. IMEKO Symp. Electrochem. Sens.*, 121-133 (1968).
- (30) K. Kleboth: *Monatsh Chem.* 101, 767 (1970).
- (31) B.T. Warner & D.I. Bressan: *Anal. Chim. Acta* 63, 165 (1973).
- (32) T. Anfalt & D. Jagner: *Anal. Chim. Acta* 53, 13 (1971).
- (33) I. Sckerka & J.F. Lechner: *Talanta* 20, 1167 (1973).
- (34) M.S. Frant & J.W. Ross: *Anal. Chem.* 40, 1169 (1968).
- (35) J.Y. Lingam, *Anal. Chem.* 40, 935 (1968).
- (36) B. Csakvari, K. Meszarosk, *Hung Sci. Instrum.* 11, 9 (1968).
- (37) A. Covington, *NBS Spec. Publ.* 314, 89 (1969).
- (38) J.V. Ross: *NBS Spec. Publ.* 13 314, 57 (1969).
- (39) N.V. Bausova, V.G. Bamburov, L.I. Manakova & A. Syvplyaz: *Zh. Anal. Khim.* 18, 2042 (1973).
- (40) K. Higashiyane & N. Tonooka: *Natl. Tech Rep.* 20, 553 (1974).
- (41) J.J. Morrow & J.L. Henry: *J. Amer. Wat. Wks. Ass.* 59, 245 (1967).
- (42) F.F. Gaal, L.S. Jovanovic & V.D. Canic: *Z. Anal. Chem.* 282, 439 (1976).
- (43) P.K. Wilknis: *Radiochem. Acta*, 11, 138 (1969).
- (44) P.K. Wilknis & V.J. Linnenbom: *Limnol. Oceanogr.* 13, 530 (1968).
- (45) W. Vander Mark & H.A. Das: *J. Radioanalyt. Chem.* 23, 7 (1974).
- (46) M.S. Chupakin, O.I. Kryunchkova & S.I. Sulimova: *Zh. Analyt. Khim.* 28, 1690 (1973).
- (47) J. Cornil & G. Ledent: *Analisis*, 3, 11 (1975).
- (48) J.P. Ke & L.W. Regier: *Anal. Chim. Acta*, 53, 23 (1971).
- (49) T.S. Light, R.F. Mannion & K.S. Fletcher: *Talanta*, 16, 1441 (1969).
- (50) W.H. Wals & J. Zonderhuis: *J. Radioanalyt. Chem.* 25, 261 (1975).
- (51) N. Shiraishi, Y. Murata, G. Nakagawa & K. Kodama: *Japan Analyst* 23, 176 (1974).
- (52) N. Shiraishi, Y. Murata, G. Nakagawa & K. Kodama: *Anal. Letters* 6, 893 (1973).
- (53) D. Weiss: *Chem. Listy*, 63, 1152 (1969).
- (54) B.T. Warner & R.D. Kester: *Anal. Chim. Acta*, 77, 223 (1975).
- (55) M. Boniface & B. Boniface: *Analisis* 3, 263 (1975).
- (56) Westinghouse Electric Corp. B.P.1, 140, 149 - U.S.A. 13 may 1966.

METODI ANALITICI PUBBLICATI

1977

- 1 Metodi di campionamento per il controllo delle acque di scarico
- 2 Aldeidi alifatiche

1978

- 3 Determinazione di pesticidi clorurati nelle acque di scarico
- 4 Tensioattivi non ionici
- 5 Solventi clorurati

1979

- 6 Temperatura
- 7 Materiali sedimentabili
- 8 Materiali in sospensione totali
- 9 Cadmio
- 10 Mercurio
- 11 Piombo
- 12 Selenio
- 13 Fenoli
- 14 Solfati
- 15 Cloruri

1980

- 16 Cianuri
- 17 Colore
- 18 Ferro
- 19 Manganese
- 20 Nichel
- 21 Rame
- 22 Zinco
- 23 Bario

METODI ANALITICI DA PUBBLICARE

in approvazione

COD
pH
Arsenico
Cromo III
Cromo VI
BOD
Azoto nitroso
Fosforo
Azoto ammoniacale

in elaborazione

PCB e PCT
Solventi aromatici
Pesticidi fosforati
Solfiti
Stagno
Alluminio
Boro
Cloro attivo
Solfuri
Fluoruri
Nitrati

Situazione aggiornata al gennaio 1981

