

D. COZZI e S. VIVARELLI

LA DETERMINAZIONE POLAROGRAFICA DEI COSTITUENTI MINORI DELLE ROCCE

E' noto quale importanza abbia assunto oggi lo studio della genesi delle rocce attraverso la conoscenza dei costituenti minori; pertanto la geochimica richiede metodi analitici di particolare sensibilità e precisione.

Il metodo di analisi normalmente preferito è quello spettrografico perchè ha il vantaggio di poter operare direttamente sulla roccia polverizzata senza alcun trattamento preliminare di carattere chimico, ma richiede una non lieve mole di lavoro per la conoscenza della composizione della roccia rispetto ai maggiori costituenti ai fini della preparazione della miscela base necessaria alla taratura.

Poco adoperato finora è in questo campo il metodo polarografico per ragioni che sono evidentemente da ricercare non solo nella minore sensibilità rispetto al metodo spettrografico, ma anche nella inevitabile disgregazione della roccia e talvolta nel procedimento di arricchimento necessario sia per raggiungere la soglia di sensibilità, sia per eliminare le numerose interferenze.

Tuttavia questi fattori sfavorevoli possono trovare una ragionevole compensazione nella semplicità del procedimento di taratura e della conseguente misura.

Con questo non si intende di dire che i due metodi siano sostituibili vicendevolmente, dovendosi riservare ad ognuno un campo ben delimitato di applicazioni.

Noi ci siamo proposti di valutare i limiti della pratica utilità del metodo polarografico di analisi in questo campo, in base al confronto diretto delle misure di un certo numero di elementi aventi il carattere di costituenti minori di alcune rocce caratteristiche, con quelle ottenute col metodo spettrografico. Gli elementi particolarmente presi di mira sono stati Cu, Ni, Cr; inoltre è stata presa in esame la determinazione del Mn, per quelle rocce

nelle quali si trova soltanto in concentrazioni dell'ordine delle tracce.

Le misure spettrografiche sono state fatte con l'apparecchio a reticolo della A.R.L. di m. 1,50. Quale metodo è stato adottato quello proposto da G. Carobbi e R. Pieruccini (1).

Dato lo scopo della nostra ricerca, estranea a qualsiasi indagine di carattere mineralogico, ci asteniamo dal ripetere la composizione delle singole rocce, la cui nozione si rese necessaria per la preparazione delle miscele base. Così pure potrà apparire giustificata l'assenza di chiarimenti, anche generici, sulla natura dei campioni analizzati, limitandoci ad indicare il tipo di roccia così come era stata classificata dall'Istituto che lo ha gentilmente fornito.

Per varie ragioni il metodo polarografico richiede la preliminare disgregazione e talvolta il successivo arricchimento della specie ionica da determinare. Per quanto riguarda la prima operazione essa deve essere adattata al caso singolo tenendo presenti tutti gli accorgimenti atti ad evitare perdite per adsorbimento, coprecipitazione etc. oppure inquinamenti di varia natura.

Per la seconda operazione il metodo ormai accettato e convalidato dall'uso pratico è quello di H. Fischer (2) fondato sopra l'azione complessante del ditizone e la solubilità dei complessi metallici in solventi organici. Esso consiste nell'estrazione del catione da determinare dalla soluzione acquosa, tamponata a pH opportuno, con una soluzione cloroformica di ditizone (difeniltiocarbazono) allo 0,002%. Il trattamento permette la separazione dei vari metalli pesanti dalla massa dei maggiori costituenti (Si, Fe, Al, Ti, Ca, Mg, alcalini etc.) che non reagiscono col ditizone. Dalla soluzione ditizonica i cationi possono essere recuperati con soluzione fortemente acida per HCl o HNO₃. Il primo agisce direttamente sul ditizonato spostando lo ione metallico in seguito alla diminuita attività della forma chetonica del ditizone; il secondo ossida la molecola organica distruggendo i legami di chelazione.

La soluzione acquosa acida viene evaporata fino a secchezza, la sostanza organica è distrutta per riscaldamento a 400°, infine il residuo viene ripreso con la soluzione base adatta per la registrazione polarografica.

Il metodo di Fischer applicato all'analisi polarografica permette la determinazione dei costituenti minori delle rocce con no-

tevole esattezza. I risultati ottenuti nella determinazione del rame in rocce di varia natura sono riportati nella Tab. 1 contemporaneamente ai dati ottenuti col metodo spettrografico. I risultati della determinazione del nichel sono riportati nella Tab. 2.

Un esame comparativo permette di notare l'ottima concordanza fra i valori polarografici e quelli spettrografici. In alcuni casi le differenze superano il 10 %, però, se si considera la diversità dei metodi applicati, possiamo concludere affermando la bontà di entrambi.

Come precedentemente accennato il metodo, usato vantaggiosamente per la determinazione del rame e del nichel, può essere applicato con lievi varianti, relative all'aggiustamento del pH delle soluzioni acquose da estrarre con ditizione ed alla composi-

TABELLA 1

Campione	Rame (gr./t.)	
	Polarografico	Spettrografico
Arenaria 1	10	9
Incluso di scaglia negli scisti	43	45
Asbesto 1	55	57
Antigorite	21	20
Arenaria 2	8,5	7,6
Scaglia rossa	198	192
Serpentino	102	100

TABELLA 2

Campione	Nichel (gr./t.)	
	Polarografico	Spettrografico
Roccia verde di Vil- letta	137	144
Oficalce	415	443
Asbesto 2	21	20
Gabbridiorite	71	72
Scisto anfibolico	504	520
Saponite	88	87
Steatite terrosa	151	166

zione della soluzione base per la determinazione polarografica, anche ai seguenti elementi: Ag, Au, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Pb, Bi, Co.

La determinazione di elementi come per es. il cromo ed il manganese, che non possono essere estratti con ditizione, è possibile polarograficamente sfruttando l'attitudine di tali elementi a dare composti facilmente riducibili e quindi identificabili in presenza di numerosi altri elementi. La determinazione del manganese e del cromo è effettuata sulla soluzione alcalina ottenuta fondendo le rocce con Na_2CO_3 e KClO_3 (8:2) e riprendendo la massa fusa con KOH al 20%. I risultati sono riportati in Tab. 3 per il cromo ed in Tab. 4 per il manganese. La determinazione di controllo, nel caso del manganese, è stata eseguita colorimetricamente.

TABELLA 3

Campione	Cromo (gr./t.)	
	Polarografico	Spettrografico
Roccia verde di Villetta	49	48
Oficalce	166	160
Scisto anfibolico	362	370
Saponite	25	24
Steatite terrosa	300	306

TABELLA 4

Campione	Manganese (‰)	
	Polarografico	Colorimetrico
Arenaria 1	0,016	0,015
Incluso di scaglia	0,100	0,103
Arenaria 2	0,026	0,024
Scaglia rossa	0,008	0,006
Argilla sabbiosa 1	0,034	0,030
Argilla sabbiosa 2	0,072	0,075
Arenaria 3	0,010	0,009

Descrizione del procedimento.

I reattivi necessari alle varie determinazioni attraverso l'estrazione con ditizone sono:

- 1° - Soluzione in CHCl_3 di ditizone (0,001 - 0,005 %).
- 2° - Ammoniaca (1 parte di soluzione conc. acquosa su 100).
- 3° - Acido cloridrico (soluzioni acquose a varie concentrazioni).
- 4° - Soluzione di tartrato acido di sodio al 2 %, portata a pH 4,5 (soluzione base per il rame).
- 5° - Soluzione di citrato ammonico per il tamponamento delle soluzioni per le varie determinazioni.
- 6° - Soluzione di NH_4CNS al 5 % (Soluzione base per il nichel).
- 7° - Carbonato sodico-potassico per la disgregazione del minerale.
- 8° - Clorato di potassio per la disgregazione del minerale.
- 9° - Acido fluoridrico.
- 10° - Acido solforico concentrato.
- 11° - Soluzione di KOH al 20 %.

Tali reattivi devono essere controllati relativamente al loro contenuto di metalli che interessano. Il controllo può essere fatto per mezzo della soluzione di ditizone stessa dopo avere regolato il pH della soluzione del reattivo intorno a 8-9 a mezzo di soluzioni tampone. In soluzione alcalina quasi tutti i metalli pesanti possono essere estratti con soluzione cloroformica di ditizone. L'operazione deve essere ripetuta diverse volte, finchè la soluzione di ditizone rimane perfettamente verde.

Ove i reattivi risultino impuri è necessario procedere alla loro purificazione. L'acido cloridrico, l'acqua, l'ammoniaca potranno essere purificati per distillazione in apparecchi completamente in vetro.

La soluzione di citrato ammonico può essere purificata estraendo le impurezze metalliche con soluzione di ditizone. Per gli altri reattivi dovranno essere fatte prove in bianco in modo da conoscere il contenuto eventuale di metalli che interessano.

I campioni di rocce, finemente polverizzati sono disgregati con HF e H_2SO_4 allo scopo di allontanare la silice che, se presente nelle soluzioni allo stato di gelo, presenterebbe notevole

adsorbimento rispetto ai metalli da determinare e forte tendenza a dare emulsioni durante l'estrazione con ditizone. In generale i risultati sono concordanti con quelli ottenuti spettrograficamente. Tuttavia in qualche caso la disgregazione con HF ha fornito soluzioni nelle quali è stato possibile trovare solo una frazione della quantità di metallo determinato per via spettrografica. Tali differenze, che costantemente si verificano sugli stessi campioni, ci hanno indotto a integrare l'attacco con HF e H_2SO_4 , con la fusione con carbonato sodico-potassico. Con questo procedimento non è stato possibile identificare casi in cui i valori trovati per via polarografica fossero molto diversi da quelli spettrografici.

Gr. 0,5 di roccia, dopo trattamento con HF, vengono fusi con 2,5 gr. di carbonato sodico-potassico. La massa fusa viene lisciviata con acqua bidistillata. La soluzione ottenuta viene portata in imbuto separatore da 100 cc, acidificata con HCl (20%), quindi trattata con 15 cc di soluzione 10% di citrato ammonico e regolata a pH 9 con piccole aggiunte di ammoniaca. Si effettua quindi l'estrazione aggiungendo 10 cc di soluzione di ditizone e sbattendo vigorosamente.

L'operazione si ripete diverse volte, finchè non si verifichi nessuna variazione di colore nella soluzione di ditizone. Gli estratti, riuniti tutti in un secondo imbuto separatore da 100 cc, vengono lavati quattro volte con 5 cc di ammoniaca, quindi vengono decomposti con HCl allo scopo di riportare in soluzione acquosa i metalli disciolti come ditizonati. Il trattamento è fatto per gradi: prima con 5 cc di HCl al 5%, poi con 5 cc di HCl al 10%, infine per 3 volte con 5 cc ciascuna di HCl al 20%. La soluzione acida ottenuta riunendo le varie frazioni viene svaporata in capsula di porcellana fino a secchezza, dopo aggiunta di 0,5 cc di H_2SO_4 concentrato. Il residuo viene calcinato in muffola a circa 450° per mezz'ora allo scopo di distruggere le inevitabili tracce di ditizone trascinato, che disturberebbero la regolare ripresa polarografica. L'aggiunta di H_2SO_4 ha lo scopo, oltrechè di favorire la distruzione delle sostanze organiche, anche di impedire la perdita di metalli come cloruri. Il residuo della calcinazione viene ripreso con poco HCl 5 N e la soluzione è evaporata fino a secchezza; il residuo è ripreso con 5 cc di tartrato acido di sodio. La soluzione viene portata in una cella polarografica con anodo ad Hg_2SO_4/K_2SO_4 saturo, esterno, viene privata dell'ossigeno di-

sciolto con una corrente di H_2 elettrolitico, quindi sottoposta all'esame polarografico fra i potenziali di -0,2 e -0,4 V. Il procedimento, salvo le varianti relative all'aggiustamento del pH per l'estrazione ditizonica, può essere esteso, usando la stessa soluzione base, alla determinazione di piccole quantità di Bi, Pb, Cd, Zn. La taratura dell'apparecchio è effettuata con la stessa soluzione di tartrato acido di sodio, alla quale vengono aggiunte quantità note di metalli.

La determinazione del nichel è condotta in modo analogo. L'estrazione deve essere effettuata su soluzione leggermente più alcalina (pH 9-10) e la ripresa polarografica, anziché in soluzione tartarica, deve essere fatta in soluzione di NH_4CNS . ($E^{1/2} = -0,7$ V, E. C. S.)

Il procedimento relativo alla determinazione del cromo e manganese è molto diverso. La disgregazione della roccia (0,25 gr.) è effettuata mediante fusione in crogiolo di platino con gr. 2,5 di Na_2CO_3 e $KClO_3$ (8:2). La massa fusa viene ripresa con soluzione al 20% di KOH e la soluzione portata al volume di 25 cc. La soluzione di KOH ad alta concentrazione come mezzo lisciviante, oltrechè servire come soluzione base per l'analisi polarografica, ha lo scopo di stabilizzare il manganato. 10 cc della soluzione vengono portati in cella, con anodo separato a calomelano saturo, disaereati con corrente di azoto e sottoposti all'elettrolisi con l'elettrodo a goccia. Si verifica, in presenza di manganati, una rapida salita della corrente, già per piccola tensione di polarizzazione negativa, la cui intensità, se misurata rispetto allo zero galvanometrico, corretta per rapporto alla corrente residua (misurata allo stesso potenziale di polarizzazione con una soluzione di KOH al 20%) è proporzionale alla concentrazione di ione MnO_4^- .

All'altra frazione di 15 cc della soluzione si aggiunge un cristallino di solfito di sodio e si scalda a bagno maria per qualche tempo allo scopo di ridurre completamente Mn^{+6} a Mn^{+4} . 10 cc di questa soluzione, in cella di elettrolisi, vengono sottoposti all'analisi polarografica. In presenza di cromati si ha un'onda corrispondente alla riduzione da cromato a cromito con potenziale di semigradino, riferito all'elettrodo a calomelano saturo, di -0,85 V.

Tutti i campioni, elencati nelle tabelle, ci sono stati gentilmente forniti dall'Istituto di Mineralogia di questa Università e di ciò desideriamo ringraziare il Direttore, Prof. G. Carobbi.

Il presente lavoro è stato compiuto col contributo del C.N.R.

Riassunto

Viene prospettata la possibilità dell'applicazione del metodo polarografico alla determinazione dei minori costituenti delle rocce. Vengono determinati Cu e Ni estraendo con ditizione la soluzione ottenuta dalla fusione alcalina della roccia dopo allontanamento della silice.

Il metodo può essere esteso alla determinazione di Ag, Au, Zn, Hg, In, Tl, Pb, Bi, Co, con lievi varianti relative all'aggiustamento del pH della soluzione acquosa da estrarre con ditizione ed alla composizione della soluzione base per la determinazione polarografica.

Il cromo ed il manganese vengono invece determinati analizzando al polarografo la soluzione proveniente dalla fusione della roccia con carbonato sodico e clorato di potassio.

I risultati sono in buon accordo con quelli ottenuti spettrograficamente o colorimetricamente.

Firenze, Istituto di Chimica Analitica dell'Università, Luglio 1953.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. CAROBBI E R. PIERUCCINI, *Atti Reali Accad. Italia, Mem. classe sci. fis., mat. e nat.* **14** 161 73 (1943).
R. PIERUCCINI, *Periodico Mineral.* **15**, 147 (1945).
- (2) H. FISCHER, *Angew Chem* **50**, 919 (1937).