

ALBERTO BENCINI *

IL DOSAGGIO DEI COSTITUENTI MAGGIORI NELLE ACQUE A BASSA SALINITÀ

RIASSUNTO. — Viene descritto uno schema di metodologia analitica per l'analisi di Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} , particolarmente adatto per acque naturali a salinità inferiore a 300 ppm e rispondente alle esigenze di precisione, riproducibilità, tempo e semplicità d'impiego richieste nell'analisi di tipo geochimico.

Per la determinazione dei cationi vengono proposti metodi basati sulla spettrofotometria di assorbimento atomico, con lampade a catodo cavo e fiamma aria-acetilene; questi metodi permettono di raggiungere sensibilità elevate e di abbracciare vasti campi di concentrazione per ciascun elemento, sfruttando diverse possibilità strumentali senza ricorrere a diluizioni preventive del campione.

Nella determinazione degli anioni, mentre per solfati e bicarbonati vengono mantenute le procedure classiche di turbidimetria e titolazione acidimetrica, viene proposto un metodo colorimetrico per i cloruri.

Per ogni metodo vengono date dettagliate informazioni sulla preparazione dei reagenti, le procedure operative e le condizioni strumentali, oltre al limite di sensibilità e alla riproducibilità.

ABSTRACT. — A scheme of analytical methods is described for Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} analysis in low salinity waters, for which the normal geochemical procedures do not reach sensitivities always sufficient.

The scheme was studied for waters with total salinity lower than 300 ppm and it falls well within the accuracy, precision, time and simplicity limits as requested in geochemical analysis.

Methods based on atomic absorption spectrophotometry are proposed for cation determination, using hollow-cathode lamps and air-acetylene flame. Working with two different positions of the burner head (parallel and perpendicular to the light path) two overlapping working curves are obtained, covering wide concentration ranges without further dilution of the samples. At the same time very high sensitivities are attained.

Ca and Mg are determined in the same aliquot with the addition of a Sr acid solution to eliminate possible chemical interferences. Ca contents up to 150 ppm can be determined with sensitivity of 0.1 ppm, while Mg can be determined up to 15 ppm a sensitivity of 0.007 ppm. Na does not need any preliminary preparation, the sensitivity being 0.02 ppm and the upper limit being 30 ppm. With the single working curve obtained with the burner head parallel to the light path the range for K is up to 8 ppm with a sensitivity of 0.05 ppm.

Na addition is advised in order to avoid ionization interferences.

While for sulphates and bicarbonates the classic methods of turbidimetry and acidimetric titration are used (just a few operational changes are suggested), for chlorides a colorimetric method reaching 0.1 ppm sensitivity and up to 50 ppm content upper limit is used.

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze.
C.N.R. - Centro di Studio per la Geologia Strutturale e la Minerogenesi dell'Appennino (pubblicazione n. 12).

Introduzione

Nel corso dei numerosi studi sulle acque naturali eseguiti nell'Istituto di Mineralogia di Firenze ci si è talvolta trovati di fronte ad acque di salinità totale così bassa che alcuni dei metodi di dosaggio normalmente usati risultavano insoddisfacenti per sensibilità e riproducibilità. È stato quindi studiato uno schema di procedura analitica particolarmente adatto alla determinazione di Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-} , comuni costituenti fondamentali di tali acque naturali.

Questo lavoro non ha particolari scopi di originalità ma è soprattutto un aggiornamento metodologico realizzato attraverso la scelta di tecniche per lo più già collaudate nell'analisi delle acque, che sono state adattate e messe a punto per il particolare tipo di acque in questione. Lo schema è stato specificamente studiato e sperimentato per acque la cui salinità totale è inferiore a 300 ppm ma è estensibile facilmente anche ad acque a media salinità.

I metodi descritti sono stati predisposti tenendo presenti le esigenze di tempo, semplicità di applicazione, precisione e riproducibilità necessarie nei lavori di tipo geochimico per i quali, come puntualizzato da DALL'AGLIO e TONANI (1960), è preferibile disporre di un alto numero di campioni analizzati anche con precisioni non molto grandi piuttosto che di analisi estremamente precise su un numero esiguo di campioni.

Per la determinazione dei cationi viene suggerita la spettrofotometria di assorbimento atomico, ormai già largamente adottata nell'analisi delle acque con risultati eccellenti, e per il controllo e la messa a punto delle metodiche particolari è stato usato un apparecchio Perkin-Elmer 303 dotato di registratore Hitachi 56, lavorando sempre con miscela aria-acetilene ed osservando in linea di massima tutte le altre condizioni analitiche raccomandate dalla casa costruttrice.

Nel presente lavoro pertanto sono riportate per brevità solo le condizioni di analisi di ciascun elemento che presentano modifiche rispetto al manuale della Perkin-Elmer (1976) al quale si rimanda per completezza. Le sensibilità raggiunte per le determinazioni descritte, più che sufficienti anche per analisi di acque molto diluite, sono state ottenute senza ricorrere all'espansione di scala che pure è possibile nell'assorbimento atomico ma che è superfluo usare per i costituenti maggiori delle acque in questione.

Per quanto riguarda gli anioni, si suggerisce per i cloruri un metodo colorimetrico più adatto per bassi tenori dei correnti metodi argentometrici. Per le specie carbonatiche, viene preso in considerazione solo il dosaggio dei bicarbonati poichè questi costituiscono la sola specie carbonatica presente in quantità significative nella grande maggioranza delle acque naturali. Infatti, la concentrazione delle altre specie, CO_3^{2-} e H_2CO_3 , in natura è generalmente così bassa che è difficilmente apprezzabile con una determinazione chimica e può venir meglio riferita dalla concentrazione di HCO_3^- , noto il pH.

I metodi per la determinazione di bicarbonati e solfati sono quelli classici tradi-

zionali e cioè titolazione acidimetrica e turbidimetria poichè attualmente non esistono alternative convenienti nell'analisi geochimica in oggetto.

Per eventuali approfondimenti su queste due metodologie e per il dosaggio delle altre specie carbonatiche si rimanda all'abbondante letteratura in proposito e in particolare al già citato lavoro di DALL'AGLIO e TONANI, dove sono ampiamente riportate e discusse. Il presente lavoro per semplicità si limita a riportare, per bicarbonati e solfati, solo le procedure e le condizioni analitiche, le quali spesso presentano, rispetto ai metodi originali, varianti dettate da una lunga esperienza diretta.

Determinazione di calcio e magnesio

La determinazione del calcio e del magnesio per via complessometrica non è risultata sempre soddisfacente; in particolare, ai tenori più bassi, come dimostrato da FISHMAN (1966), allorchè la quantità di soluzione titolante usata è molto piccola, l'errore è assai forte (anche dell'ordine del 100 % relativo).

La spettrofotometria di assorbimento atomico migliora il limite di sensibilità, consente una maggior precisione alle basse concentrazioni ed inoltre permette, senza aumentare il tempo di analisi, il dosaggio del magnesio in via diretta anzichè per differenza come con la complessometria.

Calcio e magnesio vengono dosati in un'unica aliquota di campione e la preparazione richiede l'aggiunta di stronzio (tale che la concentrazione finale sia 500 ppm Sr) per evitare possibile interferenze da parte dei solfati ed eventualmente dei fosfati e dell'alluminio. La letteratura suggerisce comunemente l'uso di lantanio, ma è stato preferito lo stronzio, estendendo alle acque quanto suggerito da MAXWELL (1968) e da SLAVIN (1969) per le rocce, poichè si hanno uguali risultati con indubbi vantaggi di praticità e di economia dato che è più facile e meno costoso trovare sali di stronzio esenti da calcio e magnesio. Possibili errori per difetto dovuti a pH superiori a 7 vengono prevenuti con l'aggiunta di HCl in modo da avere il 5 % di acido come concentrazione finale nella soluzione da analizzare (FISHMAN, 1966). Quest'aggiunta deve esser fatta sia ai campioni che agli standard anche per avere soluzioni di uguale densità ed ovviare quindi a differenze nella velocità di aspirazione nell'apparecchio che potrebbero falsare i risultati.

Per ridurre i tempi di lavoro è conveniente usare per le aggiunte un'unica soluzione contenente al tempo stesso sia stronzio che acido cloridrico.

REATTIVI

Soluzione Sr-HCl: sciogliere 13,285 g di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ per analisi in acqua deionizzata, aggiungere 550 ml di HCl conc. e portare poi a 1000 ml con acqua deionizzata. La soluzione ottenuta sarà al 55 % di HCl e conterrà 5500 ppm di stronzio.

Soluzione madre di Ca^{2+} (1000 ppm): sono facilmente reperibili in commercio fiale di soluzioni standard per assorbimento atomico che per diluizione a 1000 ml

danno una concentrazione di 1000 ppm dell'elemento (Fixanal Riedel, Titrisol Merck, Normex Erba ecc.).

In alternativa, preparare la soluzione aggiungendo a 2,497 g di CaCO_3 puro, previamente essiccato, circa 100 ml di acqua deionizzata e la minima quantità di HCl necessaria alla completa dissoluzione; portare poi a 1000 ml con acqua deionizzata.

Soluzione madre di Mg^{2+} (1000 ppm): anche in questo caso si può usare la soluzione standard commerciale, altrimenti sciogliere 10,136 g di $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in acqua deionizzata e diluire a 1000 ml.

PROCEDURA

Prendere 20 ml di campione e aggiungere 2 ml della soluzione Sr-HCl. Ogni termine conterrà così 500 ppm di stronzio e il 5% di HCl. Preparare alla stessa maniera i termini a titolo noto ottenuti con opportune diluizioni (v. alle condizioni operative) della soluzione madre. Vaporizzare all'assorbimento atomico i campioni alternati agli standard. La curva di lavoro si ottiene con le assorbanze dei termini standard e su di essa si interpolano le assorbanze relative ai campioni.

CONDIZIONI OPERATIVE PER IL CALCIO

Operando con lampada singola a catodo cavo e bruciatore a tre fenditure, la riga a 4227 Å permette di coprire un campo di concentrazione fino a 150 ppm per mezzo di due curve di lavoro rettilinee, in parte sovrapposte. La prima, per un intervallo di concentrazione da 0 a 7 ppm, è ottenuta lavorando col bruciatore posto parallelamente al raggio della lampada: i termini noti possono esser preparati con intervalli di 1 ppm oltre ad un « bianco » e la sensibilità è dell'ordine di 0,1 ppm per l'1% di assorbimento. La seconda curva è rettilinea fino a circa 150 ppm ed è ottenuta con la stessa riga analitica ma il bruciatore va posto perpendicolarmente rispetto al raggio; è opportuno preparare standard da 10 - 25 - 75 - 100 - 125 e 150 ppm e la sensibilità raggiunta è di 2 ppm.

La riproducibilità è stata determinata analizzando in doppio 62 campioni, calcolando la deviazione di ogni coppia e mediando le deviazioni come percentuale in più o meno. I valori ottenuti sono stati, per la retta di taratura più sensibile, di $\pm 3\%$ su 19 campioni e di $\pm 1\%$ su 43 campioni per la retta a sensibilità minore.

CONDIZIONI OPERATIVE PER IL MAGNESIO

Analogamente al calcio, anche per il magnesio si sono usate due rette di taratura ottenute con diversa disposizione del bruciatore usando lampada singola e la medesima riga analitica a 2852 Å. Il magnesio può essere determinato, a differenza del calcio, col bruciatore ad una sola fenditura che dà ugualmente ottimi risultati.

Le due curve di lavoro coprono un campo analitico fino a 15 ppm. Col bruciatore parallelo al raggio, la curva è rettilinea fino a 0,7 ppm e la sensibilità è di

0,007 ppm; mettendo invece il bruciatore a 90° rispetto al raggio si ha una retta fino a 15 ppm e una sensibilità di 0,15 ppm.

I termini standard per la costruzione delle rette possono esser presi rispettivamente con intervalli di 0,1 e 2 ppm; è ovviamente necessario anche il termine « bianco ».

La riproducibilità, calcolata nello stesso modo descritto per il calcio, è per la prima curva di $\pm 3\%$ su 15 campioni, per la curva con bruciatore perpendicolare è di $\pm 2\%$ per 47 campioni.

Determinazione di sodio e potassio

L'analisi degli elementi alcalini per assorbimento atomico è caratterizzata dalla alta sensibilità che questa tecnica offre e dall'ampio intervallo di concentrazioni in cui si può operare senza ricorrere a diluizioni preliminari del campione ma solo sfruttando le varie possibilità strumentali. Per esempio, la gamma di concentrazioni di sodio riscontrabili nella grande maggioranza delle acque naturali può esser coperta usando le due righe analitiche a 5890 Å e a 3302 Å; quest'ultima permette di ottenere una curva di lavoro retta fino ad oltre 200 ppm. Rispetto alla fotometria di fiamma il tempo di analisi è praticamente lo stesso. L'uso di una lampada multipla Na-K a catodo cavo ha dato risultati eccellenti permettendo l'eliminazione dell'alimentatore specifico necessario invece per le lampade a scarica. Nella determinazione del sodio non sono state riscontrate interferenze. Nel dosaggio del potassio, FISHMAN e DOWNS (1966) hanno segnalato interferenze da ionizzazione che cessano di incidere significativamente qualora la concentrazione di sodio nel campione sia compresa tra 150 e 250 ppm. Nel nostro caso si è verificato che questo tipo d'interferenze può portare a sopravvalutazioni del tenore di potassio dell'ordine del 10-20% e che l'aggiunta di sodio sia ai campioni che ai termini di scala è sufficiente ad eliminare quest'effetto.

REATTIVI

Soluzione madre di Na⁺ (1000 ppm): usare la fiala commerciale specifica che per diluizione a 1000 ml dà direttamente la soluzione a 1000 ppm di sodio, oppure sciogliere 2,542 g di NaCl purissimo in acqua deionizzata e portare a 1000 ml.

Soluzione madre di K⁺ (100 ppm): diluire 1 a 10 la soluzione a 1000 ppm ottenuta anche in questo caso ricorrendo allo standard già predisposto in commercio; altrimenti sciogliere 0,1907 g di KCl purissimo in acqua deionizzata e diluire a 1000 ml.

PROCEDURA

Per la determinazione del sodio non è necessaria alcuna preparazione se non naturalmente quella dei termini di confronto a concentrazione nota (v. alle condizioni operative), che si preparano per opportune diluizioni successive della soluzione

madre. Passare poi alla nebulizzazione all'assorbimento atomico alternando un termine di scala ogni 2-3 campioni. La curva di taratura si costruisce in maniera analoga a quanto detto per il calcio.

Per la determinazione del potassio prelevare 10 ml di campione ed aggiungere sodio, generalmente nella quantità di 2,5 ml della soluzione madre. La stessa aggiunta va fatta anche agli standard previamente preparati (v. alle condizioni operative) per diluizione della soluzione madre di potassio. La procedura è poi identica a quella indicata per calcio, magnesio e sodio.

CONDIZIONI OPERATIVE PER IL SODIO

Le righe di risonanza utilizzabili per la determinazione del sodio sono due, ma per lo scopo del presente lavoro è stato sufficiente usare solo quella a 5890 Å, operando con bruciatore a tre fenditure parallelo al raggio per concentrazioni fino a 3 ppm e normale al raggio per tenori fino a 30 ppm.

La retta di taratura per concentrazioni fino a 3 ppm è ottenuta con standard di 0 - 0,25 - 0,50 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 e 3 ppm usando particolare attenzione, data l'alta sensibilità, ad evitare contaminazioni casuali; è consigliabile adoperare per le diluizioni necessarie la stessa acqua deionizzata usata per il lavaggio del vaporizzatore tra campione e campione durante le letture. La sensibilità raggiunta è circa 0,02 ppm e la riproducibilità ottenuta per 12 campioni ripetuti in doppio è di $\pm 5\%$. La seconda retta è costruita con termini di scala di 1 - 3 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 e 30 ppm e la sensibilità è di 0,4 ppm; la riproducibilità è di $\pm 3\%$, calcolata su 58 campioni analizzati in doppio.

CONDIZIONI OPERATIVE PER IL POTASSIO

Con la riga analitica a 7665 Å della lampada Na-K a catodo cavo e con bruciatore ad una fenditura posto in posizione parallela al raggio, si è ottenuta una curva di lavoro retta fino a 8 ppm con standard di 0 - 0,5 - 1 - 2 - 3 - 5 e 8 ppm, contenenti 200 ppm di sodio. La sensibilità è di circa 0,05 ppm e la riproducibilità, ottenuta come descritto per il calcio, è stata di $\pm 2\%$ su 62 campioni.

Per la lettura strumentale nelle condizioni suddette è necessario predisporre un alto valore della soppressione del rumore di fondo al fine di avere una buona linea di base.

Determinazione dei cloruri

I metodi di dosaggio dei cloruri nelle acque più comunemente usati sono la titolazione argentometrica secondo Mohr e quella di ritorno secondo Volhard, tuttavia questi metodi non sono risultati sempre soddisfacenti per acque a tenore di cloruri molto basso dato che, per esempio, quando la quantità di soluzione titolante è piccola l'errore diventa inaccettabile. È stato quindi adattato, come suggerito da KOLTHOFF e ELVING (1971), il metodo colorimetrico di BERGMANN e SANIK (1957)

studiato per la determinazione di tracce di cloruri nella nafta. Questo metodo impiega il solfocianuro di mercurio e l'allume ferrico, più precisamente sfrutta lo spostamento dello ione CNS^- ad opera dello ione Cl^- e la susseguente reazione di CNS^- , così liberato, con lo ione Fe^{3+} per formare il complesso $\text{Fe}(\text{CNS})_2^{2+}$ di colore rosso. L'intensità del colore, proporzionale alla quantità di ioni CNS^- disponibili per formare il complesso e quindi anche alla quantità di ioni Cl^- presenti, è misurabile con uno spettrofotometro (nel nostro caso lo Zeiss PQ II).

REATTIVI

Soluzione di allume ferrico: sciogliere 120,5 g di $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 575 ml di HNO_3 conc. e portare a 1000 ml con acqua deionizzata; agitare e filtrare. Si otterrà una soluzione di allume ferrico 0,25 M in HNO_3 9 M. Per avere una miglior dissoluzione usare il sale in grani eliminando prima della pesata quelli alterati in superficie.

Soluzione di solfocianuro di mercurio: preparare una soluzione satura di $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ in alcool etilico.

Soluzione madre di Cl^- (10 ppm): preparare una soluzione a 10 ppm per successive diluizioni di una soluzione a 5000 ppm ottenuta sciogliendo in acqua deionizzata 0,8242 g di NaCl purissimo.

PROCEDURA E CONDIZIONI OPERATIVE

Prelevare 5 ml di campione in pallone tarato da 25 ml. Aggiungere 2 ml della soluzione di allume ferrico e 2 ml della soluzione di solfocianuro di mercurio. Agitare e portare a volume con acqua deionizzata. Alla stessa maniera preparare il termine « bianco » e gli standard contenenti 10 - 20 - 30 - 40 e 50 μg di Cl^- ottenuti con prelievi differenziati (rispettivamente 1 - 2 - 3 - 4 e 5 ml) della soluzione madre a 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Aspettare 15' per lo sviluppo del colore e misurare allo spettrofotometro l'estinzione a λ 460 nm con vaschette da 4 cm. Costruire la retta di taratura con le letture dei termini noti e interpolare su di essa le letture di ciascun campione.

La sensibilità osservata nelle condizioni descritte è di circa 2,5 μg assoluti corrispondenti ad una concentrazione di circa 0,5 ppm; variando opportunamente la quantità di campione prelevato (fino a 20 ml) si possono determinare anche concentrazioni di 0,125 ppm.

La riproducibilità calcolata per prove ripetute in doppio è risultata di $\pm 7\%$ su 62 campioni analizzati.

Determinazione dei solfati

La determinazione turbidimetrica, come è noto, non è molto precisa ma permette di raggiungere un'elevata sensibilità ed è particolarmente valida per concentrazioni di solfati inferiori a 50 ppm.

REATTIVI

Miscela «salante»: si ottiene mescolando in parti uguali glicerina conc. ed una soluzione acida di NaCl 4,1 N. Per un litro di miscela sciogliere 120 g di NaCl in acqua deionizzata, aggiungere 20 ml di HCl conc. e portare a 500 ml sempre con acqua deionizzata. Alla soluzione ottenuta aggiungere poi 500 ml di glicerina conc..

Cloruro di bario: usare $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in cristallini.

Soluzione madre di SO_4^{2-} (500 ppm): diluire 1 a 10 una soluzione a 5000 ppm ottenuta sciogliendo 0,7393 g di Na_2SO_4 anidro in 100 ml di acqua deionizzata.

PROCEDURA E CONDIZIONI OPERATIVE

A 10 ml di campione (se torbido, prima filtrare o centrifugare) aggiungere 2 ml di miscela «salante» nei quali siano stati sciolti prima 60 mg di cloruro di bario (1). Leggere poi allo spettrofotometro, a λ 440 nm in vaschette di 4 cm, la turbidità della miscela, avendo cura di mantenere costante questo tempo d'attesa per tutte le determinazioni. Per costruire la retta di taratura usare termini standard di 0 - 2,5 - 5 - 10 - 20 - 30 - 40 e 50 ppm di solfati ottenuti per diluizione della soluzione madre e trattati in modo identico ai campioni.

La sensibilità raggiunta è stata intorno a 1,5 ppm e la riproducibilità dell'ordine di $\pm 10\%$ su 62 campioni analizzati in doppio.

Determinazione dei bicarbonati

La titolazione acidimetrica con viraggio del metilarancio si è dimostrata pienamente rispondente ai nostri scopi e pertanto non è stata presa in considerazione la determinazione elettrometrica, più recente ma sofisticata.

REATTIVI

Soluzione di metilarancio: sciogliere 0,100 g di metilarancio in 100 ml di acqua deionizzata.

Soluzione di HCl 0,01 N: è consigliabile usare le fiale di soluzione titolata reperibili in commercio che per diluizione a 1000 ml danno una soluzione 0,01 N di HCl. Altrimenti diluire 1 a 10 una soluzione di HCl 0,1 N ottenuta portando a 1000 ml con acqua deionizzata 8,3 ml di HCl conc.. È necessario poi determinare il titolo esatto della soluzione così ottenuta con una soluzione di HCO_3^- 0,01 N,

(1) La miscela «salante» si conserva a lungo ma l'aggiunta di cloruro di bario la rende deperibile e quindi quest'aggiunta va fatta prima della determinazione. In pratica conviene mettere il cloruro di bario solo nella quantità di miscela che si prevede necessaria per le determinazioni da effettuare nella giornata. Ad esempio, per 50 determinazioni prelevare 100 ml di miscela «salante» e aggiungervi 3 g di $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, agitando fortemente fino a completa dissoluzione.

per avere la quale è necessario sciogliere 0,8401 g di NaHCO_3 purissimo (previamente essiccato a 110°) in acqua deionizzata e portare a 1000 ml.

La soluzione di HCl 0,01 N si conserva inalterata a lungo se protetta dall'evaporazione, tuttavia è bene controllarne il titolo all'inizio e alla fine di ogni giornata di lavoro.

PROCEDURA E CONDIZIONI OPERATIVE

Prelevare 10 ml di campione in beuta da 25 ml. Aggiungere 1 o 2 gocce della soluzione di metilarancio, agitare in modo da avere una colorazione gialla uniforme non troppo intensa e titolare con l' HCl 0,01 N fino al viraggio del metilarancio

TABELLA 1

Esempi d'analisi effettuate con le metodologie proposte

	Sorgente Frascone		Torrente Agna	
	ppm	meq/l	ppm	meq/l
Ca^{2+}	5,66	0,283	46,90	2,345
Mg^{2+}	0,59	0,049	3,89	0,320
Na^+	2,17	0,094	5,36	0,233
K^+	0,31	0,008	0,62	0,016
$\Sigma \text{Cat.}$	—	0,434	—	2,914
HCO_3^-	20,13	0,330	143,96	2,360
Cl^-	1,10	0,031	5,78	0,163
SO_4^{2-}	4,37	0,091	16,66	0,347
$\Sigma \text{An.}$	—	0,452	—	2,870
Salinità totale	34,33		223,17	

che imprime alla soluzione una colorazione «rosa carnicino». Per meglio cogliere il punto finale è bene osservare il viraggio contro un fondo bianco.

1 ml di HCl impiegati danno direttamente i meq/l di HCO_3^- presenti; moltiplicando per 61 si hanno le ppm.

Usando una buretta a pistone del tipo Metrohm E 274 con cilindro da 5 ml di capacità, la riproducibilità ottenuta, nel modo descritto per il calcio, è di $\pm 1\%$ su 46 campioni. Per quantità di bicarbonati inferiori a 0,5 meq/l (~ 30 ppm) e usando un microdosimetro Ingold da 1 ml di capacità totale, la riproducibilità per 16 campioni analizzati in doppio è stata di $\pm 2\%$.

A titolo di esempio nella tabella 1 si riportano due analisi, effettuate in laboratorio, riferentesi a campioni correlati con la formazione del Macigno e prelevati nella zona del Pratomagno (Appennino Toscano).

I dati dei tenori di calcio, magnesio e sodio sono stati ottenuti per la sorgente Frascone utilizzando le rette di taratura più sensibili, mentre per il torrente Agna usando le rette a sensibilità minore senza diluire il campione.

BIBLIOGRAFIA

- Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry* (1976). Perkin-Elmer Co., Norwalk, Conn. USA.
- Standard methods for the examination of water and wastewater* (1974). Am. Public Health Ass., N. W. Washington, D.C..
- BERGMANN J. G., SANIK J. jr. (1957) - *Determination of trace amounts of chlorine in naphtha*. Anal. Chem., 29, 241-244.
- DALL'AGLIO M., TONANI F. (1960) - *L'analisi chimica delle acque naturali come mezzo d'indagine geochimica. Studi e ricerche della Divisione Geomineraria*. CNRN, 3, 328-353.
- EDIGER D. R. (1973) - *A review of water analysis by atomic absorption*. At. Absorption Newslett., 12, VI, 151-157.
- FISHMAN M. J. (1966) - *The use of atomic absorption for analysis of natural waters*. At. Absorption Newslett., 5, V, 102-106.
- FISHMAN M. J., DOWNS S. C. (1966) - *Methods for analysis of selected metals in water by atomic absorption*. U. S. Geol. Survey Water Supply Paper 1540 C.
- KOLTHOFF I. M., ELVING P. J. (1961) - *Treatise on analytical chemistry*. Parte II, vol. 7, Wiley Interscience, New York.
- KOLTHOFF I. M., ELVING P. J. (1971) - *Treatise on analytical chemistry*. Parte III, vol. 2, J. Wiley Interscience, New York.
- MAXWELL J. A. (1968) - *Rocks and minerals analysis*. J. Wiley Interscience, New York.
- SLAVIN W. (1969) - *Spettroscopia di assorbimento atomico*. Etas Kompass, Milano.