

M. D'ORAZIO (*) e P. MARIANELLI (*)

DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI FLUORO
DI DODICI GEOSTANDARDS INTERNAZIONALI
TRAMITE ELETTRODO FLUORO-SELETTIVO

Riassunto — Viene descritto un metodo per la determinazione del fluoro in rocce silicatiche basato sulla decomposizione dei campioni tramite fusione alcalina, seguita dalla misura, tramite elettrodo fluoro-selettivo, degli ioni F^- liberati dalla matrice silicatica. I vari effetti di interferenza sono stati eliminati tramite l'aggiunta di una soluzione di condizionamento capace di rendere costante la forza ionica delle soluzioni-campione, tamponare il loro pH ad un valore ottimale di 5.5 e decomplessare gli ioni F^- . I risultati ottenuti dall'analisi ripetuta di dodici geostandards internazionali con contenuto di fluoro molto variabile suggeriscono che la procedura seguita è, in termini di precisione ed accuratezza, nonché di rapidità e facilità di esecuzione, soddisfacente per l'analisi di routine di rocce silicatiche in studi geochimici.

Abstract — *Fluorine content in twelve international geostandards by fluorine-selective electrode.* A method for the determination of fluorine in silicate rocks through fusion of the sample with sodium carbonate flux and subsequent measurement of the fluorine ions extracted from the silicate matrix by fluorine-selective electrode is discussed. Interference effects have been corrected for by adding a conditioning solution to the samples; the conditioning solution ensures a constant ionic strength, buffers the pH to a value of 5.5 and decomplexes the fluorine ions. The results obtained from repeated analyses of twelve international geostandards, encompassing a large fluorine concentration range, suggest that, in terms of precision, accuracy, speed and simplicity, the adopted procedure is quite satisfying for fluorine routine determination of silicate rocks in geochemical studies.

Key words — Fluorine, geostandards, analytical methods, ion-selective electrode, geochemistry.

INTRODUZIONE

Le procedure analitiche per la determinazione del contenuto di

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Via S. Maria 53, Pisa.

fluoro delle rocce silicatiche usano molteplici metodologie (fluorescenza di raggi X, colorimetria, elettrodo fluoro-specifico, varie tecniche nucleari e spettrografiche, ecc.); tuttavia, a causa della difficoltà di determinazione propria di questo elemento (specialmente alle basse concentrazioni), nessuna di esse presenta allo stesso tempo i requisiti fondamentali di precisione, accuratezza, facilità di esecuzione, velocità e basso costo di analisi. Per tale motivo il fluoro rimane tuttora un elemento non determinato di routine negli studi geochimici sulle rocce ignee, nonostante che l'importanza di questo elemento nella petrogenesi delle rocce basaltiche (AOKI *et al.*, 1981; ROWE and SCHILLING, 1979, METRICH, 1990), granitiche (KANISAWA, 1979), e, in particolare, ultrapotassiche (FOLAY *et al.*, 1986a,b) sia stata da tempo riconosciuta.

In questo lavoro viene descritta una metodologia basata sull'estrazione del fluoro dalla matrice silicatica tramite fusione con carbonato di sodio, seguita dalla misura degli ioni F^- tramite elettrodo fluoro-selettivo. La procedura seguita rappresenta una modifica di metodologie precedentemente proposte da altri autori (e.g. IRVING, 1970; TROLL *et al.*, 1977; CALDERONI, 1987). In particolare, nel metodo qui presentato, la disgregazione del campione è stata semplificata utilizzando come fondente Na_2CO_3 al posto di miscele costituite da più componenti (ad esempio $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ oppure $Na_2CO_3 + ZnO$) ed effettuando l'attacco su un bruciatore Bunsen anziché in muffola, il che riduce drasticamente i tempi di analisi. Inoltre è stata impiegata una soluzione di condizionamento già preparata e facilmente reperibile in commercio.

In questo lavoro la validità del metodo è stata verificata attraverso l'analisi di alcuni geostandars internazionali preparati dal Geological Survey of Japan (GSJ) e dal Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP). I risultati ottenuti dimostrano che il metodo in esame è capace di fornire risultati confrontabili con quelli ottenuti sugli stessi campioni con tecniche più complesse e costose e che può ritenersi soddisfacente per la determinazione del contenuto di fluoro di rocce silicatiche negli studi geochimici.

METODO

Una quantità di polvere di roccia, variabile da 50 a 500 mg, essiccata in stufa a $110^\circ C$, viene pesata in un crogiuolo di platino da 25 ml ed intimamente mescolata con 1.5 g di Na_2CO_3 finemente pol-

verizzato. Questa miscela viene ulteriormente coperta con 0.5 g di Na_2CO_3 e posta per 30 minuti sulla fiamma di un Bunsen. La pasticca ottenuta con la fusione viene disciolta in un beker di plastica da 100 ml con 20 ml di HCl 1N e 60 ml di H_2O bidistillata. La soluzione viene trasferita in un matraccio tarato da 100 ml e portata a volume. Per eliminare il gel di silice formatosi durante la decomposizione dei campioni, le soluzioni vengono filtrate (carta da filtro Whatman 41) ed in seguito conservate in flaconi di polietilene. Una aliquota di 25 ml di soluzione-campione viene trasferita in un beker di plastica da 50 ml; ad essa vengono aggiunti 5 ml di soluzione di condizionamento TISAB III (Orion®). Questa soluzione (contenente CDTA, acetato d'ammonio, cloruro d'ammonio e Cresol rosso sale sodico) ha la triplice funzione di decomplessare gli ioni fluoro presenti in soluzione, rendendoli quindi disponibili alla misura, di tamponare il pH ad un valore ottimale di 5.5 e di rendere costante la forza ionica di tutte le soluzioni sottoposte ad analisi (la risposta dell'elettrodo, infatti, è funzione dell'attività dello ione F^- e non della sua concentrazione).

Dopo un'ora le soluzioni vengono misurate per mezzo di un elettrodo fluoro-selettivo Radiometer, modello F1052F, e un elettrodo di riferimento $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, modello K401, connessi con un ionometro Radiometer, modello PHM84.

In questo studio la concentrazione del fluoro è stata determinata in due modi: 1) per confronto con una curva di calibrazione ottenuta tramite soluzioni sintetiche di KF a titolo noto (Fig. 1); 2) misurando la variazione nel potenziale dell'elettrodo causata dall'aggiunta di una quantità nota di una soluzione sintetica di KF. In questo caso si è fatto uso della seguente equazione (CAMMANN, 1973):

$$C_x = C_s [V_s / (V_c + V_s)] / [10^{\Delta E/S} - V_c / (V_c + V_s)]$$

- C_x = concentrazione incognita
- C_s = concentrazione della soluzione-standard
- V_c = volume soluzione-campione
- V_s = volume dell'aggiunta di soluzione-standard
- ΔE = variazione del potenziale dell'elettrodo
- S = pendenza del tratto rettilineo della curva di calibrazione

Nell'intento di mantenere costante la forza ionica delle soluzioni campione è stata usata una soluzione-standard molto concentrata (0.1 M), così che i volumi delle aggiunte (0.1-0.3 ml) siano piccoli rispetto al volume dei campioni (30 ml).

Il tempo di risposta usato in questo studio è di 5 minuti. Dopo questo intervallo di tempo si osserva un tasso di variazione del potenziale dell'elettrodo di circa ± 0.1 mV/minuto.

Come dimostrato da STECHER (1983) gli errori inerenti ai due metodi (cioè quello della curva di calibrazione e quello delle aggiunte di standards) hanno ampiezza simile, ma segno opposto, così che la media dei due valori è più vicina al valore corretto. Per questo motivo la determinazione della concentrazione del fluoro con l'applicazione dei due metodi è stata adottata anche nel presente lavoro.

RISULTATI

La ripetibilità analitica del metodo ed il comportamento degli elettrodi durante la misura sono stati studiati attraverso l'analisi ripetuta di una singola dissoluzione della roccia standard SY-2. I risultati, riportati nella Tab. 1, mostrano che al livello di concentrazione di fluoro di questo standard la ripetibilità delle misure è di

TAB. 1 - Risultato delle prove di ripetibilità e riproducibilità.

	Ripetibilità: campione SY-2	Riproducibilità: campione RA-12
N. di analisi	7	9
Media (ppm)	5596	1773
Deviazione standard (ppm)	81	65
Intervallo (ppm)	5472-5682	1665-1861
CV % ^(a)	1.4	3.7

(^a) CV % = 100* deviazione standard/media

circa $\pm 1.4\%$ (coefficiente di variazione). Le cause più importanti della variabilità osservata possono essere attribuite alla deriva della risposta dell'elettrodo, agli effetti di memoria e, in misura minore, alle variazioni di temperatura (NICHOLSON, 1983).

Un test di riproducibilità è stato eseguito determinando il contenuto di fluoro di 10 soluzioni-campione ottenute da altrettante dissoluzioni separate della stessa roccia (shoshonite RA 12). Dalla Tabella 1 si può osservare che al livello di concentrazione di fluoro di questo standard si ha una riproducibilità di $\pm 3.7\%$ (coefficiente di variazione).

L'accuratezza del metodo è stata verificata tramite l'analisi di alcuni geostandards internazionali; sono state analizzate 8 rocce appartenenti alla «Igneous Rock Series» preparata dal GSJ, e 2 rocce ad alta concentrazione di fluoro, preparate dal CCRMP. Il contenuto in fluoro di queste rocce varia da 100 a 7000 ppm circa.

I risultati di queste analisi sono riportati nella Tabella 2, insie-

TAB. 2 - *Contenuti di fluoro (ppm) delle rocce standard analizzate confrontati con i valori ottenuti da Randle e Croudace (1989) e con i valori proposti nella compilazione di Govindaraju (1989). Per i campioni analizzati più di una volta viene riportata la mediana ed una stima della dispersione dei dati^(a). In parentesi è indicato il numero di analisi.*

Campione	Tipo	Questo lavoro	Randle e Croudace (1989)	Govindaraju (1989)
<i>Geological Survey of Japan</i>				
JG-1a	Granodiorite	573 ± 16 (2)	473	450
JG-2	Granito	988 ± 50 (3)	1117	960
JG-3	Granodiorite	370 ± 3 (2)		335
JR-1	Riolite	1076 (1)	1163	942
JA-2	Andesite	306 ± 15 (2)	244	485
JA-3	Andesite	335 ± 45 (3)		280
JB-1a	Basalto	384 ± 33 (3)	350	385
JB-2	Basalto	118 (1)	144	101
JB-3	Basalto	232 ± 9 (2)	251	295
JGb-1	Gabbro	124 ± 10 (2)	132	150
<i>CCRMP</i>				
SY-2	Sienite	5464 ± 235 (2)	5429	5030
SY-3	Sienite	6460 ± 315 (2)	7210	6960

^(a) La stima della dispersione dei dati è stata ottenuta dividendo lo scarto tra il valore massimo e quello minimo per un coefficiente k, funzione del numero di analisi n ($k = 1.128$ per $n = 2$; $k = 1.693$ per $n = 3$) (Dixon e Massey, 1969).

me con i valori della compilazione di GOVINDARAJU (1989) e a quelli, di recente pubblicazione, ottenuti da RANDLE e CROUDACE (1989) tramite attivazione neutronica e non ancora compresi nella compilazione di GOVINDARAJU (1989).

In generale si osserva un buon accordo, lungo tutto l'intervallo di concentrazioni considerato, tra i valori ottenuti nel presente lavoro e i dati di letteratura; più in particolare si nota una migliore

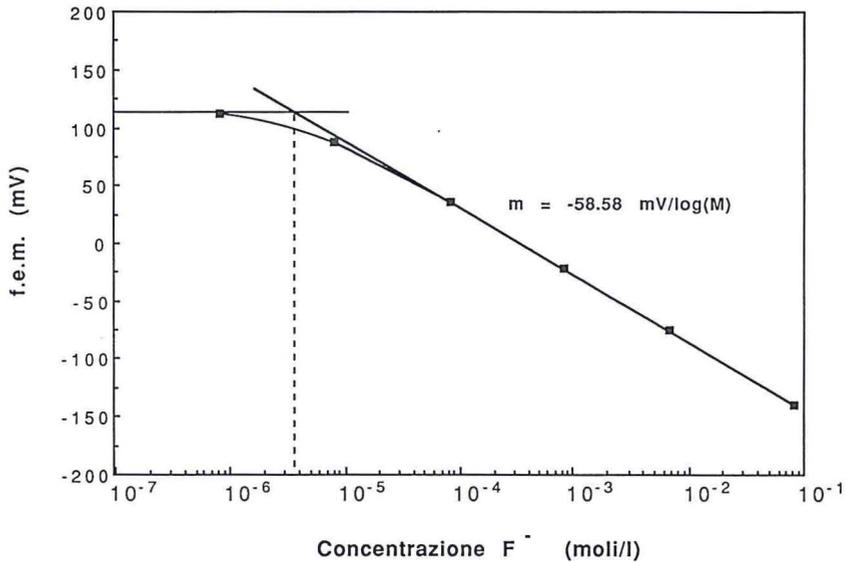


Fig. 1 - Curva di calibrazione ottenuta a 21°C con soluzioni sintetiche di KF, alle quali è stata aggiunta la soluzione di condizionamento. Fino a concentrazioni di fluoro di circa 10^{-5} M la risposta degli elettrodi segue un andamento nernstiano, con pendenza di $-58.58 \text{ mV}/\log(\text{Molarità})$. Nella figura è indicata anche la concentrazione (circa 4×10^{-6} M) corrispondente all'intersezione dei due segmenti lineari estrapolati della curva di calibrazione, che, secondo la raccomandazione della I.U.P.A.C. (1976), corrisponde al limite di rivelazione del metodo.

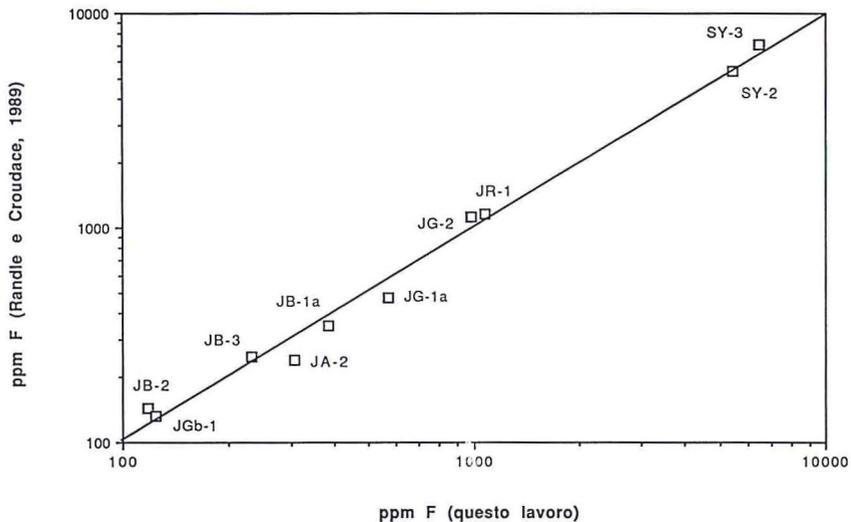


Fig. 2 - Confronto tra le concentrazioni di fluoro misurate in questo lavoro e quelle ottenute, tramite attivazione neutronica, da Randle e Croudace (1989). L'accordo tra i dati si mantiene buono lungo tutto l'ampio range di concentrazioni delle rocce analizzate.

correlazione con i dati di RANDLE e CROUDACE (Fig. 2). È importante sottolineare che i nuovi geostandards preparati dal GSJ sono ancora relativamente poco noti (specie per quanto riguarda i loro contenuti di fluoro); pertanto alcune delle maggiori discrepanze tra i nostri dati e quelli di letteratura dovranno essere riconsiderate allorché un maggior numero di informazioni relative a questi geostandards sarà reso disponibile.

Seguendo la raccomandazione dello I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1976), come limite di rivelazione è stata scelta la attività (concentrazione) del fluoro al punto di intersezione dei segmenti lineari estrapolati della curva di calibrazione (Fig. 1). In questo studio tale punto corrisponde, per un campione di 500 mg, a circa 20 ppm.

Tenuto conto della difficoltà analitica della determinazione del fluoro in campioni geochimici e dei risultati da noi ottenuti, si può concludere che la procedura seguita è, in termini di precisione, accuratezza e semplicità di esecuzione, soddisfacente per la determinazione del fluoro nelle rocce silicatiche in studi geochimici e petrologici.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il dott. R. Cioni per gli utili suggerimenti e il dott. M. Bertoli per l'aiuto fornito in laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- AOKI K., ISHIWAKA K., KANISAWA S. (1981) - Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenetic application. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **76**, 53-59.
- CALDERONI G. (1987) - A novel decomplexing agent for potentiometric determination of fluorine in silicate rocks and minerals with the ion-selective electrode. *Per. Mineral.*, **55**, 197-201.
- CAMMANN K. (1973) - Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Springer, Berlin.
- DIXON W.S., MASSEY F.S. (1969) - Introduction to statistical analysis. Mc Graw - Hill, New York.
- FOLEY S.F., TAYLOR W.R., GREEN D.H. (1986 a) - The effect of fluorine on phase relationships in the system $KAlSiO_4$ - Mg_2SiO_4 - SiO_2 at 28 kbar and the solution mechanism of fluorine in silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 46-55.
- FOLEY S.F., TAYLOR W.R., GREEN D.H. (1986 b) - The role of fluorine and oxygen fugacity in the genesis of the ultrapotassic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 183-192.

- GOVINDARAJU K. (1989) - 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. Special Issue. *Geostand. Newslett.*, **13**, 1-113.
- INGRAM B.L. (1970) - Determination of fluorine in silicate rocks without separation of aluminium using a specific ion electrode. *Anal. Chem.*, **42**, 1825-1827.
- I.U.P.A.C. (1976) - Recommendations for nomenclature of ion selective electrodes. Int. Union Pure Appl. Chem., Anal. Chem. Div., Pure Appl. Chem., **48**, 127-132.
- KANISAWA S. (1979) - Content and behavior of fluorine in granitic rocks, Kitami Mountains, northeast Japan. *Chem. Geol.*, **24**, 57-67.
- METRICH N. (1990) - Chlorine and fluorine in tholeiitic and alkaline lavas of Etna (Sicily). *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **40**, 133-148.
- NICHOLSON K. (1983) - Fluorine determination in geochemistry: errors in the electrode method of analysis. *Chem. Geol.*, **38**, 1-22.
- RANDLE K., CROUDACE I.W. (1989) - Rapid non-destructive determination of fluorine in seventy-one geological and other reference samples using fast-neutron activation analysis. *Geostand. Newslett.*, **13**, 69-73.
- ROWE E.C., SCHILLING J.G. (1979) - Fluorine in Iceland and Reykjanes ridge basalts. *Nature*, **279**, 33-37.
- STECHE O. (1983) - Fluorine in twenty-two international reference rock samples and compilation of fluorine values for the USGS reference samples. *Geostand. Newslett.*, **7**, 283-287.
- TROLL G., FARZANEH A., CAMMAN K. (1977) - Rapid determination of fluorine in mineral and rock samples using an ion-selective electrode. *Chem. Geol.*, **20**, 295-305.

(ms. pres. il 3 maggio 1991; ult. bozze il 30 dicembre 1991)