



SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA  
Divisione di Chimica Analitica



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI  
DI PARMA

V CONGRESSO  
NAZIONALE  
DELLA  
DIVISIONE DI  
CHIMICA  
ANALITICA

RIASSUNTI  
DELLE COMUNICAZIONI

Parma 7/9 Settembre 1983





SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA  
Divisione di Chimica Analitica



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI  
DI PARMA

---

**V CONGRESSO  
NAZIONALE  
DELLA  
DIVISIONE DI  
CHIMICA  
ANALITICA**

**RIASSUNTI  
DELLE COMUNICAZIONI**

*Parma 7/9 Settembre 1983*



## INDICE DELLE COMUNICAZIONI

<p>A.BRAIBANTI, C.BRUSCHI, M.B.FORNARI SPOTTI                      Analisi della varianza applicata alla determinazione del volume di equivalenza e del prodotto ionico dell'acqua in titolazioni potenziometriche</p>	pag. 13
<p>G.ARENA, V.CUCINOTTA, S.MUSUMECI, R.PURRELLO, E.RIZZARELLI                      Formazione e stabilita' di complessi semplici e misti della glicil-L-istidina in soluzione acquosa</p>	15
<p>P.G.DANIELE, P.AMICO, G.OSTACOLI                      Complessi ternari del Cu(II) con L-noradrenalina ed aminoacidi in soluzione acquosa</p>	17
<p>M.PESAVENTO, T.SOLDI, C.RIOLO                      Studio spettrofotometrico delle reazioni di complessazione di nichel(II) con alcuni coloranti azoici solfonati in soluzione acquosa</p>	19
<p>M.L.ANTONELLI, S.BALZAMO, V.CARUNCHIO, E.CERNIA                      Composti di coordinazione formati dalla 4,9-diazadodecano-1,12-diammina con alcuni ioni metallici di transizione in soluzione acquosa</p>	21
<p>R.BUCCI, V.CARUNCHIO, A.M.GIRELLI, A.MESSINA                      Studio spettrofotometrico e microcalorimetrico del sistema cobalto(II)-tiosemicarbazide in liquidi molecolari diversi dall'acqua</p>	23
<p>C.SARZANINI, E.MENTASTI, M.C.GENARO, C.BAIOCCHI                      Preconcentrazione di cationi metallici per complessazione con tiron ed adsorbimento su resina a scambio anionico</p>	25
<p>M.SINIBALDI, V.CARUNCHIO, I.NICOLETTI, L.FREZZA                      Separazione di fosfolipidi mediante HPLC su gel di silice modificata</p>	27
<p>F.PALMISANO, T.R.I.CATALDI, P.G.ZAMBONIN                      Determinazione di allopurinolo e ossipurinolo in fluidi biologici mediante HPLC - Rivelazione elettrochimica</p>	29

G.P.CARTONI, F.COCCIOLI Preparazione ed applicazioni delle microcolonne per cromatografia liquida ad alta risoluzione	31
A.DADONE, A.MAZZUCOTELLI, F.BAFFI, R.FRACHE Determinazione di tracce di lantanidi in ossisolfuri di terre rare mediante cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC)	32
F.DONDI, G.BLO, G.LODI, C.BIGHI, L.BENFENATI, E.MONCALVO Applicazioni della HPLC nell'analisi di prodotti di interesse cosmetologico	34
C.LOCATELLI, F.FAGIOLI, C.BIGHI, S.LANDI, T.GARAY Determinazione di elementi in tracce in materiale vegetale mediante voltammetria di ridissoluzione anodica e voltammetria di picco a corrente alternata	36
G.CAPODAGLIO, I.MORET, V.GIROMINI, G.SCARPONI, P.CESCON Studio dell'effetto memoria dell'elettrodo a film di mercurio nella determinazione di metalli pesanti in acqua di mare mediante voltammetria di ridissoluzione anodica	38
L.CIZZA, L.GRIFONE, M.MASCINI Computerizzazione di misure potenziometriche con elettrodi specifici per ioni	40
G.SCHIAVON, F.MAGNO, G.BONTEMPELLI Indagini elettroanalitiche su idruro-complessi del nichel	42
G.BONTEMPELLI, S.DANIELE, F.MAGNO, M.FIORANI Una indagine elettroanalitica sulle proprietà redox e la reattività dei dipiridil-complessi del nichel	44
R.GRAGLIA, E.PRAMAURO, E.PELIZZETTI Ripartizione di aniline sostituite tra soluzione acquosa e tensioattivi cationici	46
G.GIRAUDI Effetto delle condizioni di reazione nei metodi radioimmunologici di analisi non all'equilibrio	48
W.CAPONE, C.MASCIA, M.MELIS, M.PORCU, C.RONI, L.SPANEDDA Dosaggio del mercurio organico mediante spettrofotometria di assorbimento atomico	50

- S.K.SHUKLA, I.BLOTTA, R.MASELLA, G.B.MANNI, C.CIPRIANI  
Chimica del gallio-67 in soluzione acquosa e sua importanza  
nella diagnosi dei tumori. Studio cromatografico ed  
elettroforetico 52
- S.DI PASQUALE, P.PRIMERANO, L.MAVILIA, F.CORIGLIANO  
Trattamento delle acque di lavaggio degli impianti delle cen-  
trali elettriche 54
- G.G.BOMBI, M.L.BELLOMO  
Impiego dell'allumina come adsorbente per il campionamento di  
inquinanti atmosferici a carattere acido 56
- L.LEPRI, P.G.DESIDERI, D.HEIMLER  
Cromatografia ad alta risoluzione di aminoacidi e derivati,  
peptidi e loro diastereoisomeri su strati di SIL C18-50 e OPTI  
UP-C12 da soli e impregnati con detergenti e su tungstosfato  
di ammonio 57
- F.PUCCIARELLI, V.BARTOCCI, P.PASSAMONTI, M.GUSTERI, F.CASTEL-  
LANI  
Effetto fotoelettrochimico in miscela fusa acetammide/potassio  
tiocianato 59
- A.DE ROBERTIS, C.RIGANO, S.SAMMARTANO  
Complessi semplici e misti ferrocianuro-metalli alcalini ed  
alcalino terrosi in soluzione acquosa 61
- P.G.DANIELE, C.RIGANO, S.SAMMARTANO  
Dipendenza delle costanti di formazione dalla forza ionica.  
Analisi dei dati di letteratura relativi alla formazione di  
idrossocomplessi e di complessi di metalli di transizione con  
amminoacidi a 25°C 63
- L.CAMPANELLA, E.CARDARELLI, T.LA NOCE, A.LIBERATORI, F.MANNA,  
P.SANTOPADRE  
Separazione di cadmio-zinco-mercurio mediante formazione dei  
complessi con il ditizione ed il tiosolfato 65
- G.PALLA, A.MANGIA, G.PREDIERI  
Studio mediante HPLC dell'isomerizzazione termica E/Z di le-  
ganti aroilidrazonici 68
- D.DE MARCO, A.BELLOMO, A.CASALE, G.MAUCERI  
Formazione di complessi misti tra Ag(I) e tiosolfato, ioduro e  
tiourea come leganti 70

- D.DE MARCO, A.BELLOMO, A.CASALE, G.MAUCERI  
Formazione di complessi misti tra Ag(I) e solfocianuro, tioacetammide e tiourea come leganti 71
- D.DE MARCO, A.BELLOMO, F.LICASTRO, A.CASALE  
Formazione di complessi misti tra Ag(I), tiosolfato, tiocianato ed ammoniaca 72
- M.PESAVENTO, A.PROFUMO  
Interazioni tra iodio, ioduri e cloruri, in soluzioni a elevata concentrazione 73
- S.K.SHUKLA, C.CIPRIANI, G.B.MANNI  
Chimica in soluzione acquosa del tecnezio-99M e del tecnezio-99, e sua importanza nello studio del comportamento biologico del tecnezio-99M 75
- S.DI PASQUALE, P.PRIMERANO, F.CORIGLIANO  
Sulla conversione del vanadio(V) da concentrati acquosi in composti di interesse merceologico 77
- G.BLO, F.DONDI, C.BIGHI  
Determinazione di fenoli come derivati della 4-AAP mediante HPLC. Impiego di AgCl come agente ossidante 79
- M.TOMASSETTI, L.CAMPANELLA, G.D'ASCENZO, L.SORRENTINO  
Nuove applicazioni nella determinazione di sali sodici e potassici degli antibiotici mediante termanalisi 81
- T.FERRI, L.CAMPANELLA, G.DE ANGELIS  
Determinazione voltammetrica degli acidi colici 83
- T.BOSELLI, A.MANGIA, C.PELIZZI, G.PREDIERI  
Separazione di isocianati arilici e dei loro oligomeri ciclici mediante HPLC 85
- G.GIRAUDI, C.PARI, E.MENTASTI  
Preconcentrazione di ioni metallici in tracce mediante adsorbimento come complessi con PAN su silice RP-18 87
- C.BAIOCCHI, E.CAMPI, M.C.GENARO, E.MENTASTI, C.SARZANINI  
Preconcentrazione identificazione e separazione cromatografica HPLC di acidi organici 89

A.MAZZUCOTELLI, P.COLLECCHI, M.ESPOSITO, R.FRACHE Influenza della componente inorganica di matrici reali nella determinazione del rame in AAS elettrotermica con il metodo delle addizioni standard	91
M.T.GANZERLI VALENTINI, R.STELLA Uso di silicomolibdato di cesio per l'eliminazione dell'inter- ferenza di fosfati nella determinazione di metalli	93
A.BIAVATI L'analisi del vetro e delle sabbie feldspatiche mediante spet- trometria di assorbimento atomico in fiamma	95
L.SABBATINI, G.TESSARI Trasformazioni chimico-fisiche di composti del piombo, deposi- tati su superfici di grafite, studiate mediante XPS	97
M.T.LUGARI, A.MANGIA, V.MILANI, M.NEBULONI Impiego della diffrazione di raggi X su polveri nell'industria farmaceutica	99
G.CASTELLO, G.GALLELLI Determinazione di emettitori gamma naturali in sabbie e mate- riali da costruzione in Liguria. Valutazione del contributo alla dose naturale di fondo	101
M.MASCINI, G.PALLESCHI Determinazione dell'attivita' della perossidasi con un elet- trodo ad ossigeno accoppiato con un sottile strato di tessuto vivente ed applicazioni per alcune determinazioni di ormoni	103
A.LAGANA', A.MARINO, M.ROTATORI, G.D'ASCENZO, G.PAPPALARDO Su di una metodica rapida e affidabile per la determinazione della cefoxitina nella bile	105
A.VANNI Influenza del pH sull'attivita' enzimatica dell'alcooldeidro- genase da fegato	107
S.STEFANI, R.SEEBER La voltammetria ad onda quadra come tecnica elettroanalitica per la misura di correnti faradiche	109
C.CALCAGNO Studio statistico della uniformita' di comportamento di colonne per HPLC in funzione di esperimenti di ottimizzazione	111

R.MAFFEI FACINO, M.CARINI, O.TOFANETTI, D.CASTOLDI Identificazione e determinazione quantitativa del tiadenolo e dei suoi principali metaboliti urinari nell'uomo	112
F.MANGANI, A.FABBRI, F.BRUNER Un nuovo adsorbente per analisi rapide e selettive GC e GC-MS	114
G.CRESCENTINI, P.PALMA, V.STOCCHI Determinazione rapida di nucleotidi in fluidi biologici median- te HPLC	115
C.F.LAURERI, M.VITTO, E.GAETANI, F.BORDI Cromatografia liquida ad alta pressione - Dosaggio fluorime- trico della paraldeide nel plasma mediante reazione con dimedone	116
L.ABATE, A.CHISARI, G.ROMEO, R.MAGGIORE, G.SIRACUSA Comportamento termico di complessi di uranio(VI). Sistema acetato di uranile bidrato-N-simdifeniitiourea: sintesi e decomposizione	118
G.BORGHESANI, A.DE BATTISTI, R.PEDRIALI, F.PULIDORI Comportamento di nitrili alifatici ramificati all'interfase Hg-soluzione ed aria-soluzione. Pivalonitrile	120
V.BARTOCCI, F.PUCCIARELLI, M.GUSTERI, F.CASTELLANI Comportamento elettrochimico del sistema iodio/ioduro in acetamide fusa	123
V.ZAMBONI, E.SANTORO, G.GENIRAM Misure spettroscopiche-potenzimetriche e termiche dei siti acidi in zeoliti	125
A.BETTI, S.COPPI, G.BLO, C.BIGHI Effetti del trattamento termico e dell'umidita' del gas vettore sulla capacita' di adsorbimento di polimeri porosi	128
C.MACCA' Diagrammi logaritmici per le titolazioni complessometriche in ritorno	130
M.BARBARO, C.COZZA, M.A.ESPOSITO, B.PASSARIELLO Determinazione della dodecilamina in soluzione acquosa median- te spettroscopia derivativa	132

- G.BERTONI, A.FEBO, C.PERRINO, M.POSSANZINI  
 "Campionatori attivi diffusionali": eliminazione dell'interferenza dovuta alla frazione aerosolica nel campionamento dei vapori organici 134
- P.CARDILLO, A.GIRELLI  
 Analisi della stabilita' termica di miscele dimetilformamide-tetracloruro di carbonio 135
- A.M.GHE, D.CARATI, C.STEFANELLI  
 Determinazione di tracce di molibdeno mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma e mediante atomizzazione elettrotermica 137
- I.MORET, G.SCARPONI, P.CESCON  
 Uso di parametri chimico-analitici nella classificazione di vini d'origine. Applicazione di metodi statistici multivarianti 138
- E.ROLETTO, V.ZELANO, P.OTTINO  
 Metodi di estrazione di sostanze umiche da fertilizzanti organici ottenuti da residui lignocellulosici 140
- E.SCARANO, R.BELLI, P.NAGGAR  
 Approccio teorico, sperimentale e chemometrico a problemi acido-base avanzati 142
- M.NARDELLI, A.MANGIA  
 Osservazioni sull'impiego della diffrazione di raggi X da polveri per la caratterizzazione di materiali 144
- L.SABBATINI, A.G.CAVINATO, E.DESIMONI, C.MALITESTA, P.G.ZAMBONIN  
 Determinazione dell'efficienza di trasmissione in FAT per lo spettrometro ESCA LHS 10: sue implicazioni in determinazioni di tipo quantitativo di elementi in superficie 146
- G.TORSI, F.PALMISANO, L.SABBATINI, A.NARDELLI  
 Problemi connessi alla determinazione dell'arsenico nell'aria col metodo EAFEAS (Electrostatic Accumulation Furnace For Electrothermal Atomic Spectroscopy) 148
- P.TITTARELLI, T.ZERLIA, G.FERRARI  
 Impiego di atomizzatori elettrotermici per misure di spettrometria molecolare in fase vapore 150

L.CAMPANELLA, L.SORRENTINO, M.TOMASSETTI, T.FERRI Realizzazione ed applicazioni analitiche a matrici reali di un nuovo elettrodo a membrana liquida, selettivo verso l'anione colato	152
F.DE SANTIS, A.FEBO, M.POSSANZINI, A.LIBERTI Determinazione dell'acidita' gassosa e aerosolica nell'atmosfera	142
D.BROCCO, F.CECCHINI, A.CECINATO, L.MORSELLI Valutazione dei composti organoclorurati nei fanghi biologici e nei prodotti di trasformazione	155
L.MAGGI, G.CICERI, R.STELLA Isolamento e caratterizzazione di acidi fulvici presenti in una acqua di fiume	157
P.BRUNO, M.CASELLI, A.TRAINI Studio sul comportamento spettrofotometrico della torina in miscele idroalcoliche. Determinazione dei solfati nel particolato atmosferico	159
F.BAFFI, A.DADONE, R.FRACHE Confronto fra metodi di preconcentrazione per la determinazione di classi di forme chimiche del cadmio in acqua di mare costiera mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica	161
R.ARUGA, C.BAIOCCHI, E.CAMPI, M.C.GENARO, E.MENTASTI Un metodo di dosamento nefelometrico dello ione nitrato	163
L.BELLITTO, M.P.COLOMBINI, P.MASIELLO, C.A.VERACINI Individuazione di metaboliti in tessuti tumorali tramite spettroscopia NMR del $^{31}\text{P}$	165
B.M.PETRONIO, A.LAGANA' Impiego di resine nella forma ferro(III) per il recupero di composti fenolici	166
G.NOTA, C.IMPROTA Anidride carbonica liquida quale eluente per cromatografia su strato sottile	168

ANALISI DELLA VARIANZA APPLICATA ALLA DETERMINAZIONE DEL VOLUME DI EQUIVALENZA E DEL PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA IN TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE.

*A. Braibanti, C. Bruschi, M.B. Fornari Spotti*  
 Istituto di Chimica Farmaceutica - Sezione Chimica Fisica  
 Università degli Studi di Parma - Italia.

Proseguendo nella messa a punto di modelli per lo studio degli equilibri metallo-legante in soluzione acquosa<sup>1,2</sup>, abbiamo ultimamente applicato l'analisi della varianza alla standardizzazione delle titolazioni acido-base e alla determinazione del prodotto ionico dell'acqua,  $K_w$ .

L'impiego di metodi potenziometrici per determinare la concentrazione  $[H^+]$  degli idrogenioni nel corso delle titolazioni di acidi forti con basi forti si basa sull'accettazione di un modello rappresentato dall'espressione della f.e.m.  $E$  in funzione del volume  $v$  di titolante aggiunto. Il diagramma di tale funzione ha un centro di simmetria nel punto di equivalenza  $VEH$ , con valori asintotici  $E_0$  nel ramo acido ed  $E_w = \beta \cdot \log K_w$  in quello alcalino,  $\beta$  essendo il coefficiente di Nernst. Esso può agevolmente trattarsi previa linearizzazione con il metodo di Gran<sup>3</sup>; tale algoritmo è stato tradotto in un programma FORTRAN basato sul metodo dei minimi quadrati lineari.

Il programma può essere usato per titolazioni sia singole che multiple. Per ciascuna di esse vengono calcolati  $VEA$  e  $VEB$  (volumi di equivalenza dedotti rispettivamente dallo studio dei rami acido e alcalino della curva), oltre al valore di  $E_0$  e di  $pK_w$ , con le rispettive varianze. I calcoli possono essere eseguiti attribuendo o meno un peso ai punti delle titolazioni; il criterio di pesatura utilizzato è il seguente<sup>4</sup>:

$$w(i) = \left\{ \sigma_0^2 + \left( \frac{dE}{dv} \cdot \sigma_v \right)^2 \right\}^{-1}$$

Nel ciclo pesato si nota un evidente miglioramento rispetto a quello non pesato, come mostra la significativa diminuzione della varianza. L'analisi della varianza viene applicata da programma anche al calcolo dei potenziali di contatto  $\epsilon_j$ .

Mediante l'analisi della varianza applicata alla determinazione del volume di equivalenza  $VEM = \frac{VEA+VEB}{2}$ , si nota che i valori di  $\left(\frac{\Delta}{2}\right)\% = \frac{VEA-VEB}{VEA+VEB} \cdot 100$  costituiscono una popolazione con dispersione normale intorno alla media, i cui individui sono i singoli punti di ogni titolazione di una stessa serie omogenea.

D'altro canto, l'analisi della varianza applicata alla determinazione di  $\log K_w$  mostra che le oscillazioni più notevoli si hanno quando si passa da una titolazione a un'altra, con implicazioni sull'accuratezza e sulla precisione. Da 11 titolazioni di acido cloridrico in NaCl(1M) con KOH si è ottenuto un valor medio  $\overline{pK_w} = 13,720 \pm 0,008$ . La deviazione standard di  $E_w$  è stata  $\sigma = 0,002$  mV in una singola titolazione, e  $\sigma = 0,49$  mV fra le varie titolazioni. Quest'ultimo valore è maggiore della precisione dello strumento (= 0,1 mV) e riproduce i risultati dell'analisi della varianza delle costanti di equilibrio del progetto Nickel-Glicina <sup>5</sup>.

---

#### Bibliografia.

1. A.Braibanti, F.Dallavalle, G.Mori e B.Veroni, *Talanta*, **29**, 725(1982);
2. A.Braibanti, F.Dallavalle, G.Mori e M.Pasquali, *Gazzetta Chimica Italiana*, in corso di stampa;
3. G.Gran, *Analyst*, **77**, 661(1952);
4. A.Avdeef, da pubblicare;
5. E.Bottari, A.Braibanti, C.Ciavatta, A.M.Corrie, P.G.Daniele, F.Dallavalle, M.Grimaldi, A.Mastroianni, G.Mori, G.Ostacoli, P.Paoletti, E.Rizzarelli, S.Sammartano, C.Severini, A.Vacca, D.R.Williams, *Annali di Chimica*, **68**, 813(1978).

FORMAZIONE E STABILITA' DI COMPLESSI SEMPLICI E MISTI DELLA GLICIL-L-ISTIDINA IN SOLUZIONE ACQUOSA.

G.Arena, V.Cucinotta, S.Musumeci, R.Purrello e E.Rizzarelli

Istituto Dipartimentale di Chimica e Chimica Industriale,  
Università di Catania

L'importanza dell'Istidina nelle proteine, in modo particolare negli enzimi, divenne per la prima volta di grande interesse all'inizio degli anni cinquanta, quando il concetto di centri attivi dell'enzima si era ormai ben affermato<sup>1</sup>.

I sistemi modello sono di grande aiuto agli enzimologi ed ai chimici che lavorano nel campo delle proteine, per chiarire il ruolo dell'istidina nella catalisi enzimatica.

Complessi binucleari in cui la struttura del legante tiene gli ioni metallici vicini gli uni agli altri rappresentano modelli semplici per catalisi "multi-metal"<sup>2</sup>.

Recentemente alcuni di noi hanno studiato la formazione e la stabilità di alcuni complessi eterobinucleari della L-istidina in soluzione acquosa<sup>3</sup> ottenendo anche utili informazioni circa le caratteristiche di coordinazione delle specie trovate<sup>4</sup>.

Estendendo le precedenti indagini, abbiamo studiato i complessi semplici e misti (a metallo misto) formati dalla glicil-L-istidina con rame(II), zinco(II) e cadmio(II).

I dipeptidi contenenti istidina sono dei modelli migliori per i siti di legame delle proteine di quanto non lo sia la stessa istidina e sono pertanto di particolare rilevanza<sup>5</sup>.

Lo studio degli equilibri è stato condotto potenziometricamente a 25°C e  $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} (\text{KNO}_3)$ .

Le titolazioni sono state condotte nell'intervallo di concentrazioni  $2 \times 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  esplorando vari rapporti metallo: legante (1:1:1:4).

I risultati ottenuti per i complessi del rame(II) sono in buon accordo con quelli trovati in analoghe condizioni sperimentali<sup>5,6</sup>. A differenza di cadmio(II) e rame(II), lo zinco(II) da complessi omobinucleari, come già riportato da Perrin et al.<sup>7</sup>, anche se in differenti condizioni sperimentali.

E' stato inoltre possibile mettere in evidenza la formazione di complessi eterobinucleari degli ioni metallici studiati.

I modi di coordinazione del dipeptide vengono discussi sulla base

di dati riportati per analoghi sistemi<sup>8</sup>.

#### REFERENCES

1. R.R.Porter in "The Proteins", H.Neurath and K.Bailey, ed.; Academic Press, New York, 1953, Vol. 1B.
2. E.L.Muetterties, Bull. Soc. Chim. Belg., **84**, 959 (1975).
3. P.Amico, P.G.Daniele, G.Arena, G.Ostacoli, E.Rizzarelli, S.Sam-martano, Inorg. Chim. Acta, **33**, L383 (1979).
4. P.Amico, G.Arena, P.G.Daniele, G.Ostacoli, E.Rizzarelli, S.Sam-martano, Inorg. Chem., **20**, 772 (1981).
5. G.Brookes, L.D.Pettit, J.C.S. Dalton, 2112 (1975).
6. I.Sovago, E.Farkos, A.Gergely, J.C.S. Dalton, 2159 (1982).
7. R.P.Agarwal, D.D.Perrin, J.C.S. Dalton, 1045 (1975).
8. H.Sigel, R.B.Martin, Chem. Rev., **82**, 385 (1982).

COMPLESSI TERNARI DEL Cu(II) CON L-NORADRENALINA ED  
AMINOACIDI IN SOLUZIONE ACQUOSA

P.G.Daniele, P.Amico, G.Ostacoli

Istituto di Analisi Chimica Strumentale dell'Università  
di Torino

La formazione di complessi ternari a leganti misti delle catecolamine presenta interesse non solo per l'importanza biologica di queste specie ma anche per il notevole carattere di selettività nei riguardi del secondo legante.

In precedenza si sono studiati i complessi formati da Cu(II) ed L-dopa (L-3,4-diidrossifenilalanina) con alcuni leganti aventi diversi gruppi coordinanti e diverse caratteristiche strutturali<sup>1</sup>. Ora si riportano i risultati ottenuti con lo stesso ione metallico, L-noradrenalina (L-2-amino-1-(3,4-diidrossifenil)etanolo) (nora) ed alcuni aminoacidi quali glicina, L-alanina, L-arginina, L-ornitina ed acido L-glutammico.

Le misure sono state effettuate a  $t = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  ed  $I = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{K}[\text{NO}_3]$ ), con determinazione potenziometrica della concentrazione dello ione idrogeno.

A differenza della L-dopa (aminoacido), la L-noradrenalina presenta nella catena alifatica un gruppo aminoetanolico. Questa caratteristica della nora sembra favorire in prevalenza la formazione di complessi con il Cu(II)

con legame tipo catecolato.

Gli aminoacidi studiati presentano differenze strutturali che possono influenzare la formazione di complessi ternari a leganti misti; nel campo di pH considerato, la L-arginina e la L-ornitina hanno un gruppo carico positivamente nella catena laterale, mentre nell'acido L-glutammico è presente un secondo gruppo carbossilico. I complessi ternari si sono studiati dopo aver rideterminato, nelle stesse condizioni sperimentali, le costanti di stabilità per ciascun sistema binario. Per il sistema Cu(II)-nora si è confermata<sup>2</sup> la presenza di  $[\text{Cu}(\text{nora})]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{nora})\text{H}_{-1}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{nora})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{nora})_2\text{H}_{-1}]^-$ . Le specie ternarie evidenziate sono di tipo 111 (con alcune specie protonate). I valori dei parametri che caratterizzano la stabilità dei complessi ternari in relazione a quelli binari ( $\Delta \log K$  e  $\log K_M$ ) indicano una stabilità inferiore per queste specie ternarie, in confronto con le corrispondenti specie della L-dopa. Inoltre la presenza di gruppi carichi nella catena laterale degli aminoacidi sembra influenzare molto meno, che nel caso della L-dopa, la stabilità dei complessi ternari.

- (1) P. Amico, P.G. Daniele, G. Ostacoli, V. Zelano, Ann. Chim. (Rome), 73 (1983) in press
- (2) A. Gergely, T. Kiss, G. Deak, I. Sovago, Inorg. Chim. Acta, 56, 35 (1981)

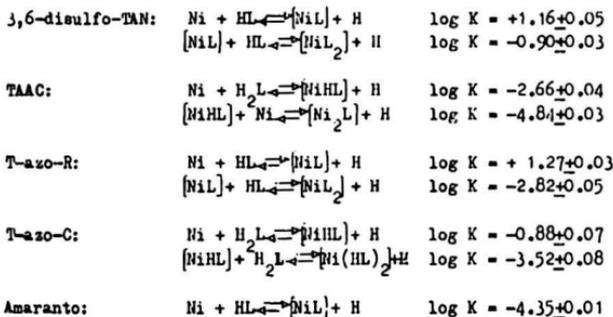
STUDIO SPETTROFOTOMETRICO DELLE REAZIONI DI COMPLESSAZIONE DI  
NICHEL (II) CON ALCUNI COLORANTI AZOICI SOLFORATI IN SOLUZIONE  
ACQUOSA.

Maria Pesavento, Teresa Soldi e Carla Niole - Dip. di Chimica  
Generale, Università. V. Taramelli 12, 27100 PAVIA.

Sono stati studiati gli equilibri di complessazione tra il Nichel(II) e alcuni coloranti azoici, in soluzione acquosa  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  di  $\text{NaClO}_4$ , e alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ .

In due di questi leganti (3,6-disulfo-TAN e TAAC) è presente come parte diazo l'anello eterociclico tiazolo, in altri due il tetrazolo (T-azo-R e T-azo-C) e negli ultimi due non ci sono etero-atomi donori (Amaranto e Cromotropo-2B).

In ciascuna coppia, un legante è stato ottenuto dal sale H (acido 2-idrossinaftalen-3,6-disolfonico, sale bisodico), e l'altro dall'acido cromotropico (acido 1,8-diidrossinaftaleno-3,6-disolfonico). Si sono evidenziati i seguenti equilibri di complessazione:



Il T-azo-R, il T-azo-C e il 3,6-disulfo-TAN possono essere impiegati per la determinazione colorimetrica del nichel(II). Il comportamento dei suddetti leganti come reattivi spettrofotometrici di Ni è molto simile, e pertanto viene descritto in particolare a titolo di esempio soltanto l'uso del 3,6-disulfo-TAN.

L'analisi viene eseguita a  $\text{pH} = 4.5$  (tampone acetato  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ), registrando l'assorbanza della soluzione, contenente il legante in

cesso alla concentrazione di  $10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ , a  $\lambda = 525$  nm, contro un bianco costituito di tutti i componenti eccetto il nichel. Essendo  $\epsilon_{\text{Ni}} = 2 \times 10^4$  l mol $^{-1}$  cm $^{-1}$  a questa lunghezza d'onda, la sensibilità del metodo secondo Sandell è di 0.003  $\mu\text{g cm}^{-2}$ . La linearità della funzione A vs  $C_{\text{Ni}}$  in queste condizioni va fino a 3.23 ppm di nichel.

Al(III), Cr(III), Cr(VI), Mn(II) e Mn(VII) non interferiscono anche a concentrazioni 5000 volte maggiori di quella del nichel.

Lo stesso vale per il ferro(III) in presenza di opportuni complessanti.

COMPOSTI DI COORDINAZIONE FORMATI DALLA 4,9-DIAZA-  
DODECANO-1,12-DIAMMINA CON ALCUNI IONI METALLICI DI  
TRANSIZIONE IN SOLUZIONE ACQUOSA.

M.L. Antonelli, S. Balzamo, V. Carunchio, E. Gernia  
 Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma.

Sono state studiate le specie complesse dovute alla interazione tra una tetrammina di particolare interesse biologico: la 4,9-diazadodecano-1,12-diammina (abbreviata con 4,9 NHddd) e gli ioni metallici rame(II) e zinco(II), che sono frequentemente presenti nel gruppo prostetico di vari enzimi.

Sono stati determinati i valori dei quozienti di concentrazione all'equilibrio relativi ai complessi :  $[Cu(4,9 NHddd)]^{2+}$  e  $[Zn(4,9 NHddd)]^{2+}$ , mediante metodi spettrofotometrici e microcalorimetrici. Inoltre è stato calcolato il valore della variazione di entalpia relativo alla formazione del complesso a rapporto minimo di complessazione  $L/M = 2$  nel caso dello ione zinco.

Particolare attenzione è stata posta allo studio della influenza delle condizioni di reazione sulla formazione e sulla stabilità dei complessi individuati, in quanto si possono così avere informazioni sul ruolo che l'ambiente gioca nei confronti degli equilibri che si verificano "in vivo".

E' stata rivelata l'esistenza di un complesso "outer-sphere" tra la specie complessa  $Cu / 4,9 NHddd$  e lo ione perclorato, la cui costante di equilibrio è stata calcolata.

Nell'indagine calorimetrica sull'interazione tra il complesso  $Zn / 4,9 NH_4^+$  e lo ione perclorato, è stato trovato invece che la quantità di calore messa in gioco nella reazione varia in funzione della concentrazione di perclorato e presenta un andamento simile a quello che si verifica nell'interazione tra la tetrammina e lo ione perclorato in assenza di ioni di transizione.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) L.C.Yip and M.E.Balis  
Biochem. 19, 1849 (1980)
- 2) S.Matsuzaki and M.Suzuki  
Acta Endocrinol. 97, 491 (1981)
- 3) Sacconi, Paoletti e Ciampolini  
J.C.S. Dalton 5115 (1961)
- 4) R.Barbucci, L.Fabbrizzi, P.Paoletti and A.Vacca  
J.C.S. Dalton 1763 (1973)
- 5) B.N.Palmer and H.J.K.Powell  
J.C.S. Dalton 2086 (1974)
- 6) F.G.R.Gimblett and C.B.Monk  
Trans. Faraday Soc. 51, 793 (1955).

STUDIO SPETTROFOTOMETRICO E MICROCALORIMETRICO DEL  
SISTEMA COBALTO(II)-TIOSEMICARBAZIDE IN LIQUIDI MOLE  
COLARI DIVERSI DALL'ACQUA

R. Bucci, V. Carunchio, A.M. Girelli e A. Messina  
Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma.

Nell'ambito di una linea di ricerca volta a studiare l'effetto del solvente sugli equilibri di formazione di specie complesse in soluzione (1,2) è stato preso in esame il comportamento del sistema cobalto(II)-tiosemicarbazide in alcuni liquidi molecolari diversi dall'acqua. Tale sistema è stato studiato per via spettrofotometrica in propilencarbonato (PC), etilacetato (EtAc), etanolo (EtOH) e dimetilacetammide (DMA), i quali, a causa delle loro diverse proprietà donatrici (DN), accettrici (AN) e dielettriche (DEC) (3,4) solvatano in modo diverso le specie presenti in soluzione, determinando quindi una diversa stabilità delle specie complesse che si formano.

L'ordine di stabilità dei complessi evidenziati è : EtAc > PC > EtOH > DMA. Tale andamento è stato interpretato in base ai valori di DN, AN, DEC.

Le proprietà donatrici del solvente sembrano determinare l'effetto principale e la solvatazione del legante (AN) sembra avere un effetto non trascurabile, mentre la costante dielettrica non risulta correlata alla stabilità dei complessi; questo ultimo dato è in buon accordo con la completa ionizzazione del cobalto

perclorato nel solvente e con la neutralità del legante. Misure calorimetriche hanno consentito di calcolare i  $\Delta H_{\beta n}$  ed hanno confermato i risultati spettrofotometrici.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) V. Carunchio, A. Messina, R. Bucci and G. Rossello, *Ann. Chim.*, 70, 543 (1980)
- 2) V. Carunchio, A. Messina, R. Bucci and A.M. Girelli, *Ann. Chim.*, 72, 107 (1982)
- 3) V. Gutman, *Inorg. Chim. Acta*, 21, 1 (1976)
- 4) A. Messina and G. Gritzner, *J. Electroanal. Chem.*, 101, 201 (1979).

PRECONCENTRAZIONE DI CATIONI METALLICI PER COMPLESSAZIONE CON TIRON ED ADSORBIMENTO SU RESINA A SCAMBIO ANIONICO.

C.SARZANINI, E.MENTASTI, M.C.GENARO, C.BAIOCCHI  
Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino.

L'adsorbimento su resine è uno dei metodi più versatili per la concentrazione e/o la separazione di elementi in traccia.

È stato da noi messo a punto un metodo per la concentrazione di ioni metallici mediante complessazione con l'acido 1,2-diidrossibenzene-3,5-disolfonico (Tiron) e successivo fissaggio su resina a scambio anionico. Con tale metodo si sfruttano interazioni indipendenti tra il chelante e gli ioni metallici da un lato, e tra i gruppi  $-SO_3^-$  del legante e la resina.

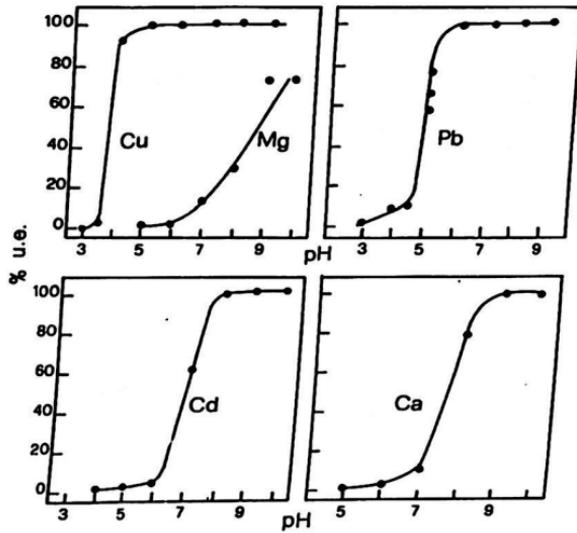
Ioni metallici vengono così adsorbiti su un substrato solido avente scarsissima affinità per specie cationiche.

Ioni Fe(III), Cu(II), Pb(II) e Cd(II) presenti in traccia possono essere così fissati con rese percentuali che sono funzione del pH, come illustrato in Figura. Tali andamenti suggeriscono la possibilità di preconcentrazioni selettive e separazioni tra elementi della serie studiata.

La bassa affinità di ioni  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  per il Tiron, consente di utilizzare la metodologia studiata anche in soluzioni di elevata forza ionica.

La capacità ottenuta con il sistema descritto è di  $0,6 \pm 0,1$  meq (g resina) $^{-1}$ . I metalli fissati possono essere rilasciati per eluizione acida con fattori di preconcentrazione di  $10^2$ - $10^3$  su soluzioni contenenti concentrazioni di  $5 \mu g l^{-1}$  ed oltre.

Il metodo è stato caratterizzato per quanto riguarda l'effetto della concentrazione del legante, della velocità di flusso, della temperatura, dell'utilizzazione in colonna ovvero in batch, della procedura e dei reagenti di distacco e della loro concentrazione, della struttura della resina fissante.



Efficienza di preconcentrazione e ricupero di Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ca(II) e Mg(II) in funzione del pH da soluzioni contenenti  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .

SEPARAZIONE DI FOSFOLIPIDI MEDIANTE HPLC SU GEL DI SILICE MODIFICATA

M. Sinibaldi

Ist. di Cromatografia CNR, Area della Ricerca di Roma

V. Carunchio, I. Nicoletti e L. Frezza

Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma

I fosfolipidi rappresentano un'area di ricerca estremamente attiva sia in campo biochimico che in campo biomedico. L'acquisizione di una tecnica strumentale efficiente quale la cromatografia in fase liquida ad alta risoluzione ha perciò trovato un esteso riscontro applicativo anche a questa classe di composti (1-4). La separazione mediante HPLC dei fosfolipidi, anche limitata alle classi più importanti, presenta comunque non poche difficoltà. In assenza di un sistema di rivelazione più specifico, l'impiego di detector spettrofotometrici UV nell'intervallo tra 200 e 210 nm limita la scelta della fase mobile ai pochi solventi che sono trasparenti a queste lunghezze d'onda. L'uso del gel di silice come fase stazionaria presenta inoltre l'inconveniente di lunghi tempi di analisi e notevole consumo di solventi per la riequilibrio della colonna.

Al fine di trovare sistemi cromatografici che presentino condizioni operative più favorevoli e più elevato potere di risoluzione, nel presente lavoro sono stati esaminati sistemi costituiti da fasi stazionarie di differente polarità e natura. Per reazione tra gel di silice microparticolata ed opportuni organosilani sono stati preparati supporti con gruppi funzionali quali amminici e diamminici, diolici, amidici e scambiatori ionici.

E' stato osservato che su silice modificata i tempi di analisi e di riequilibrio possono essere notevolmente ridotti rispetto a gel di silice puro. Variazioni dell'ordine di eluizione sono osservate su silice con gruppi amminici, ed in genere più alta risoluzione, p.e.

tra sfingomieline e lecitina, viene riscontrata su supporti meno polari. Lo studio è stato inoltre esteso ad alcune applicazioni di interesse clinico.

#### Bibliografia

- 1) W.M.A. Hax and W.S.M. Geurts van Kessel, J. Chromatogr., 142 (1977) 735
- 2) J.R. Yandrasitz, G. Berry and S. Segal, J. Chromatogr., 225 (1981) 319
- 3) S. I. Schlager and H. Jordi, Biochim. Biophys. Acta, 665 (1981) 355
- 4) S. Shi-Hua Chen and A.Y. Kou, J. Chromatogr., 227 (1982) 25

DETERMINAZIONE DI ALLOPURINOLO E OSSIPURINOLO IN FLUIDI BIOLOGICI  
MEDIANTE HPLC - RIVELAZIONE ELETTROCHIMICA.

F. Palmisano, T.R.I. Cataldi e P.G. Zamponin

Dipartimento di Chimica - Laboratorio di Chimica Analitica

Università degli Studi - Via Amendola, 173 - B A R I

L'allopurinolo (4-ossipirazolo [3,4-d] pirimidina) è un composto di interesse farmaceutico usato estensivamente nel trattamento di disordini nel metabolismo delle basi puriniche (gota) nonché per ridurre la tossicità di farmaci antivirali quali la N<sup>6</sup>-(idrossimetil) adenina. Il suo meccanismo di funzionamento consiste nell'inibire l'enzima xantina ossidasi responsabile della degradazione delle purine ad acido urico.

La determinazione di allopurinolo, del suo metabolita ossipurinolo, dell'acido urico e di altre purine e pirimidine in liquidi biologici riveste pertanto notevole interesse da un punto di vista clinico-chimico<sup>(1)</sup>. In questa ottica è stata recentemente iniziata nel laboratorio degli AA. una ricerca sistematica volta ad esplorare le potenzialità di tecniche voltammetriche avanzate eventualmente accoppiate a tecniche separative quali la cromatografia liquida ad alta efficienza (HPLC). E' stato in particolare dimostrato che allopurinolo, ossipurinolo ed acido urico, come altri derivati purinici e pirimidinici<sup>(2,3)</sup>, reagiscono con il mercurio elettrodico portando alla formazione di films anodici insolubili. Questa peculiarità consente l'impiego a scopi analitici della voltammetria di stripping catodico con i conseguenti vantaggi in termini di sensibilità (Limiti di rivelabilità tipicamente nell'ordine delle sub-ppb). L'applicazione diretta della tecnica di stripping catodico a matrici reali quali siero e/o urine risulta però compromessa da se-

veri problemi di interferenza superabili solo mediante estrazione con solventi e successiva purificazione dell'estratto mediante TLC. Una determinazione molto più veloce e precisa può essere effettuata mediante cromatografia liquida ad alta efficienza accoppiata ad un metodo di rivelazione polarografico che sfrutta il comportamento anodico di tali composti.

E' stato inoltre dimostrato che allopurinolo ed ossipurinolo sono elettroossidabili e sono pertanto determinabili anche con un rivelatore ad elettrodo solido (carbone vetroso).

Le potenzialità del metodo proposto sono dimostrate da una serie di determinazione su siero ed urina di pazienti soggetti a trattamento con allopurinolo.

#### Bibliografia

- 1) P.M. Kabra, L.J. Marton Ed. "Liquid chromatography in clinical analysis", Humana Press. Inc. N.J. 1981.
- 2) E. Palecek, F. Jelen, M.A. Hung, J. Lasousky, Bioenerg., 8 (1981) 621.
- 3) E. Palecek, J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, Anal. Chem., 54 (1982) 1389.

Preparazione ed Applicazioni delle microcolonne per cromatografia Liquida ad Alta Risoluzione.

G.P.Cartoni, F.Coccioli

Istituto di Chimica Analitica - Università di Roma.

I recenti sviluppi delle colonne ad alta efficienza hanno permesso di ottenere buone separazioni in tempi d'analisi brevi, ampliando notevolmente il campo di applicazione dell'HPLC. Per un moderno laboratorio di ricerca può risultare molto vantaggioso il prepararsi le colonne dalle caratteristiche più idonee per la risoluzione di specifici problemi.

In questo lavoro sono descritti i procedimenti da noi sviluppati per il riempimento di colonne ad alta efficienza per HPLC. Sono state studiate colonne riempite con particelle da 3, 5, e 10  $\mu\text{m}$  di silice derivatizzata per cromatografia e " fasi inverse", sia del tipo sferico che irregolare.

I risultati mostrano le diversa selettività dei materiali impiegati e l'efficienza delle colonne in funzione della velocità lineare della fase mobile.

Le microcolonne con diametri interni da 1 a 2 mm presentano interessanti proprietà rispetto a quelle convenzionali con 4 mm di diametro interno. Tali colonne; poichè lavorano con flussi di fase mobile molto più bassi, oltre a permettere un notevole risparmio di solventi, possono essere collegate direttamente allo spettrometro di massa. Collegando in serie diverse microcolonne si ottiene un corrispondente incremento nel numero dei piatti teorici. Verranno riportati alcuni esempi di applicazione di queste colonne all'analisi di campioni reali.

DETERMINAZIONE DI TRACCE DI LANTANIDI IN OSSISOLFURI  
DI TERRE RARE MEDIANTE CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA  
PRESSIONE (HPLC).

A. DADONE, A. MAZZUCOTELLI, F. BAFFI, R. FRACHE

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università  
di Genova.

La cromatografia liquida ad alta pressione ha su  
bito di recente un notevole aumento di interesse, in  
particolare nella sua applicazione a problemi analiti-  
ci nel settore inorganico. I lantanidi costituiscono  
uno dei gruppi di elementi di maggior interesse a cau-  
sa delle difficoltà analitiche ad essi connesse.

Allo scopo di applicare le metodiche della HPLC  
alla determinazione delle terre rare in prodotti di in-  
teresse industriale e scientifico, quali i fosfori lu-  
minescenti, abbiamo impostato uno studio sistematico  
sulla separazione dei lantanidi e dell'ittrio.

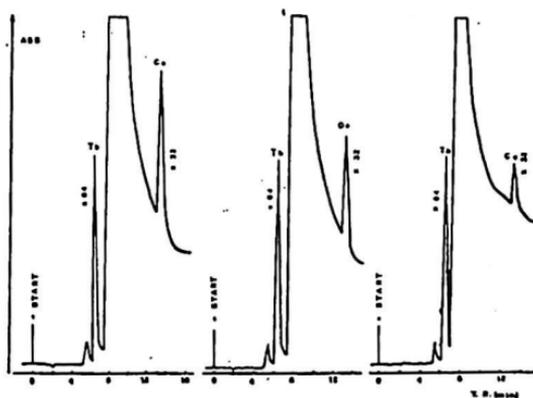
Gli ossisolfuri di Y e T.R., attivati da tracce  
di Tb e Ce sono ampiamente usati come agenti fosfore-  
scenti negli schermi televisivi e nelle lastre radio-  
grafiche. Nella caratterizzazione di un fosforo, l'ana-  
lisi quantitativa dell'attivatore gioca un ruolo di  
grande importanza. Il problema analitico legato alla  
determinazione di tracce nei loro composti è assai com-  
plesso ed è soggetto a numerose interferenze da parte  
della matrice, anche impiegando tecniche altamente spe-  
cifiche quali la attivazione neutronica, la spettrome-  
tria di fluorescenza con r.X., la spettroscopia di as-  
sorbimento atomico in fiamma e flame-less. (1,2).

Per la risoluzione della problematica analitica  
abbiamo utilizzato la HPLC su colonne a scambio catio-

nico, con risultati pienamente soddisfacenti. (3) Si sono presi in esame i seguenti ossisolfuri:  $Gd_2O_2S(Tb,Ce)$ ,  $Gd_2O_2S(Tb)$  e anche  $Y_2O_2S(Tb)$  in quanto l'Y veniva eluito nel gruppo delle T.R.. Tra parentesi è indicato l'elemento attivatore. Il fosforo era solubilizzato a caldo in HCl conc. e per diluizione si ottenevano i campioni che erano analizzati con il metodo delle aggiunte standard. La colonna cromatografica era di Partisil PX10/SCX25 e l'eluente era costituito da soluzioni di acido  $\alpha$ -idrossi-isobutirrico a pH 4,6, con rivelazione spettrofotometrica "in line" con soluzione di PAR. Nella figura viene riportato un grafico di eluizione relativo al fosforo  $Gd_2O_2S(Tb,Ce)$ .

#### Bibliografia

- 1) K. DITTRICH, K. BORZIN - Anal. Chim. Acta 75, 188 (1974)
- 2) K. DITTRICH, E. JOHN, I. RHODE - ibid. 94, 75 (1977)
- 3) A. MAZZUCOTELLI, A. DADONE, R. FRACHE, P. BAFFI - Chromatographia, 15, 697 (1982)



APPLICAZIONI DELLA HPLC NELL'ANALISI DI PRODOTTI DI  
INTERESSE COSMETOLOGICO.

F.Dondi, G.Blo, G.Lodi, C.Bighi

Chimica Analitica, Università di Ferrara

L.Benfenati, E.Moncalvo

Scuola di Specializzazione in Cosmetologia, Università di Ferrara

La Cromatografia Liquida ad Alta Risoluzione (HPLC) ha trovato largo impiego nella risoluzione di problemi analitici di interesse ambientale, biomedico, farmacologico ed industriale. Le peculiarità che fanno preferire questa tecnica alla GC ed alla TLC sono da un lato la possibilità di analizzare prodotti labili e dall'altro la maggior precisione delle determinazioni quantitative.

In questi ultimi tempi è notevole l'interesse in campo cosmetologico per l'impiego della HPLC nella risoluzione di problemi analitici quali: (a) determinazione selettiva di additivi in preparati (anche a fini fiscali); (b) riconoscimento di composti in miscele complesse incognite; (c) messa a punto di metodi per la certificazione di prodotti base.

Poiché le tecniche cromatografiche sono essenzialmente tecniche separative, i problemi di identificazione di sostanze possono essere completamente risolti accoppiando alla tecnica HPLC altre tecniche di identificazione (es. NMR) oppure mediante derivatizzazione selettiva e successiva separazione (1).

Vengono presentati alcuni esempi di applicazioni della HPLC nella risoluzione di alcuni problemi: (a) analisi di parabeni in schiuma da barba; analisi di fenolo in pasta dentifricia mediante

derivattizzazione e separazione HPLC; (b) determinazioni di fenoli in shampoo al catrame (distillazione, derivattizzazione e separazione); determinazioni di prodotti azulenici in estratti di camomilla (distillazione, separazione con pentano, analisi per HPLC e riconoscimento per via NMR, confronto con TLC); (c) analisi di estratti di propolis (2) e determinazione del titolo di rutina, galangina e quercetina.

Si riportano alcuni esempi di determinazioni analitiche.



Fig.1. Determinazione del fenolo in un dentifricio quale 4-AAP derivato.  
Colonna:  $\mu$ Bondapak fenile;  
Eluente: MeOH/H<sub>2</sub>O (60:40);  
Flusso: 0.6 ml/min;  
Detector Visibile: 480 nm.

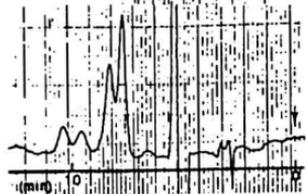


Fig.2. Determinazione di fenoli in uno shampoo.  
Condizioni come in Fig.1;  
Flusso: 1 ml/min.

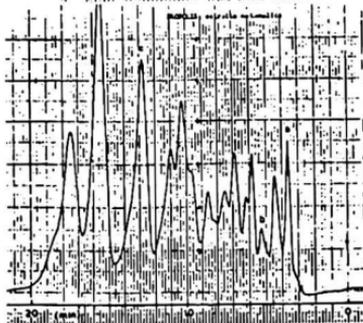


Fig.3. Analisi di un estratto metanolico di propolis.  
Colonna:  $\mu$ Bondapak fenile;  
Eluente: MeOH/H<sub>2</sub>O (60:40),  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10% + NaOH 1 M (pH=3.4);  
Flusso: 1 ml/min;  
Detector UV: 254 nm.  
(a) rutina, (b) quercetina,  
(c) galangina.

1) G. Blo, F. Dondi, A. Betti, C. Bigli, *J. Chromatogr.*, **257**(1983)69.

2) E.L. Ghisilberti, *Bee World*, **60**(2)(1979),59.

Determinazione di elementi in tracce in materiale vegetale mediante voltammetria di ridissoluzione anodica e voltammetria di picco a corrente alternata.

C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bigli

Cattedra di Chimica Analitica - Università di Ferrara.  
S. Landi

Laboratorio di Chimica Agraria - Università di Ferrara.  
T. Garay

Laboratorio di Elettrochimica dell'Accademia delle Scienze - Budapest (Ungheria).

Il lavoro consiste nella messa a punto di una metodica voltammetrica particolarmente adatta per la determinazione di elementi metallici in tracce presenti in materiale di origine vegetale: alcuni di questi metalli sono essenziali per la nutrizione minerale delle piante (Fe, Zn, Mn, Cu), mentre altri possono rappresentare un problema di inquinamento (Cd, Pb).

Avendo necessità di operare, soprattutto per studi nutrizionali, su quantità estremamente piccole di campione e quindi su concentrazioni particolarmente basse, è stata impiegata la voltammetria di ridissoluzione anodica a corrente alternata in prima armonica a rivelazione di fase con campionamento di corrente (ACASV: alternating current anodic stripping voltammetry).

L'elettrodo di lavoro impiegato è stato l'elettrodo sensibile semistazionario di mercurio (LLSDME) che presenta tempi di gocciolamento notevolmente lunghi (300 - 400 sec.) ed è quindi estremamente vantaggioso rispetto agli elettrodi semistazionari classici (60 - 80 sec.), in quanto si possono utilizzare tempi di elettrolisi più lunghi, esplorazioni di potenziale più ampie e velocità di scansione più lente(1).

Tale elettrodo, rispetto a quello tradizionale stazionario tipo Kemula, presenta diversi vantaggi, tra i quali la maggior riproducibilità, la miglior maneggevolezza e la possibilità di rendere automaticamente ripetibile la misura.

Per quanto riguarda le condizioni sperimentali, è stata condotta un'accurata analisi circa i parametri che influenzano la corrente di picco in voltammetria di ri dissoluzione anodica ed in voltammetria di picco a cor

rente alternata. E' stato cioè valutato come varia la corrente di picco al variare del tempo di elettrolisi, della velocità di agitazione, dell'ampiezza del potenziale alternato sovrainposto, della frequenza e della velocità di scansione del potenziale nell'ambiente im-piegato per le misure: vale a dire  $\text{HClO}_4$  0.02 M +  $\text{NaClO}_4$  0.1 M per Zn, Pb, Cu, Cd;  $(\text{COONa})_2$  0.1 M per il Fe ed  $\text{NaCN}$  1 M per il Mn.

Le condizioni sperimentali ottimali sono risultate essere: potenziale di riduzione=-1.15 V/SCE, tempo di elettrolisi per Zn, Pb, Cu=60 sec e 120 sec per Cd, tempo di quiete=30 sec, velocità di agitazione=800 giri per minuto, velocità di scansione del potenziale= 20 mV/sec, frequenza=100 Hz,  $\Delta E=10$  mV.

Per quanto riguarda poi Fe e Mn le condizioni sperimentali ottimali sono risultate essere: potenziale iniziale=0 V/SCE per Fe ed 1.000 V/SCE per Mn, tempo di attesa=60 sec per Fe e 180 sec per Mn, velocità di scansione del potenziale=20 mV/sec, frequenza=100 Hz,  $\Delta E=10$ mV. Come campione di materiale vegetale è stato utilizzato lo "STANDARD REFERENCE MATERIAL n. 1531 Orchard Leaves del National Bureau of Standard".

La preparazione del campione è stata effettuata mediante ossidazione a secco seguendo solo parzialmente il metodo proposto dall'"Official Methods of Analysis" (2). Infatti le ceneri del campione sono state riprese con  $\text{HClO}_4$ , invece che con HCl, e successivamente portate in cella polarografica a cui, di seguito, venivano aggiunti i vari elettroliti di supporto per la determinazione dei diversi elementi.

La misura analitica veniva poi effettuata per ogni elemento e per ogni campione mineralizzato mediante il metodo delle aggiunte standard.

I risultati hanno infine mostrato un ottimo accordo ( $\pm 5\%$ ) fra la concentrazione certificata per i singoli metalli dal National Bureau of Standard e la concentrazione ritrovata mediante il metodo voltammetrico proposto.

#### Bibliografia

- 1) R. Andruzzi, A. Trazza, Talanta 28, 839 (1981).
- 2) A.O.A.C., W. Horwith, Washington (1981).

*Qualità di campioni e limiti di errore?*

STUDIO DELL'EFFETTO MEMORIA DELL'ELETTRODO A FILM DI MERCURIO NELLA DETERMINAZIONE DI METALLI PESANTI IN ACQUA DI MARE MEDIANTE VOLTAMMETRIA DI RIDISSOLUZIONE ANODICA.

G. Capodaglio, I. Moret, V. Giromini, G. Scarponi e P. Cescon.

Cattedra di Chimica Analitica, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Venezia.

Proseguendo lo studio già intrapreso (1,2) vengono riportati i risultati di una indagine sistematica sull'influenza delle condizioni sperimentali (potenziale applicato e durata della pulizia elettrochimica dello elettrodo) nella eliminazione dell'effetto memoria. Lo studio è stato condotto su matrici sintetiche (soluzioni tampone, pH da 4 a 8) ed in acqua di mare tal quale (pH circa 8) e tamponata. per lo studio è stato preso in considerazione il rame in quanto questo metallo è, fra quelli determinati, il più difficilmente riossidabile durante la scansione anodica del potenziale. L'effetto memoria è stato rivelato misurando la percentuale di rame residuo presente nel film di mercurio dopo aver effettuato la pulizia elettrochimica dell'elettrodo per tempi e potenziali prefissati. La concentrazione del rame presente nelle soluzioni usate era aggiustata a circa 8  $\mu\text{g/l}$ .

I risultati ottenuti mostrano che per l'eliminazione dell'effetto di memoria sono necessarie condizioni sperimentali più drastiche qualora si passi da soluzioni sintetiche a campioni di acqua di mare e, per una stessa matrice, all'aumentare del pH.

Bibliografia

- 1) G. Scarponi, G. Capodaglio, P. Cescon, B. Cosma and R. Frache, Anal. Chim. Acta, 135(1982)263.
- 2) G. Capodaglio, G. Scarponi, I. Moret e P. Cescon, Atti del "IV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica", Urbino, 6-9 Settembre 1982, p 286.

*Per quanti tempi o quanti cicli  
può durare un elettrodo?*

*Con ri-regenerazione?*

*Con i fotti? profitti o glassy carbon?*

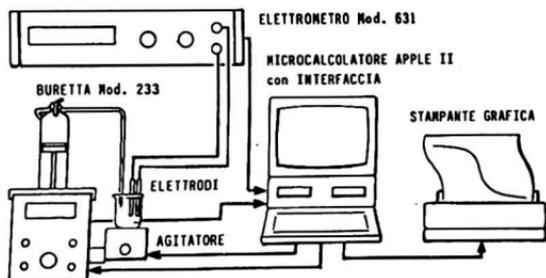
COMPUTERIZZAZIONE DI MISURE POTENZIOMETRICHE  
CON ELETTRODI SPECIFICI PER IONI

L. Cizza; L. Grifone - AMEL s.r.l. - MILANO

M. Mascini - Istituto di Chimica Analitica dell'Università - ROMA

Le misure con elettrodi specifici per ioni si eseguono, nel caso più generale, a mezzo di un elettrometro, (o di un pHmetro), che rivela il potenziale assunto dall'elettrodo specifico, e a mezzo di burette manuali che effettuano le aggiunte di opportuni reattivi. Negli ultimi anni sono stati realizzati elettrometri, controllati da microprocessore, che riescono ad effettuare i calcoli relativi alle misure, ma che tuttavia richiedono sempre operazioni manuali per le aggiunte dei reattivi. Inoltre i programmi dei microprocessori sono fissi e l'utente non può modificarli. Si tratta cioè di apparecchi, che pur risultando utili nelle misure di routine, sono poco flessibili per la ricerca.

Si propone perciò una apparecchiatura di misura, illustrata nello schema a blocchi, assistita da un microcomputer APPLE II che, non solo ha la funzione di condurre l'esperienza in modo automatico, ma soprattutto raccoglie i dati e li elabora secondo programmi che lo stesso utente può scrivere.



L'apparecchiatura è costituita da un elettrometro differenziale AMEL Model 631 e da una buretta digitale AMEL 233 interfacciate con il microcomputer APPLE II che, a sua volta, può avere in uscita una stampante grafica oppure un plotter.

Il cuore dell'apparecchiatura è l'interfaccia, costituita da una scheda, che viene inserita direttamente in una delle slot di espansione dell'APPLE II. Questa interfaccia attiva la buretta, l'agitatore ed eventuali altri dispositivi, dietro istruzioni da programma e, allo stesso tempo, trasferisce i dati, ricevuti già in forma digitale dall'elettrometro e dalla stessa buretta, al microcomputer che provvede alla elaborazione e alla presentazione grafica dei risultati. L'interfaccia include anche un temporizzatore programmabile che estende il campo di applicazione dell'apparecchiatura a tutti i tipi di misure temporizzate a lungo o a breve periodo, in uso per lo studio di cinetiche. Sono disponibili altri 4 canali di uscita per attivare dispositivi esterni come ad esempio micropompe peristaltiche o termostati.

Si comprende come una apparecchiatura di questo genere abbia un campo di applicazione limitato solo dalla immaginazione dell'utente.

Diversi programmi sono in corso di sviluppo alla data attuale. Detti programmi sono scritti in BASIC e pertanto possono essere facilmente modificati dall'utente.

Un primo programma, che abbiamo chiamato DIPD, (Direct Potentiometry), determina automaticamente la risposta dell'elettrodo specifico e quindi permette immediate misure di concentrazione. La curva di risposta può essere memorizzata su disco e richiamata per successive misure o confronti.

Un secondo programma, che abbiamo chiamato SIAD, (Single Addition), è quello relativo al metodo della titolazione per singola aggiunta. Titolazione che viene fatta in modo automatico con decisione da parte del microcomputer per quanto riguarda l'entità dell'aggiunta, ottimizzata nell'intervallo di potenziale di massima linearità.

Un terzo programma, che abbiamo chiamato VAAD, (Variable Addition), esegue aggiunte di reattivo sotto il controllo della derivata prima del potenziale in funzione del volume, ma ogni aggiunta è temporizzata fino a quando l'elettrodo non ha raggiunto il potenziale di equilibrio. Una titolazione di questo tipo non solo risulta più accurata delle titolazioni classiche, ma permette un migliore rilievo di parametri cinetici.

Ovviamente è previsto un programma per le titolazioni con il metodo di GRAN che è già stato scritto da altri autori e che verrà adattato al microcomputer. APPLE II.

# INDAGINI ELETTROANALITICHE SU IDRURO-COMPLESSI DEL NICHEL

G. SCHIAVON

ISTITUTO DI POLAROGRAFIA ED ELETTROCHIMICA PREPARATIVA, CNR - PADOVA

F. MAGNO e G. BONTEPELLI

ISTITUTO DI CHIMICA ANALITICA - UNIVERSITA' DI PADOVA

Gli idruro-complessi del nichel trovano applicazione come catalizzatori in fase omogenea di processi di interesse industriale, quali reazioni di sintesi e di isomerizzazione di composti organici.

Poichè l'atto catalitico consiste generalmente in una variazione dello stato di ossidazione del metallo, le tecniche elettroanalitiche appaiono particolarmente adatte e per la caratterizzazione di tali composti e per la interpretazione dei meccanismi di reazione.

In questa ottica sono stati oggetto di studio gli idruro complessi del nichel del tipo  $[\text{NiL}_4\text{H}]^+$  ( $\text{L} = \text{dppe}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{n-But})_3$  e  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), dove i quattro diversi leganti utilizzati sono rappresentativi di quattro categorie caratterizzate da ben diverse proprietà elettron-donatrici e steriche.

Le indagini voltammetriche cicliche condotte in solvente aprotico ed a variabile temperatura su elettrodi di grafite vetrosa hanno evidenziato in ogni caso che la reazione di addizione ossidativa di  $\text{H}^+$  a  $[\text{Ni}^0\text{L}_4]$  porta alla formazione del corrispondente idruro pentacoordinato. In particolare, quando  $\text{L} = \text{dppe}$  o  $\text{P}(\text{OEt})_3$ , gli idruri risultano essere apprezzabilmente stabili, mentre per  $\text{L} = \text{PPh}_3$  e  $\text{P}(\text{n-But})_3$  essi sono stati evidenziati solo come composti labili.

In generale, il loro decadimento porta a  $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}_4]^+$  ed idrogeno via un trasferimento di carica intramolecolare caratterizzato da una costante cinetica fortemente dipendente dalla natura del legante. Inoltre, il confronto dei valori  $\Delta E_3$  relativi al processo di riduzione dello ione fosfonio ( $\text{LH}^+$ ) e di quello a carico del corrispondente complesso del nichel(I) permette il calcolo della costante per la reazione omogenea:

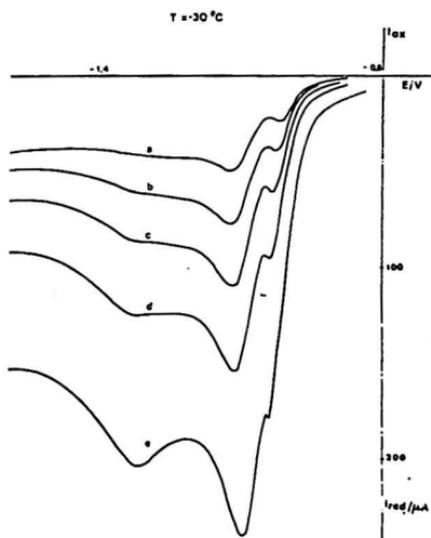


antagonista alla reazione di formazione dell'idruro.

In generale risulta che queste reazioni sono termodinamicamente più favorite delle corrispondenti acido-base, per cui il decorrere di queste ultime può essere giustificato solo da motivi cinetici. Si riscontra inoltre un parallelismo tra la sequenza delle  $K_{eq}$  del sopraportato equilibrio redox e quella degli  $E_p$  relativi alla riduzione degli idruri. In altri termini, ad una reazione chimica concorrente termodinamicamente molto favorita corrisponde un idruro elettrochimicamente meno stabile.

Infine, per i due idruri apprezzabilmente stabili è stato possibile chiarire il meccanismo della loro riduzione catodica. Esso appare essere del tipo così detto DIM-3 in cui il prodotto del trasferimento di carica eterogeneo reagisce irreversibilmente con il depolarizzatore.

La figura sotto riportata mostra, a titolo di esempio, una serie di curve voltammetriche relative alla formazione dell'idruro in stabile  $[Ni(PPh_3)_4H]^+$  ottenute a bassa temperatura ed a diversa velocità di scansione.



## UNA INDAGINE ELETTROANALITICA SULLE PROPRIETA' REDOX E LA REATTIVITA' DEI DIPYRIDIL-COMPLESSI DEL NICHEL

G. BONTEMPELLI, S. DANIELE, F. MAGNO e M. FIORANI

ISTITUTO DI CHIMICA ANALITICA - UNIVERSITA' DI PADOVA

L'approccio elettroanalitico alla chimica dei composti di coordinazione è in grado di fornire le informazioni più dirette sia sui meccanismi dei processi redox ai quali essi si sottopongono, sia sulla possibilità di mettere a punto processi di sintesi elettrochimica metallo-promossi, caratterizzati da alta selettività e resa elevata. Questa versatilità ha suggerito lo studio dei processi redox ai quali si sottopone il nichel(II) in presenza di 2,2'-dipiridile anche allo scopo di accertare la reattività di tale sistema nei confronti di alogenuri di tipo allilico.

In presenza di tale legante il nichel(II) si riduce in un singolo processo bielettronico caratterizzato da elevata reversibilità, come mostrato in Fig. 1, dando il corrispondente complesso del Ni<sup>0</sup> il quale rivela scarsa stabilità. Questo comportamento è in apparente contrasto con la presenza negli spettri ESR registrati sulle soluzioni durante l'elettrolisi di un segnale attribuibile al nichel(I). Questi risultati possono comunque essere conciliati ammettendo che i due concomitanti trasferimenti di carica  $Ni^{II} + e^- \rightarrow Ni^I$  e  $Ni^I + e^- \rightarrow Ni^0$  siano caratterizzati da valori di  $E^\circ$  molto prossimi tra loro e capaci quindi di permettere l'esistenza in soluzione di una finita concentrazione stazionaria di nichel nello stato di ossidazione intermedio. Tale ipotesi è stata verificata mediante simulazione digitale. Con questo metodo di calcolo è stato infatti possibile costruire delle curve di lavoro del tipo riportato in Fig. 2 che danno l'andamento teorico dei parametri sperimentali del processo (quali  $\Delta E_p$ ,  $E_p/2 - E_p$  e  $i_{pa}/i_{pc}$ ) al variare delle grandezze che lo caratterizzano ( $\Delta E^\circ$  e  $\psi_1$ ). L'uso combinato di tali curve consente di ricavare un valore compreso tra -0.030 e -0.045 V per  $E_2^\circ - E_1^\circ$  e compreso tra 0.6 e 2.0 per  $\psi_1$ . Deve essere rilevato che queste curve di lavoro possono trovare utile impiego come criterio diagnostico per generici processi E.E. non caratterizzati da elevati valori di  $\Delta E^\circ$  e come validi mezzi per individuare le grandezze termodinamiche ( $E^\circ$ ) e cinetiche ( $\psi$ ) che li caratterizzano.

L'evidenziata scarsa stabilità del complesso del nichel(0) ottenuto come prodotto finale di riduzione ha suggerito che esso sia in grado di reagire velocemente con gli alogenuri allilici per portare al corrispondente prodotto di accoppiamento. Il verificarsi di tale

reazione di sintesi organica è stato accertato sia osservando voltammetricamente il carattere catalitico che il processo assume in presenza di detto alogenuro, sia ricorrendo ad elettrolisi a potenziale controllato ed analizzando gas-cromatograficamente le soluzioni nel corso delle elettrolisi stesse. E' stata inoltre appurata la possibilità di eseguire in continuo tale sintesi organica elettrocatalizzata usando una cella a due elettrodi dove l'anodo è di nichel ed il catodo di platino. Il processo elettrocatalitico globale può essere riassunto secondo lo schema seguente :

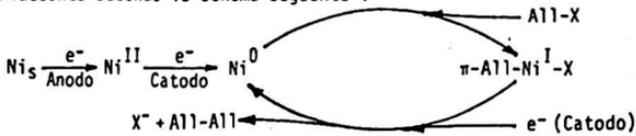


Fig. 1

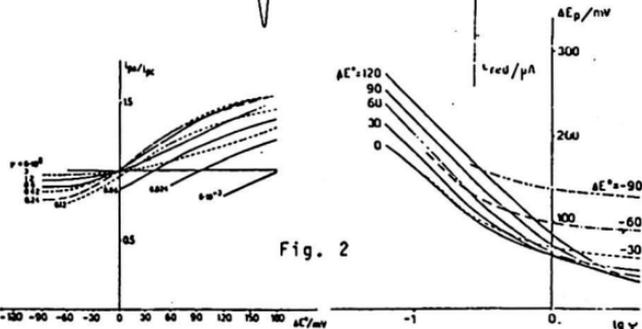
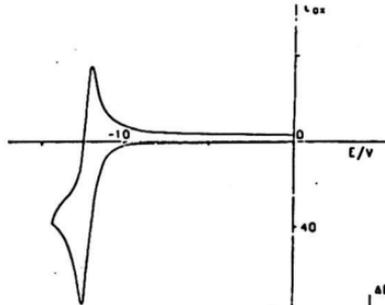


Fig. 2

Questo lavoro è stato realizzato con il contributo del Progetto Finalizzato del CNR "Chimica fine e secondaria".

RIPARTIZIONE DI ANILINE SOSTITUITE TRA SOLUZIONE  
ACQUOSA E TENSIOATTIVI CATIONICI

R.Graglia, E.Pramauro, E.Pelizzetti.

Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino.

La capacità degli aggregati di sostanze tensioattive di solubilizzare composti costituisce la base delle loro più importanti applicazioni. Molti composti, come le aniline considerate in questa comunicazione, posseggono proprietà anfifiliche e, qualora si trovino disciolti in una soluzione acquosa contenente aggregati tensioattivi, vengono ripartiti tra la pseudofase micellare e quella acquosa. Tali proprietà di ripartizione e l'effetto delle micelle sia sugli equilibri (dissociazione acida, ossido-riduzione, ecc) sia sulle velocità di reazione costituiscono la base del crescente uso dei sistemi micellari in tecniche analitiche<sup>1-3</sup>.

L'interazione di una serie di aniline (alchil, fenil, alogenosostituite) con il tensioattivo cationico bromuro di esadeciltrimetilammonio è stata esaminata mediante tre differenti tecniche (variazione spettrale, variazione della costante di acidità apparente, cromatografia liquida con fase mobile micellare). I valori delle costanti di associazione ottenuti mediante i tre differenti metodi sono risultati in buon accordo.

Si è potuto valutare il contributo dei vari sostituenti alla energia libera di trasferimento dalla fase acquosa a quella micellare e dal confronto con i corrispondenti contributi per il trasferimento da una fase acquosa ad una fase organica (ottanolo o eptano) si possono ricavare informazioni sul sito di interazione delle molecole con le micelle e sui fattori che governano tale processo.

#### Bibliografia

- 1 - W.L.Hinze, Use of Surfactants and Micellar Systems in Analytical Chemistry, in "Solution Chemistry of Surfactants", K.L.Mittal ed., vol.1, Plenum Press, New York, 1979.
- 2 - D.W.Armstrong, F.Nome, Anal. Chem. 1981, 53, 1662.
- 3 - E.Pelizzetti, E.Pramauro, Anal. Chim. Acta, 1981, 128, 273.

EFFETTO DELLE CONDIZIONI DI REAZIONE NEI METODI RADIOIMMUNOLOGICI DI ANALISI NON ALL'EQUILIBRIO.

Gianfranco GIRAUDI

Istituto di Chimica Analitica - Torino

L'eterogeneità degli antisieri utilizzati nei metodi radioimmunologici di analisi si manifesta con la presenza di più classi di siti leganti l'analita o gli interferenti, ognuna caratterizzata da una propria specificità e velocità di reazione (1). Ne deriva che se nella determinazione radioimmunologica ci si scosta dall'equilibrio, i parametri caratteristici del metodo utilizzato subiranno modifiche dipendenti dalla cinetica della reazione e dall'eterogeneità dell'antisiero.

Osservazioni sperimentali su alcuni sistemi steroidi-anticorpi mostrano che per limitati scostamenti dall'equilibrio la specificità del sistema è tanto minore quanto maggiore lo spostamento dall'equilibrio (2). Tale andamento è giustificato considerando che la velocità di dissociazione dall'anticorpo è maggiore per gli interferenti che per l'analita.

In pratica, però, tale andamento è compatibile con variazioni nella reazione che interessino un'unica classe di siti leganti e lo scostamento dall'equilibrio è troppo modesto per poter trarre conclusioni più generali. Infatti, nei sistemi reali, la presenza di più classi di siti anticorpali fa prevedere dipendenze più complesse dal tempo di reazione.

In questo studio sono stati considerati alcuni sistemi particolarmente interessanti dal punto di vista della specificità (testosterone-anticorpi omologhi e 5 $\alpha$ -diidrotestosterone-anticorpi omologhi) e per questi sistemi è stato valutato l'effetto del tempo e della temperatura di reazione sulla sensibilità, specificità e altri parametri caratteristici del saggio. Poiché la concentrazione di steroide marcato legato all'anticorpo in assenza di analita e interferenti ( $B_0$ ) dipende dalle costanti di velocità per le reazioni diretta e inversa, a concentrazione costante di anticorpo e steroide marcato, i risultati di questo studio possono essere espressi in forma generale in funzione del rapporto  $\theta_t$  tra la concentrazione di steroide marcato legato all'anticorpo al tempo di reazione  $t$  e all'equilibrio ( $\theta_0 = B_{0t}/B_{0e}$ ), anziché in funzione del tempo di reazione, per la temperatura di reazione esaminata. A 4 °C la curva di taratura è stata costruita nell'intervallo  $0.3 \leq \theta_0 \leq 1$  mentre a 37 °C l'intervallo esaminato è  $0.7 \leq \theta_0 \leq 1$ , dove i limiti inferiori sono imposti dalla elevata velocità della reazione e dalla tecnica manuale utilizzata.

A 4 °C si sono ottenuti i risultati più significativi, soprattutto grazie all'ampio intervallo di  $\theta_0$  esaminato, corrispondente a tempi di reazione compresi tra 1 minuto e 48 ore.

Tutti i parametri esaminati mostrano una dipendenza che si scosta in maniera significativa dall'andamento prevedibile per una sola classe di siti anticorpali.

Al diminuire di  $\theta_0$ , la sensibilità diminuisce e l'intervallo utile della curva di taratura si sposta verso concentrazioni maggiori di analita. In particolare, la specificità diminuisce al diminuire di  $\theta_0$ , fino ad un valore limite, per poi aumentare rapidamente a tempi di reazione molto brevi.

L'andamento, a prima vista singolare, può essere spiegato considerando che almeno due classi di siti anticorpali partecipino alla reazione e che una di queste reagisca con velocità molto maggiore dell'altra, come è già stato osservato sperimentalmente su sistemi simili (3). Per moderati scostamenti dall'equilibrio ( $\theta_0 > 0.6$ ), la reazione incompleta degli steroidi con una delle due classi di siti (mentre l'altra è già all'equilibrio) produce l'attesa diminuzione di specificità. Per tempi di reazione molto brevi invece ( $\theta_0 < 0.4$ ), si osserva in pratica solo il legame all'equilibrio con la classe di siti più reattiva, mentre la reazione dell'altra è trascurabile. L'antisiero presenta quindi le caratteristiche di equilibrio di una sola delle sue componenti leganti, e la specificità osservata può essere, in qualche caso, anche maggiore di quella dell'intero sistema all'equilibrio ( $\theta_0 = 1$ ).

L'inversione di tendenza che si osserva a tempi di reazione brevi è di carattere generale per un antisiero eterogeneo e ha importanti implicazioni pratiche:

- a) si può effettuare il saggio in condizioni lontane dall'equilibrio con solo modesta perdita di sensibilità;
- b) si possono sviluppare metodi automatici efficienti di analisi immunologica, che richiedono tempi di reazione molto brevi, in particolare modo se si dispone di composti con marcatura non isotopica.

- 1) G. Giraudi, *Ligand Quarterly*, in corso di stampa.
- 2) R.F. Vining, P. Compton, R. McGinley, *Clin. Chem.*, **27** (1981) 910.
- 3) G. Giraudi, M. Barbeni, G. Bolelli, *Steroids*, inviato per la pubblicazione.

DOSAGGIO DEL MERCURIO ORGANICO MEDIANTE  
SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO.

W.Capone, C.Mascia, M.Melis, M.Porcu, C.Roni, L.Spanedda

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica,  
Università di Cagliari.

Il dosaggio del mercurio negli organismi, nei sedimenti e nei reflui industriali ha essenzialmente lo scopo di permettere una valutazione del loro grado di tossicità.

In tal senso assume particolare importanza la speciazione chimica del metallo poichè è ben noto che le forme organiche presentano nei confronti dell'organismo umano una tossicità decisamente più elevata di quella delle forme inorganiche.

Il dosaggio del mercurio totale, in campioni di varia natura, viene generalmente eseguito mediante spettrofotometria A.A. senza fiamma mentre, per quanto riguarda la determinazione dei composti organici del mercurio, in alternativa alla diffusa tecnica gas-cromatografica (1) con rivelatore a cattura di elettroni, alcuni Autori (2-3-4) hanno proposto metodiche che comportano l'utilizzo sequenziale della gascromatografia e della spettrofotometria, impiegando lo spettrofotometro A.A. come rivelatore gascromatografico specifico.

Viene qui proposto un metodo che permette di dosare il mercurio organico, oltre a quello totale, utilizzando la sola spettrofotometria A.A.

Per separare il mercurio organico da quello inorganico il campione in esame viene trattato, secondo il metodo di Sumino (5) parzialmente modificato, fino ad ottenere una soluzione di cisteina. Tale soluzione, che contiene solo i composti organici del mercurio presenti nel campione, viene mineralizzata con miscela solfonitrica e sottoposta al dosaggio spettrofotometrico (6-7).

La curva di calibrazione viene ottenuta aggiungendo

a diverse aliquote dello stesso campione, una delle quali viene utilizzata come bianco, quantità note di metilmercurio cloruro; i campioni così preparati vengono sottoposti al trattamento sopra accennato.

Con tale procedimento è possibile ottenere un'ottima riproducibilità ad un limite di rivelabilità di circa 0,02 ppm partendo da un campione del peso di circa 3 grammi.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) J.A.Rodriguez-Vazquer, *Talanta* 25 (1978) 299
- 2) J.C.Gonzales e R.T.Ross - *Anal.Lett.* 5 (1972) 683
- 3) J.E.Longbottom - *Anal.Chem.* 44 (1972) 1111
- 4) R.Bye e P.E.Paus - *Anal.Chim.Acta* 107 (1979) 169
- 5) K.Sumino-Kobe - *J.Med.Sci.* 14 (1968)
- 6) W.R.Hatch e W.L.Ott - *Anal.Chem.* 40 (1968) 2085
- 7) M.T.Jeffus, J.J.Elkins e C.J.Kenner - *Journal of the A.O.A.C.* Vol.53 n° 6 (1972) 1172

CHIMICA DEL GALLIO-67 IN SOLUZIONE ACQUOSA E SUA IMPORTANZA NELLA DIAGNOSI DEI TUMORI. STUDIO CROMATOGRAFICO ED ELETTROFORETICO

S.K. Shukla<sup>a)</sup>, I. Blotta<sup>b)</sup>, R. Masella<sup>b)</sup>, G.B. Manni<sup>c)</sup>  
e C. Cipriani<sup>c)</sup>

- a) Istituto di Cromatografia, C.N.R., Casella Postale 10, 00016 Monterotondo Stazione (Roma)
- b) Istituto Regina Elena per lo Studio e la Cura dei Tumori, V.le Regina Elena 291, 00100 Roma
- c) Servizio di Medicina Nucleare, Ospedale S. Eugenio, P.le Umanesimo, 00100 Roma

Di 106 elementi conosciuti oggi, il gallio è il solo che si adatti bene sia per la diagnosi che per la cura dei tumori.

Il primo rapporto sulle applicazioni cliniche del gallio risale al 1931, ma soltanto nel 1969 Edwards e Hayes hanno osservato che il gallio-67 si concentra in numerosi tumori dei tessuti molli. Oggi l'interesse per questo radionuclide è tale che è entrato nell'uso comune come radiofarmaco di scelta per la rivelazione scintigrafica dei tumori. Due anni dopo Hart e collaboratori hanno usato gallio nitrato freddo nel trattamento dei tumori sia dei roditori che dell'uomo. In letteratura sono riportati pochi lavori sulla attività antitumorale del gallio rispetto a quelli che riguardano le applicazioni diagnostiche. Noi riteniamo che uno studio della chimica in soluzione del gallio-67 e del gallio freddo sia indispensabile per ottimizzarne l'uso in diagnostica e terapia.

In commercio sono disponibili soluzioni acquose di gallio-67 in differenti formulazioni che contengono sodio cloruro e sodio citrato in diverse concentrazioni. L'esperienza clinica con tali soluzioni ha dato i seguenti risultati:

1. Il tempo che intercorre tra l'iniezione del radiofarmaco e la rivelazione scintigrafica è di almeno 24 ore.

2. Il radiofarmaco si concentra anche negli organi sani.

Questo comportamento porta a due inconvenienti: impossibilità di visualizzare un tumore che si trovi vicino o dentro questi organi sani, e necessità di somministrare una maggiore quantità del radionuclide.

3. Il gallio-67 non è tumore-specifico.

Abbiamo esaminato con cromatografia ed elettroforesi il gallio-67 disponibile in commercio prima della somministrazione al paziente od all'animale. Gli studi hanno condotto ai seguenti risultati:

1. Data la concentrazione meno che nanomolare del radionuclide nella soluzione del radiofarmaco, soltanto la cromatografia e l'elettroforesi si prestano allo studio della chimica in soluzione del gallio-67.

2. Le soluzioni del gallio-67 citrato dei diversi fornitori sono state trovate sempre disuguali; anche due campioni dello stesso fornitore sono risultati non identici.

3. Abbiamo trovato che soltanto il gallio-67 libero in soluzione ha affinità specifica per il tumore, mentre il gallio-67 fortemente complessato si concentra maggiormente nei tessuti sani.

4. Abbiamo proposto un meccanismo di captazione del gallio nei tumori e nei tessuti sani.

TRATTAMENTO DELLE ACQUE DI LAVAGGIO DEGLI IMPIANTI  
DELLE CENTRALI ELETTRICHE

S.Di Pasquale (\*), P.Primerano (\*\*), L.Mavilia (\*\*), F.Corigliano (\*\*)  
(\*Istituto di Chimica Analitica, (\*\*Istituto di Chimica Industriale, Università di MESSINA.

Nelle centrali elettriche alimentate ad olio combustibile si producono durante la combustione residui solidi, parte dei quali si depositano lungo i condotti dei fumi e negli scambiatori di calore e devono essere rimossi periodicamente mediante lavaggi con acqua. Tali residui contengono prevalentemente, insieme a carbonio incombusto, ossidi e/o solfati di vanadio (0.2-0.5 g/l), ferro, nichel (0.1-0.2 g/l), magnesio e sodio, parte dei quali passano in soluzione nelle acque di lavaggio rendendo impossibile la scarica di tali acque senza il preventivo abbattimento dei metalli pesanti disciolti.

I trattamenti attualmente in uso nelle centrali italiane sono fondati sulla aggiunta di cloruro ferrico, latte di calce e flocculanti per precipitare i metalli pesanti, sulla filtrazione dei fanghi e sulla correzione del pH delle acque filtrate prima della scarica. Una variante che è stata suggerita per migliorare (fino al 97%) la percentuale di abbattimento del vanadio comporta l'uso di solfato ferroso in luogo del cloruro ferrico. Ma in entrambi i casi vengono prodotti fanghi di scarso valore, ricchi in ferro e con l'80% di acqua, che creano difficili problemi di smaltimento.

Nella presente nota è stato sperimentato con successo un diverso trattamento, fondato sulla riduzione degli elementi disciolti dalle acque con una corrente di anidride solforosa (che, se condotta a 50-60°C, conduce in meno di un minuto alla completa riduzione del ferro e del vanadio agli stati di ossidazione 2+ e 4+ rispettivamente) seguita dalla percolazione delle acque attraverso una resina cationica forte in forma Na<sup>+</sup>. È stato osservato che:

- oltre il 99.7% di ferro, nichel e vanadio viene fissato dalla resina in modo assai efficiente;
- le acque percolate sono direttamente scaricabili o riutilizzabili per ulteriori lavaggi;
- oltre l'85% del vanadio fissato si concentra selettivamente per cromatografia di scambio ionico alla base della colonna e può essere separato in forma pura con non lievi vantaggi economici;
- alte velocità di flusso non modificano né l'efficienza del fissaggio, né la modalità;
- la resina è rigenerabile con una soluzione 3 M di cloruro di so-

dio commerciale.

Quanto ai residui rimossi dalle acque di lavaggio ma rimasti indisciolti, i quali nei trattamenti in atto usati vanno a finire insieme ai fanghi, si è mostrato conveniente separarli dalle acque di lavaggio e sottoporli, unitamente alle polveri dei precipitatori elettrostatici, ad un diverso trattamento di cui si riferisce in altra sede.<sup>2</sup>

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) P.P.Lalena, 83rd Nat.Meet.Amer.Inst.Chem.Engineers,Houston,1977.
- 2) F.Corigliano, S.Di Pasquale, P.Primerano, C.Zipelli, brevetto in corso di elaborazione, proprietà EMS + Università di ME.

IMPIEGO DELL'ALLUMINA COME ADSORBENTE PER IL CAMPIONAMENTO DI  
INQUINANTI ATMOSFERICI A CARATTERE ACIDO

G. Giorgio Bombi - Istituto di Chimica Analitica  
dell'Università di Padova

Maria Luisa Bellomo - Fondazione Clinica del Lavoro - Padova

È stato messo a punto un metodo per la determinazione dell'acido cloridrico presente in atmosfere industriali. Il campionamento viene eseguito mediante adsorbimento su 1 g di allumina (granulometria 6-16 mesh) contenuta in un tubo di vetro (14 cm x 6 mm d.i.). L'acido cloridrico viene successivamente desorbito mediante lavaggio con 5 mL di soluzione di  $\text{KNO}_3$  0.5 M seguiti da 5 mL di acqua e determinato per via potenziometrica (elettrodo ionoselettivo) con il metodo dell'aggiunta nota.

Il metodo proposto è stato verificato per concentrazioni di acido cloridrico nell'aria comprese fra 0.8 e 30 ppm v/v (il TLV-TWA per l'acido cloridrico è 5 ppm), operando su campioni d'aria di 20 L, a velocità di flusso comprese fra 1 e 2 L/min e per umidità relative comprese fra 0 e 100%. Il rendimento medio cumulativo del processo di adsorbimento-desorbimento varia tra il 98.5% (deviazione standard 9%) alla concentrazione minima (cui corrisponde una quantità di acido cloridrico di circa  $0.6 \mu\text{mol}$ ) e il 93.5% (deviazione standard 1%) alla concentrazione massima.

Il contenuto di cloruri dell'allumina (preventivamente sottoposta a un'idonea procedura di lavaggio) è risultato di  $0.15 \mu\text{mol/g}$ , con una deviazione standard di  $0.045 \mu\text{mol/g}$  (13 misure); questo corrisponde a un limite di determinabilità per l'acido cloridrico di  $0.15 \mu\text{mol}$ , pari a 0.2 ppm per un campione di 20 L.

Mediante lo studio di curve di breakthrough si è verificato che il volume d'aria campionato può essere aumentato di almeno 5 volte (fino a 100 L) senza che si abbiano perdite di acido cloridrico (per concentrazioni attorno al TLV-TWA); l'aumento del volume del campione comporta ovviamente un parallelo miglioramento del limite di determinabilità. Sempre dallo studio di curve di breakthrough, si è inoltre verificato che l'allumina può essere impiegata, in condizioni analoghe a quelle descritte per l'acido cloridrico, anche per il campionamento di altri inquinanti acidi presenti in ambienti industriali (acido nitrico, acido formico e acido acetico).

CROMATOGRAFIA AD ALTA RISOLUZIONE DI AMMINOACIDI E DERIVATI, PEPTIDI E LORO DIASTEREISOMERI SU STRATI DI SIL C<sub>18</sub>-50 E OPTI UP-C<sub>12</sub> DA SOLI E IMPREGNATI CON DETERGENTI E SU TUNGSTOFOSFATO DI AMMONIO.

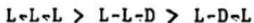
Luciano Lepri, Pier Giorgio Desideri e Daniela Heimler  
Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Firenze

-----

Piatti pronti per l'uso di Sil C<sub>18</sub>-50 e OPTI UP-C<sub>12</sub> da soli ed impregnati con il 4% di acido dodecilbenzensolfonico o con il 4% di cloruro di N-dodecilpiridinio (N-DPC) e strati fatti in casa di tungstofosfato di ammonio (AWP) sono stati utilizzati nello studio delle caratteristiche cromatografiche di amminoacodi, loro esteri e altri derivati, peptidi e loro diastereoisomeri impiegando, come eleuenti, miscele acquoso-alcoliche a differente pH e forza ionica e soluzioni acquose di acido nitrico e nitrato di ammonio.

Per quanto riguarda i peptidi diastereoisomeri, gli enantiomeri L-L e D-D mostrano un comportamento simile su strati di silice silanizzata ma differente da quello degli enantiomeri L-D e D-L. Questi ultimi composti risultano più fortemente trattenuti in accordo con le loro più elevate caratteristiche idrofobiche dovute alla posizione cis dei gruppi alchilici presenti nei residui di amminoacidi.

Questo comportamento è anche comune ai tripeptidi dell'alanina dove la sequenza degli R<sub>f</sub>



è opposta a quella della loro idrofobicità.

Su strati di Sil C<sub>18</sub>-50 impregnati con il 4% di N-DPC, eluendo con una soluzione di acetato di sodio 0,5 M in acqua-metanolo (20%),

risultano nettamente separati i dipeptidi diastereomeri formati da sub-unità di tirosina (L-Leu-L-Tyr  $R_f=0,11$ ; D-Leu-L-Tyr  $R_f=0,28$ ; L-Tyr-L-Arg  $R_f=0,60$ ; L-Tyr-D-Arg  $R_f=0,69$ ).

L'inversione della sequenza delle affinità di questi diastereomeri rispetto a quella osservata in assenza di detergente appare legata alla presenza di un processo di scambio anionico che è favorito dalla maggiore distanza esistente fra i due gruppi polari ( $-NH_2$  e  $-COO^-$ ) nell'isomero L-L rispetto all'isomero L-D.

Gli strati di AWP, invece, si sono rivelati particolarmente idonei sia per la separazione degli isomeri del metiltriptofano sia per evidenziare le differenze di trattenimento dei composti che presentano modifiche nel gruppo carbossilico.

La distanza tra il gruppo  $-NH_3^+$  e il gruppo o i gruppi carbossilici negli oligomeri dei diversi amminoacidi determina il trattenimento su strati di AWP nel caso di amminoacidi neutri (Met, Val, Tyr, Phe) e acidi (Glu).

-----

EFFETTO FOTOELETTROCHIMICO IN MISCELA FUSA ACETAMMIDE/  
POTASSIO TIOCIANATO.

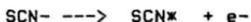
F.Pucciarelli, V.Bartocci, P.Passamonti, M.Gusteri,  
F.Castellani

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli  
Studi - Via S.Agostino, 1 - 62032 CAMERINO (MC)

Misure crioscopiche hanno messo in luce la possibilità di utilizzare, quali solventi bassoforcenti, miscele eutettiche Acetammide/Tiocianato alcalino (1,2). Misure reologiche su dette miscele hanno peraltro evidenziato interessantissimi fenomeni di associazione imputabili alle dimensioni del catione alcalino (3).

Avendo osservato che la reazione limitante la stabilità elettrochimica di tali miscele, in ossidazione coinvolge lo ione tiocianato, abbiamo voluto studiare la possibilità di ottenere depositi fotosensibili onde eventualmente raffrontarne le proprietà con quelli ottenuti in tiocianato fuso (4). Abbiamo scelto, a tale scopo, la miscela eutettica Acetammide/KSCN (25% in mole KSCN; temperatura di fusione = 25°C), ed abbiamo studiato la reazione di ossidazione del solvente su elettrodi di platino, grafite e alluminio in funzione della densità di corrente e della temperatura.

La reazione di ossidazione primaria è:



La formazione di radicali può dare luogo a reazioni secondarie, che coinvolgono lo stesso solvente, con formazione di specie che possono essere a loro volta elettroattive. La prevalenza di alcune reazioni su altre è in stretta relazione con la densità di corrente e con la temperatura del fuso. A densità di corrente superiori a 10 micro-A/sq.cm è possibile osservare sull'elettrodo la formazione di depositi di color giallo-arancio che presentano proprietà fotoelettrochimiche.

Il potenziale dell'elettrodo ricoperto di tale deposito mostra, sotto irraggiamento, uno shift catodico di qualche centinaio di millivolts; al buio ritorna al suo valore primitivo.

Misure cronopotenzimetriche registrate durante l'elettrodeposizione, messe in relazione alle misure di

fotopotenziale, mostrano che le proprietà fotoelettrochimiche dipendono dall'assorbimento all'elettrodo del prodotto intermedio di ossidazione del tiocianato (SCN)3-, dal suo accumulo e dalla sua successiva ossidazione. Al contrario di quanto osservato in tiocianato fuso (4), in tale ambiente non si verifica, successivamente all'ossidazione delle specie (SCN)3-, l'accrescimento del deposito passivante; infatti l'aumento della sovratensione allo elettrodo durante l'elettrolisi galvanostatica, portando al coinvolgimento dell'Acetamide nella reazione di ossidazione, impedisce l'accrescimento della fase polimerica costituita da paratiocianogeno. La specie responsabile del fotoeffetto è, in analogia con quanto osservato in tiocianato fuso, la specie (SCN)3- o meglio ancora il suo prodotto di ossidazione. Detta sostanza, infatti, a causa della presenza dell'anello eteroaromatico può dar luogo ad interazioni con l'atomo di zolfo delle molecole contigue. L'effetto della luce consiste nel promuovere gli elettroni d'interazione a livelli di conducibilità tanto da mettere in luce fotocorrenti e fotopotenziali. Relativamente alle caratteristiche del deposito in funzione della natura dell'elettrodo, i depositi ottenuti su lamina di alluminio presentano fotopotenziali più elevati e più stabili nel tempo.

BIBLIOGRAFIA :  
=====

- 1) F.Castellani, G.Berchiesi, F.Pucciarelli, V.Bartocci - Cryoscopic and volumetric behavior of Acetamide/(Na,K)SCN binary systems, J.Chem.Eng. Data, 26, (1981), 150.
- 2) G.Berchiesi, G.Vitali, P.Passamonti, R.Plowiec Viscoelastic relaxation in the Acetamide/NaSCN eutectic mixture, J.Chem.Soc., - in press.
- 3) G.Berchiesi, F.Castellani, F.Pucciarelli - Ultrasonic relaxation in eutectic mixture Acetamide/KSCN, J.Pure Appl.Ultrason. -submitted for publication.
- 4) F.Pucciarelli, P.Cescon, M.Heyrovsky' - Electrolytic oxidation of molten thiocyanate and the effect of light, J.Electrochem.Soc., 126,(1979), 972.

COMPLESSI SEMPLICI E MISTI FERROCIANURO - METALLI  
ALCALINI ED ALCALINO TERROSI IN SOLUZIONE ACQUOSA.

Alessandro De Robertis<sup>a)</sup>, Carmelo Rignano<sup>b)</sup> e  
Silvio Sammartano<sup>a)</sup>

a) Istituto di Chimica Analitica, Università di Messina  
b) Seminario Matematico, Università di Catania

Lo ione ferrocianuro manifesta in soluzione acquosa caratteristiche basiche; a pH ~ 1 la specie predominante è il ferrocianuro diprotonato (1) ed a pH ancora più basso precipita la specie tetraprotonata; diversi autori hanno riportato dati relativi alle costanti di protonazione (2,3). Forma anche complessi con i metalli alcalini ed alcalino terrosi; il calcolo dei valori delle corrispondenti costanti è stato oggetto di studio da parte di diversi ricercatori ed alcuni di essi riportano anche indicazioni sulla probabile formazione di complessi  $[MM'(Fe(CN)_6)]^{n+m-4}$ , dove  $M^{n+}$  può essere uguale (2-4) o differente da  $M'^{m+}$  (2,3,5). Di solito il calcolo delle relative costanti è stato precluso da incertezze riguardanti i coefficienti di attività delle specie in soluzione.

Nel presente lavoro ci proponiamo di verificare i valori delle costanti di protonazione (tenendo conto delle interazioni con il mezzo ionico) e di valutare quantitativamente la formazione di complessi dello ione ferrocianuro con metalli alcalini ed alcalino terrosi.

A tale scopo sono state effettuate misure potenziometriche usando l'elettrodo a vetro ed un elettrodo selettivo allo ione potassio a 25°C ed 0.05 <I< 1 mol dm<sup>-3</sup>

Oltre alle costanti di formazione è stata determinata la loro dipendenza dalla forza ionica.

- 
- 1) J.Jordan and G.J.Ewing, *Inorg.Chem.*, 1, 587(1962).
  - 2) L.G.Sillen and A.E.Martell, 'Stability Constants', *Chem.Soc.Spec.Publ.*, London, No 17, 1964; No 25, 1971.
  - 3) E.Hogfeldt, 'Stability Constants, Inorg.Compl.', IUPAC Chem. Data Series No 21, Pergamon, Oxford, 1982.
  - 4) S.R.Cohen and R.A.Plane, *J.Phys.Chem.*, 61, 1096(1957).
  - 5) V.P.Shvedov and G.F.Nichugovskii, *Radiokhimiya*, 8, 66(1966).

DIPENDENZA DELLE COSTANTI DI FORMAZIONE DALLA FORZA IONICA. ANALISI DEI DATI DI LETTERATURA RELATIVI ALLA FORMAZIONE DI IDROSSICOMPLESSI E DI COMPLESSI DI METALLI DI TRANSIZIONE CON AMMINOACIDI A 25°C

Pier G. Daniele<sup>a)</sup>, Carmelo Rigano<sup>b)</sup> e Silvio Sammartano<sup>c)</sup>  
a) Istituto di Analisi Chimica Strumentale, Università di Torino; b) Seminario Matematico, Università di Catania; c) Istituto di Chimica Analitica, Università di Messina

Oggi la notevole richiesta di dati termodinamici relativi alle interazioni metallo-legante in soluzione, dovuta al sempre maggiore uso di modelli di sistemi naturali multicomponenti, fa sorgere la necessità di usufruire di opportuni trattamenti che permettano di usare tali dati in condizioni molto diverse di temperatura e forza ionica.

Recenti studi da noi condotti hanno messo in evidenza che la dipendenza dalla forza ionica può essere trattata con buona approssimazione come funzione delle sole cariche messe in gioco nella formazione dei complessi nell'intervallo  $0 \leq I \leq 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , qualora si prendano in considerazione tutte le interazioni comprese quelle del mezzo ionico con cationi e leganti studiati. Tali studi riguardavano la formazione di complessi del protone e di metalli alcalini ed alcalino terrosi con leganti a basso peso molecolare e sistemi ternari a leganti o metalli misti (circa un centinaio di sistemi).

Per confermare i precedenti risultati abbiamo preso in esame alcuni sistemi ampiamente riportati in letteratura:

- a) Protonazione di amminoacidi, ammine ed alcuni anioni inorganici;
- b) Complessi di amminoacidi ed ammine con metalli di transizione;
- c) Idrolisi di ventotto cationi;
- d) Complessi del  $\text{Cl}^-$  con alcuni metalli.

Analizzando simultaneamente tutti i dati di letteratura si è trovata una equazione (a 25°C) del tipo:

$$\log K = \log {}^T K - 0.512 z^x (I^{1/2} / (1 + 1.49 I^{1/2})) + \\ + (0.1 p + 0.22 z^x) I - 0.1 z^x I^{3/2}$$

(dove  ${}^T K$  è la costante a diluizione infinita,  $p$  è il numero di componenti e/o specie reagenti meno il numero di specie prodotte,  $z^x = \Sigma(\text{cariche reagenti})^2 - \Sigma(\text{cariche prodotti})^2$ ) utilizzabile in maniera del tutto generale.

I risultati ottenuti sono in buon accordo con quanto precedentemente ottenuto (1,2).

- 1) P.G.Daniele, C.Rigano and S.Sammartano, *Talanta*, 30, 81(1983).
- 2) *Idem*, *Transition Met. Chem.*, 7, 109(1982).

SEPARAZIONE DI CADMIO-ZINCO-MERCURIO MEDIANTE FORMAZIONE DEI COMPLESSI CON IL DITIZIONE ED IL TIOSOLFATO

L. Campanella\*, E. Cardarelli\*, T. La Noce\*\*, A. Liberatori\*\*, F. Manna\*, P. Santopadre\*

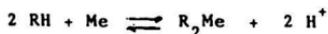
\*Ist. Chim. Analitica e Ist. Chim. Farmaceut. - Univ. Roma  
 \*\*Istituto Ricerca sulle Acque. CNR

La separazione di Hg - Cd - Zn viene comunemente realizzata sulla base delle differenti stabilità differenziali dei complessi di questi metalli con il ditizone e con il cianuro. Tale metodo viene anche applicato all'analisi delle acque. Numerosi laboratori provinciali segnalano l'opportunità di sostituire il cianuro quale reattivo a causa della sua pericolosità.

In questo lavoro si propone pertanto la sostituzione del cianuro con il tiosolfato sulla base dei diversi rapporti fra le costanti di stabilità dei complessi dei tre metalli con il ditizone e con il tiosolfato e della differente influenza esercitata dal pH sulla stabilità condizionale di tali complessi in relazione ai differenti valori delle costanti di dissociazione acida ( $pK_1 = 1.6$  per l'acido tiosolforico;  $pK_1 = 4.4$  per il ditizone) dei due legandi.

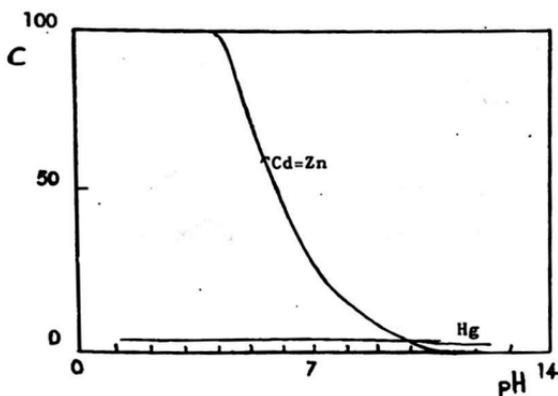
Mentre a pH 11 in presenza di tiosolfato i complessi del ditizone si formano per tutti e tre i metalli, operando a pH acido di tali complessi possono formarsi

soltanto quelli dotati di particolare stabilità. Così a pH=4 soltanto il ditizonato di Hg ( $p = 40$ ) è stabile mentre per gli altri due metalli la reazione



di complessazione con il ditizone viene limitata. Al contrario la maggiore acidità dell'acido tiosolfurico rispetto al ditizone non preclude a tale valore di pH la formazione dei complessi tiosolfato-Zn e tiosolfato-Cd. Pertanto estraendo la soluzione acquosa dei tre metalli contenenti tiosolfato tra pH=1 e pH=4 con una soluzione cloroformica di ditizone, in fase organica passa il complesso del ditizone con il mercurio (e ciò consente di rendere più selettiva questa reazione nei confronti di interferenti come il rame) e in fase acquosa restano i complessi dello zinco e del cadmio con il tiosolfato. Il primo può essere dosato spettrofotometricamente a  $\lambda = 490\text{nm}$ . Gli altri due complessi, la cui presenza è evidenziata dal fatto che il comportamento polarografico differenziale ad impulsi e la voltammetria di stripping eseguita sulla soluzione acquosa dopo estrazione con soluzione cloroformica di ditizone non mostra la presenza dei picchi degli ioni liberi, possono essere determinati come segue: quello con il

cadmio acidificando la soluzione con acido perclorico fino ad  $H^+ = 3M$  e determinandolo mediante il suo picco di riduzione che si produce a  $E = -0.54V$  vs.  $E_{CS}$  e quello con lo zinco invece a causa della vicinanza del potenziale di riduzione dello ione di questo metallo con gli ioni dell'elettrolita di supporto (scarica dell'idrogeno), richiede l'attacco acido a caldo con miscela  $HClO_4 - HNO_3$  ed il successivo aggiustamento del pH intorno alla neutralità, dove lo zinco si riduce a zinco metallico (in  $KCl$   $1M$  in presenza di rosso metile allo  $0.0003\%$ ) a  $E = -1.00$  vs.  $E_{CS}$ .



C - % concentrazione in soluzione acquosa dei metalli in presenza di tiosolfato e dopo estrazione con soluzione cloroformica di ditizone.

STUDIO MEDIANTE HPLC DELL'ISOMERIZZAZIONE TERMICA E/Z DI LEGANTI AROILIDRAZONICI

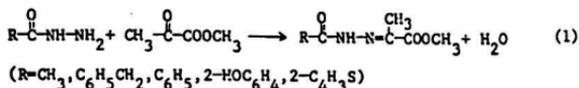
Gerardo Palla

Istituto di Chimica Organica dell'Universita', Via M.D'Azeglio 85,  
43100 Parma

Alessandro Mangia e Giovanni Predieri

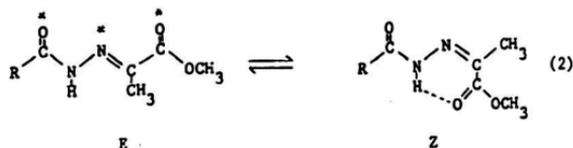
Istituto di Chimica Generale dell'Universita', Via M.D'Azeglio 85,  
43100 Parma

Gli acil- ed aroilidrazoni, ottenuti per condensazione delle rispettive idrazidi con piruvato di metile, secondo la reazione



presentano interessanti caratteristiche come complessanti di ioni metallici (1) adatti all'estrazione di metalli da fasi acquose a fasi a bassa polarita' (2).

Questi idrazoni si presentano preferenzialmente allo stato solido nella configurazione meno impedita E, mentre in soluzione ha luogo, con relativa lentezza, l'equilibratura E/Z, fenomeno fortemente accelerato dalla luce(3).



Solamente nella configurazione E, il legante e' in grado di comportarsi da chelante tridentato, coordinandosi al metallo attraverso gli atomi asteriscati, formando cosi' complessi ad elevata stabilita'. Pertanto, allo scopo di definire l'influenza dei diversi parametri (natura del solvente, del gruppo R, temperatura) sul rapporto delle due forme all'equilibrio e sulla velocita' di trasformazione, e' stato effettuato uno studio sull'isomerizzazione di questi leganti mediante HPLC. Infatti la

relativa lentezza della trasformazione ha consentito la separazione dei due isomeri per via cromatografica: sono state utilizzate, a questo scopo, colonne a fase inversa Hibar RP-18 ed RP-8, fasi mobili metanolo-acqua e rivelazione spettrofotometrica a  $\lambda = 254$  nm.

Le prove di isomerizzazione sono state condotte al buio, sciogliendo l'isomero E in diversi solventi organici (dimetilsolfossido, metanolo, cloroformio).

Il fenomeno è stato studiato in particolare per la serie di idrazoni di natura aromatica ( $R=C_6H_5$ , 2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-CH<sub>3</sub>S), i quali, deprotonandosi sull'azoto amidico, formano più facilmente complessi metallici neutri a sfera di coordinazione saturata. Le cinetiche di isomerizzazione sono state seguite a 20, 30 e 40°C ed, in taluni casi, anche a temperature superiori, su campioni perfettamente opacizzati.

Le costanti di velocità, calcolate considerando la reazione (2) come reversibile e monomolecolare, non variano apprezzabilmente al variare del solvente, mentre subiscono rilevanti variazioni al variare del gruppo R (fattori di 10 nell'ambito degli aromatici e fattori ancora più elevati tra idrazoni aromatici ed alifatici, questi ultimi essendo praticamente inerti al di sotto dei 50°C).

Al contrario i rapporti E/Z all'equilibrio sono molto influenzati dal solvente: per gli aromatici, in dimetilsolfossido (solvente aprotico, polare), prevale la forma E, "aperta", che meglio consente la formazione di legami di idrogeno intermolecolari, mentre in cloroformio prevale la forma Z, che presenta un forte legame d'idrogeno intramolecolare; in metanolo si ha una situazione intermedia, per cui nessuna delle due forme prevale nettamente sull'altra. Nel caso degli idrazoni alifatici in DMSO e MeOH prevale la forma E mentre in CHCl<sub>3</sub> il rapporto fra le due forme è approssimativamente unitario.

- 1) A.Mangia, P.L.Messori, C.Pelizzi e G.Predieri, Inorg.Chim.Acta, **68**, 137 (1983)
- 2) A.Mangia, C.Pelizzi e G.Predieri, Atti del IV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica, Urbino (1982), pg. 15
- 3) R.Pichon, J.Lesaint e P.Courtot, Tetrahedron, **37**, 1515 (1981)

Formazione di complessi misti tra Ag(I) e Tiosolfato, ioduro e tiourea come leganti.-

D. De Marco, A. Bellomo, A. Casale e G. Mauceri.-

Istituto di Chimica Analitica, Università di Messina.-

Questa comunicazione si riferisce alla formazione di complessi mononucleari dell'Ag(I) nel sistema  $Ag(I)-S_2O_3^{--}-I^- - SC(NH_2)_2$  in acqua. Lo studio è stato condotto alla temperatura di 5°C e con  $\mu = 1$  per  $KNO_3$ , misurando mediante un elettrodo di Ag la concentrazione di  $Ag_{lib}$  in soluzioni in cui la concentrazione totale delle varie specie era contenuta nei seguenti intervalli:

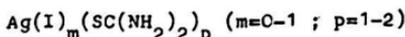
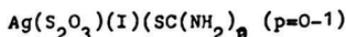
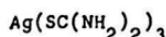
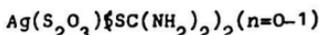
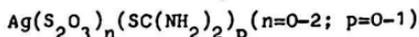
$$5 \times 10^{-4} M \leq /S_2O_3^{--}/ \leq 1,8 \times 10^{-1} M$$

$$0 M \leq /SC(NH_2)_2/ \leq 0,1 M$$

$$2 \times 10^{-4} M \leq /I^-/ \leq 2,18 \times 10^{-1} M$$

$$2 \times 10^{-6} M \leq /Ag(I)/ \leq 10^{-4} M$$

L'identificazione di complessi è stata ricavata dalla dipendenza funzionale delle costanti condizionali dei complessi Ag-tiosolfato dalla concentrazione degli altri leganti. Per l'analisi dei dati sperimentali si è fatto uso di nostri programmi di calcolo che hanno portato alla identificazione dei seguenti complessi:



Dalle costanti di formazione sono ricavati i diagrammi binari e ternari di esistenza dei suddetti complessi. Risulta che i complessi misti a due e tre leganti hanno vaste aree di prevalenza quando la concentrazione dei leganti è maggiore di  $10^{-2} M$ .

Formazione di complessi misti tra Ag(I) e solfocianuro, tioacetamide e tiourea come leganti.-

D. De Marco, B. Pellomo, A. Casale e G. Mauceri.-

Istituto di Chimica Analitica Università di Messina.-

Questo studio fa parte di una ricerca sistematica sulla termodinamica delle interazioni tra lo ione Ag diversamente coordinato e leganti di varia natura. Esso si riferisce alla formazione di complessi mononucleari in soluzione acquosa a 5°C e  $\mu = 1$  per  $\text{KNO}_3$ . L'intervallo di concentrazione è dato dal seguente diagramma:

$$\begin{aligned} 0 & \text{ M} \leq / \text{SCN}^- / \leq 2 \times 10^{-2} \text{ M} \\ 0 & \text{ M} \leq / \text{SC}(\text{NH}_2)_2 / \leq 2 \times 10^{-2} \text{ M} \\ 0 & \text{ M} \leq / \text{SC}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) / \leq 2 \times 10^{-2} \text{ M} \\ 2 \times 10^{-6} \text{ M} & \leq / \text{Ag}_{\text{tot}} / \leq 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

È stata riscontrata la presenza di soli monocoordinati rispetto alla tioacetamide ed al tiocianato; mentre è presente un tricoordinato con la tiourea. È evidente inoltre la presenza di complessi misti con tiocianato e tioacetamide, tiourea e tioacetamide e tiourea e tiocianato e di un complesso ternario. Secondo i dati di energia libera le proprietà complessanti dei tre leganti rispetto allo ione argento sono in prima approssimazione uguali nonostante le interazioni degli ioni di segno opposto nel complesso argento-tiocianato.-

Formazione di complessi misti tra Ag(I), tiosolfato, tiocianato ed ammoniaca.-

D. De Marco, A. Bellomo, F. Licastro e A. Casale.-

Istituto di Chimica Analitica università di Messina.-

Sono mostrati i risultati di una ricerca preliminare sulla formazione di complessi misti ternari nel suddetto sistema. Lo studio è stato condotto a 25°C e  $\mu=1$  per  $\text{KNO}_3$  per via potenziometrica con metodologie sperimentali e tecniche di elaborazione di dati già utilizzati in precedenti lavori. I dati ottenuti sono consistenti con la formazione di due complessi semplici  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n$  ( $n=1-2$ ),  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_m$  ( $m=1-2$ ) ed un complesso  $\text{AgSCN}$ . Inoltre sono stati identificati complessi misti a due leganti di- e tricoordinati e di un complesso tricoordinato a tre leganti.

Secondo i dati di  $\Delta G$  parziale si trova il seguente ordine di affinità verso lo ione argento:  $\text{S}_2\text{O}_3^{--} > \text{SCN}^- \sim \text{NH}_3$ .

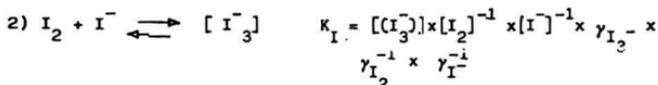
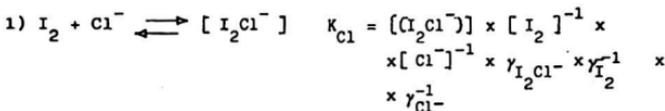
Rispetto al substrato  $\text{Ag-NH}_3$  i tre leganti mostrano all'incirca la stessa affinità (circa 4,5 Kcal/mole) mentre nei confronti degli altri substrati complessi tiosolfato e tiocianato hanno un'affinità nettamente superiore a quella dell'ammoniaca?-

INTERAZIONI TRA IODIO, IODURI E CLORURI, IN SOLUZIONI A ELEVATA  
CONCENTRAZIONE.

Maria PESAVENTO e Antonella PROFUMO

Dipartimento di Chimica Generale, Università.  
Viale Taramelli 12 - 27100 Pavia

Sono state studiate, in mezzi ionici a elevata concentrazione, le  
seguenti reazioni di complessazione dello iodio con ioni alogenuri  
o



Nel caso del cloro-complesso l'impiego di alte concentrazioni di ioni cloruro è richiesto dal fatto che la sua costante di formazione è piuttosto bassa. Questo fa sì che non sia possibile operare in condizioni di mezzo ionico costante, e che pertanto i coefficienti di attività tanto delle specie ioniche che molecolari neutre varino al variare del mezzo ionico.

L'attività della specie neutra (iodio) è stata mantenuta costante operando in condizioni di soluzione satura, mentre quella delle specie ioniche è stata valutata per mezzo della teoria dell'interazione specifica.

Si è operato nel modo seguente: soluzioni aventi la composizione desiderata (1-5 M HCl, 1-5 M LiCl, 5 M (Li, H)Cl, 5 M H(Cl, Cl<sub>2</sub>) ) e contenenti NaI a concentrazioni da 1 a 4 mM, sono state saturate con iodio solido in agitatore rotante ed in ambiente termostato (25°C). Sono state quindi analizzate per via potenziometrica con soluzioni standard di KIO<sub>3</sub> in ambiente di HCl 6 M, ottenendo contemporaneamente la concentrazione totale di ioduro (C<sub>I<sub>2</sub></sub>) e quella di iodio (C<sub>I<sub>2</sub></sub>). Con questo metodo i risultati finali sono esenti da alcu

ni errori che potevano essere non trascurabili in precedenti indagini sugli equilibri 1) e 2). Ad esempio, il fatto che l'ossigeno atmosferico possa ossidare  $I^-$  a  $I_2$  o addirittura a  $ICl_2^-$  in ambiente di HCl conc. non ha importanza nella presente indagine, in quanto le concentrazioni finali, tanto dello ioduro che dello iodio, vengono determinate, mentre  $ICl_2^-$ , che avrebbe potuto reagire con il tiosolfato, non viene invece titolato da  $KIO_3$ .

Anche la reazione di dismutazione dello iodio  $[I_2Cl^-] + Cl^- \rightleftharpoons [ICl_2^-] + I^-$ , che potrebbe influire sulla solubilità dello iodio stesso (anche tramite formazione di tri-ioduro), viene completamente soppressa per mezzo dell'aggiunta di ioduro.

Viene quindi analizzato l'andamento della funzione  $C_{I_2}$  vs  $C_{I^-}$  nei diversi mezzi ionici considerati.

Si trova che tanto  $K_I \times \gamma_{I^-} \times \gamma_{I_3}^{-1} = K_I^*$  quanto  $K_{Cl} \times \gamma_{Cl^-} \times \gamma_{I_2Cl^-}^{-1} = K_{Cl}^*$  risultano costanti al variare del mezzo ionico da 5 M HCl a 5 M  $HClO_4$ , da 1 M a 5 M HCl, da 1 M a 5 M LiCl. Il loro valore varia invece fortemente al variare della natura del catione (ad esempio, nel passare da HCl a LiCl). I valori ottenuti sono i seguenti

$$\begin{array}{ll} K_{SP} K_I^* = 0.98 \pm 0.05 & \text{in } H^+ \\ & 0.17 \pm 0.04 \quad \text{in } Li^+ \\ K_{SP} K_{Cl}^* = 2.19 \times 10^{-3} & \text{in } H^+ \\ & 6.26 \times 10^{-4} \quad \text{in } Li^+ \end{array}$$

che possono essere considerati come costanti condizionali valide nell'intervallo di concentrazione 1-5 M. Semplici relazioni lineari permettono di calcolare le costanti condizionali, sempre nello stesso intervallo di concentrazioni, anche in mezzi ionici misti ( $H^+$ ,  $Li^+$ ).

I valori ottenuti sono confrontati con quelli precedentemente proposti da altri autori, e le differenze vengono discusse alla luce della teoria dell'interazione specifica.

CHIMICA IN SOLUZIONE ACQUOSA DEL TECNEZIO-99M E DEL  
TECNEZIO-99, E SUA IMPORTANZA NELLO STUDIO DEL COM-  
PORTAMENTO BIOLOGICO DEL TECNEZIO-99M

S.K. Shukla<sup>a)</sup>, C. Cipriani<sup>b)</sup> e G.B. Manni<sup>b)</sup>

a) Istituto di Cromatografia, C.N.R., Casella Postale  
10, 00016 Monterotondo Stazione (Roma)

b) Servizio di Medicina Nucleare, Ospedale S. Eugenio,  
P.le Umanesimo, 00100 Roma

Il tecnezio fu scoperto nel 1937 da Perrier e Segrè nella Reale Università di Palermo. Oggi di esso sono noti 27 radionuclidi, di cui 21 radioisotopi e sei radioisomeri. Tra questi la coppia isomerica, Tc-99m - Tc-99, è la più importante. Il primo, con tempo di dimezzamento di sole 6 ore ed una emissione monocromatica gamma di 140 keV è ideale per la rivelazione scintigrafica. Tali proprietà fisiche, unitamente alla sua ricca chimica con stati di ossidazione da 1- a 7+, hanno fatto del tecnezio-99m il radionuclide più usato per la diagnostica morfo-funzionale. Il tecnezio-99 è un beta emittente puro di 292 keV con un tempo di dimezzamento di  $2,12 \cdot 10^5$  anni e trova applicazione: 1) come anticorrosivo, 2) come sorgente standard di beta, 3) come sovraconduttore, 4) come catalizzatore in chimica organica, e 5) come un elemento nella preparazione delle termocoppie per i reattori nucleari.

La chimica del tecnezio conosciuta oggi è quella del tecnezio-99 che si trova in grande quantità. Sfortunata-

mente questa chimica, studiata alle concentrazioni dell'ordine delle millimoli, non può essere estesa a quella dei radiofarmaci del Tc-99m le cui concentrazioni raggiungono appena l'ordine delle nanomoli. Noi abbiamo dimostrato che i due radionuclidi allo stesso stato chimico hanno un comportamento cromatografico ed elettroforetico identico. Così abbiamo utilizzato queste due tecniche per la identificazione della forma chimica dei radiofarmaci e per lo studio della chimica comparativa dei due radionuclidi del tecnezio. I nostri studi hanno portato ai seguenti risultati:

1. Il pertecnetato-99m ed il pertecnetato-99 hanno una differente stabilità in soluzione acquosa. Il primo è facilmente ridotto da HCl o da HBr mentre il pertecnetato-99 è ridotto molto lentamente nelle identiche condizioni.
2. Il tecnezio-99(V) in soluzione può essere conservato per quasi una settimana. Il tecnezio-99m(V) per contro compare solo fuggevolmente nell'acido cloridrico ed ancora meno nell'acido bromidrico.
3. Il pertecnetato-99m, utilizzato sia come radiofarmaco (scintigrafia della tiroide, del cervello, o delle ghiandole salivari) sia come sorgente per la preparazione di altri radiofarmaci del Tc-99m, è facilmente complessato dall'alluminio presente nell'eluato del generatore e ciò determina una alterazione dei risultati diagnostici sia in vitro che in vivo.

Descriviamo infine i risultati analitici e diagnostici con il pertecnetato-99m cromatograficamente puro ed impuro.

SULLA CONVERSIONE DEL VANADIO(V) DA CONCENTRATI ACQUOSI IN COMPOSTI DI INTERESSE MERCEOLOGICO.

S.Di Pasquale (\*), P.Primerano (\*\*), F.Corigliano (\*\*)

(\*) Istituto di Chimica Analitica, (\*\*) Istituto di Chimica Industriale, Università di MESSINA

Al termine dei trattamenti di estrazione dalle materie prime e di separazione dagli elementi coestratti, il vanadio viene a trovarsi di solito in concentrati acquosi dai quali deve essere convertito in composti di interesse merceologico.

Gli impieghi industriali più diffusi del vanadio richiedono la disponibilità di questo metallo in forma di pentossido puro o in altra forma, ad esempio di vanadato di ammonio, che sia agevolmente riconducibile a pentossido.

Sulla base di questa esigenza, i concentrati acquosi di vanadio vengono prima ossidati, se necessario, per portare l'elemento nello stato di ossidazione 5+ e quindi viene effettuata la precipitazione, generalmente secondo due modalità:

- a) nell'intervallo di pH 8-9 in presenza di ioni ammonio sfruttando la relativa insolubilità del metavanadato di ammonio,
- b) a pH  $2.0 \pm 0.3$  sfruttando uno stretto intervallo di condizioni in cui la specie prevalente è appunto il pentossido di vanadio.

La precipitazione secondo la prima modalità, da più tempo praticata con ottimi risultati in termini di resa e di purezza del prodotto, dà origine a seri problemi per la sua lentezza, almeno 12 ore di tempo essendo necessarie per la completa separazione del metavanadato di ammonio dalla soluzione. La scarsa velocità di questa precipitazione rappresenta un collo di bottiglia nel sistema di produzione, riducendo seriamente i vantaggi economici e limitando la flessibilità dell'intero processo.

La seconda modalità di precipitazione (b), già molto utilizzata per l'abbattimento dai lisciviati non raffinati del vanadio sotto forma di un precipitato non puro noto come "red cake", trova utili applicazioni anche quando si vuole ottenere ossido puro da soluzioni di vanadio esenti dai più comuni cationi polivalenti coestratti, quali ferro, nichel, fosforo, molibdeno, uranio, etc. Numerosi riferimenti sono riportati in letteratura, secondo i quali a pH  $2.0 \pm 0.3$  ed a temperature da 60 a 100°C, è possibile precipitare in tempi ragionevoli un pentossido di vanadio idrato, che, essiccato sopra 200°C, dà pentossido di notevole purezza con rese  $\geq 95\%$ .

Avendo provato a riprodurre le medesime condizioni riportate in letteratura su concentrati acquosi da noi preparati, non sempre siamo stati in grado di ottenere analoghi risultati. Questi parvero

esser dipendenti da molte altre variabili, quali la natura acida o alcalina del concentrato e la natura e la quantità della base o dell'acido impiegato per portarlo a pH 2-0.3, la concentrazione del vanadio, la presenza e la concentrazione di ioni sodio e potassio, il tipo di lavaggio del precipitato. Inoltre, quelle volte che si otteneva un precipitato puro, la sua natura era visibilmente diversa da quella del pentossido idrato colloidale e soggetto a coprecipitazione.

Si è deciso pertanto di caratterizzare bene il composto che per riscaldamento sopra 200°C dà luogo a pentossido di vanadio puro e di studiare le condizioni per precipitarlo riproducibilmente con buone rese ed in forma pura. Un mezzo di indagine molto appropriato per la caratterizzazione, a parte l'analisi elementare, è noto essere la spettroscopia IR. Il composto utile, essiccato sotto P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ha mostrato i seguenti dati analitici: N 4.7%, V 51.1%, bande IR caratteristiche: 3200(m,l), 1410(m), 1010(m), 970(f), 730(f,l)cm<sup>-1</sup>. Tali dati, nonché lo spettro delle polveri ai raggi X, coincidevano con quelli riportati per il ben noto trivanadato di ammonio: NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Gli ioni K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> e Tl<sup>+</sup> danno composti isostrutturali, e la presenza di ioni potassio risultò infatti dannosa ai fini della purezza del pentossido. Non così lo ione sodio, di cui era tollerabile una notevole concentrazione in soluzione senza alcuna interferenza, a condizione che la concentrazione dello ione ammonio fosse ≥ 1.5 M e che la temperatura di precipitazione fosse mantenuta tra 70 e 100°C per almeno 15-20 minuti. Tra gli anioni, né il solfato né il cloruro né il nitrato diedero alcuna interferenza. L'intervallo utile di pH risultò tra 1.7 e 2.7 ed era necessario aver cura che non venisse oltrepassato nel corso della precipitazione.

Osservando tutte le condizioni su espone per la precipitazione, operando il lavaggio del precipitato con una soluzione di acido solforico o cloridrico 10<sup>-2</sup>N e decomponendo il precipitato a 200°C o più, fu possibile ottenere riproducibilmente pentossido di vanadio di purezza migliore del 99%, con una resa del 98% o più, da soluzioni acquose di vanadio ≥ 0.02 M.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) US patent 4,061,712 Dec.6,1977; US patent 3,206,276 Sept.14,1965.
- 2) W.Whigham, Chem.Eng., 72,64(1965).
- 3) L.D.Frederickson Jr., D.M.Hausen, Anal.Chem., 35,818(1963).
- 4) A.D.Kelmers, J.Inorg.Nucl.Chem., 17,168 e 21,45(1961).

DETERMINAZIONE DI FENOLI COME DERIVATI DELLA 4-AAP MEDIANTE  
HPLC. IMPIEGO DI AgCl COME AGENTE OSSIDANTE.

G.Bio, F.Dondi e C.Bighi

Chimica Analitica, Università di Ferrara.

E' noto come sia possibile mettere a punto metodi analitici specifici per classi di composti, accoppiando metodi di derivatizzazione selettivi per gruppo funzionale con la tecnica HPLC.

Recentemente è stato messo a punto un metodo di determinazione di fenoli monoidrici basato sulla ben nota reazione di Emerson con 4-AAP (1), successiva separazione cromatografica e rivelazione nel visibile (460-500 nm) (2). Nella applicazione del metodo, il più diffuso rivelatore UV (254 nm) non può essere impiegato in alternativa al visibile a causa della presenza di prodotti di reazione collaterali dovuti alla ossidazione della 4-AAP da parte dell'agente ossidante  $K_3Fe(CN)_6$  (2).

In questo studio si sono analizzati i possibili vantaggi derivanti dall'impiego di AgCl come ossidante in alternativa al  $K_3Fe(CN)_6$ . Si è infatti osservato che la rivelazione UV è possibile a differenza di quanto rilevato impiegando  $K_3Fe(CN)_6$ . E' stata analizzata l'influenza di molte variabili sperimentali sulla resa di reazione (pH, tipo e concentrazione di tampone, tempo di reazione, temperatura e concentrazione dei reattivi) e determinate le condizioni di

resa ottimale relativamente alla determinazione di fenolo. Alle medesime condizioni di reazione sono poi state calcolate le sensibilità di risposta di altri fenoli monoidrici.

Anche se le sensibilità globali impiegando la rivelazione a 254 nm e l'agente ossidante AgCl, sono più basse sia a causa della minor assorbanza che delle più basse rese di reazione, ciò non costituisce un impedimento nella determinazione di fenoli in concentrazione dell'ordine dei ppm. Si è infine osservata una sensibile diversità di risposta da parte di alcuni fenoli para cloro sostituiti e corrispondenti non para sostituiti impiegando i due diversi agenti ossidanti. Poiché questi composti danno lo stesso prodotto di reazione (2), l'impiego comparato dei due ossidanti può consentire la rilevazione di composti para cloro sostituiti in presenza dei corrispondenti non para sostituiti. Ciò pertanto aumenta ulteriormente la selettività del metodo di determinazione di fenoli monoidrici come derivati della 4-AAP.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) E. Emerson, J. Org. Chem., 8(1943)417.
- 2) G. Blo, F. Dondi, A. Betti e C. Bigli, J. Chromatogr., 252(1983)69.

NUOVE APPLICAZIONI NELLA DETERMINAZIONE DI SALI SODICI E POTASSICI DEGLI ANTIBIOTICI MEDIANTE TERMOANALISI

M. Tomassetti, L. Campanella, G. D'Ascenzo, L. Sorrentino, Istituto Chimica Analitica Università Roma

In due recenti lavori (<sup>1-2</sup>) abbiamo evidenziato la possibilità di utilizzare l'analisi termogravimetrica al fine di effettuare la determinazione dei sali sodici di alcuni antibiotici. Nel caso delle cefalosporine sodiche ciò è reso possibile poichè la loro decomposizione termica in corrente di ossigeno fornisce, intorno ai 650°C un residuo quantitativo, definito e termicamente stabile di solfato sodico (<sup>1</sup>). Nel caso delle penicilline sodiche non sempre il residuo di solfato sodico ottenuto è quantitativo. Aggiungendo solfato ammonico a questi antibiotici si ottiene nuovamente, dalla decomposizione termica, un residuo quantitativo di solfato sodico. Ciò rende effettiva, anche per i sali sodici delle penicilline, la possibilità di poter realizzare un controllo di purezza assai rapido, per via indiretta, tramite la determinazione della percentuale di sodio presente nel prodotto (<sup>2</sup>). Proseguendo su questa linea di ricerca è stato possibile effettuare alcune nuove applicazioni di questa tecnica e puntualizzarne meglio alcuni aspetti. Innanzitutto il procedimento è stato esteso anche a penicilline e cefalosporine potassiche ed a specialità farmaceutiche che le contengono. Ci si è dovuti accontentare di effettua-

are l'indagine sperimentale su un numero piuttosto limitato di questi antibiotici, essendo scarsamente reperibili in commercio. I risultati sperimentali hanno chiaramente evidenziato che anche in questo caso dalla decomposizione termica si ottiene un residuo finale di solfato potassico che permette un accurato controllo di purezza. E' stato approfondito un problema emerso in precedenza per qualcuno di questi antibiotici, ad esempio per la cefuroxima sodica: che, se riscaldata in corrente di ossigeno, subisce una transizione troppo rapida, in seguito alla quale il residuo di solfato ottenuto non è quantitativo; ciò può essere in alcuni casi evitato effettuando il riscaldamento in aria statica. Una ricerca più estesa su alcuni antibiotici, la cui decomposizione termica avviene come descritto, ha mostrato che anche in questo caso l'aggiunta di solfato ammonico permette di superare questo inconveniente di avere ancora residui quantitativi. Infine si è sperimentata la possibilità di aggiungere all'antibiotico persolfato ammonico, anziché solfato ammonico. I risultati trovati, con un buon numero di cefalosporine e penicilline sodiche o potassiche, mostrano che si ottiene anche in questo caso un residuo perfettamente quantitativo di solfato sodico o potassico. Un vantaggio è costituito dalla temperatura di fusione del persolfato ammonico, notevolmente inferiore rispetto a quella del solfato.

- 1) U. Biader, M. Tomassetti, R. Curini; Therm. Acta, 56, 125, 82.
- 2) M. Tomassetti, G. D'Ascenzo, et al; Therm. Acta, 60; 1, 1983.

## Determinazione voltammetrica degli acidi colici

T.Ferri - L.Campanella - G.De Angelis, Istituto  
Chimica Analitica, Università, Roma

In questi ultimi anni la richiesta di determinazioni quantitative degli acidi colici ha mostrato evidenti segni di incremento. In particolare l'introduzione di farmaci a base di acidi cheno- e ursodesossicolico, capaci di solubilizzare i calcoli di colesterolo, ha contribuito a tale incremento; infatti la sempre maggiore diffusione delle specialità farmaceutiche a base di acidi colici determina una frequente richiesta di analisi per il controllo dei farmaci stessi. L'analisi di questi acidi può essere eseguita per via cromatografica e per via spettrofotometrica, ma entrambi i metodi presentano alcuni inconvenienti (laboriosi pretrattamenti, reattivi tossici). Il metodo enzimatico ed un recente metodo calorimetrico sono senz'altro i più affidabili, ma il primo è assai costoso ed il secondo richiede apparecchiature non molto comuni.

In questa comunicazione, sulla scia di un rilancio delle tecniche elettroanalitiche alla determinazione dei composti di interesse biologico e clinico e nella prospettiva di mettere a punto un metodo voltammetrico per la determinazione degli acidi colici, vengono presentati i risultati di uno studio sul comportamento polarografico dell'acido colico, sul quale la letteratura è assolutamente priva di informazioni, a parte un paio di lavori pubblicati su riviste giapponesi. Sono state impiegate in tale studio tre differenti tecniche, la polarografia differenziale ad impulsi, la voltammetria ciclica, la voltammetria pulsata di stripping, operando in soluzione di tampone ammonico 1 M. Le tecniche di impulso si rivelano le più idonee: è così possibile mettere in evidenza un picco assai ben formato, caratterizzato da elevata sensibilità e, nel caso della

voltammetria di stripping, da una certa asimmetria. L'altezza del picco è proporzionale alla concentrazione dell'acido colico nell'intervallo  $10^{-6}$  -  $2 \cdot 10^{-5}$  M; il suo potenziale è compreso fra -1,1 e -1,3 V vs SCE ed il suo valore varia con le condizioni sperimentali. In tale picco è presente una componente di adsorbimento della corrente che, in particolari condizioni, è quella prevalente; infatti il picco si abbassa fino a scomparire in presenza di sostanze facilmente adsorbibili e, d'altra parte, al crescere della concentrazione la sua altezza aumenta fino ad un valore di saturazione, mentre la corrente cresce continuamente con l'incremento della superficie elettrodica. La presenza dell'EDTA come agente mascherante previene l'interferenza degli ioni metallici. Nella voltammetria di stripping è possibile operare senza arricchimento, il che è un notevole vantaggio rispetto ai possibili effetti di interferenze metalliche. La voltammetria ciclica evidenzia un picco anodico ed uno catodico ed ha maggiore interesse per la definizione e caratterizzazione del processo elettrodico, attraverso lo studio delle sue caratteristiche elettrochimiche ( $E_a, E_c$ ) e dell'influenza della variazione dei parametri sperimentali (come la velocità di scansione del potenziale) che per le applicazioni analitiche, tenuto conto del fatto che richiede valori di concentrazione superiori a quelli corrispondenti al regime di saturazione e per i quali quindi manca la proporzionalità fra corrente di picco e concentrazione.

SEPARAZIONE DI ISOCIANATI ARLICI E DEI LORO OLIGOMERI CICLICI  
MEDIANTE HPLC

Tiziano Boselli, Alessandro Mangia, Corrado Pelizzi e Giovanni Predieri

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Universita', Via M. D'Azeglio 85, 43100 Parma

La rapida espansione dell'impiego commerciale di isocianati organici per la produzione di resine poliuretatiche ha suscitato l'urgente richiesta di tecniche semplici, sensibili e rapide per la determinazione di queste sostanze e dei loro derivati, sia nelle materie prime e nei manufatti, sia negli ambienti di lavoro. In particolare risulta di notevole importanza per le caratteristiche del prodotto finito, valutare il contenuto in prodotti di autoaddizione (dimeri e trimeri ciclici) o di idrolisi, nell'isocianato di partenza; infatti nel caso dei trimeri (isocianurati), l'introduzione controllata di isole cicliche nella struttura del poliuretano, migliora le sue caratteristiche di anti-infiammabilita' e di resistenza termica.

Per la determinazione degli isocianati monomeri sono stati proposti diversi metodi cromatografici e spettrometrici (1,3), mentre e' tutt'ora aperto il problema della determinazione degli oligomeri ciclici e dei prodotti di idrolisi.

Nel presente lavoro, che nasce dalla necessita' di disporre di un metodo che consenta di studiare il meccanismo di azione di un nuovo catalizzatore di ciclotrimerizzazione (4), viene riportata la separazione e la determinazione di alcuni monoisocianati arilici  $RC_6H_4NCO$  ( $R=H$ ,  $p-CH_3$ ,  $p-Cl$ ) e dei loro derivati dimeri, trimeri ed uree. Le separazioni sono state ottenute impiegando silice come fase stazionaria e miscele di esano e THF come fase mobile e rivelazione spettrofotometrica ( $\lambda = 275$  nm). La separazione contemporanea del monomero e degli oligomeri ciclici e' stata ottenuta utilizzando un gradiente di eluizione dal 5 al 30% di THF in  $n$ -esano. La determinazione contemporanea ad intervalli di tempo del monomero residuo e del trimero formatosi, ha permesso di seguire la cinetica della reazione di ciclotrimerizzazione.

- 1) D.J.David e H.B.Staley, "Analytical Chemistry of the Polyurethanes", Wiley, N.Y. (1969)

- 2) M.R.Platten, Org.Magn.Res., 7, 306 (1975)
- 3) W.Goldberg e H.Ellwood, J.Chromatogr., 212, 93 (1981)
- 4) E.Martelli, C.Pelizzi e G.Predieri, Atti del III International Symposium of Homogeneous Catalysis, Milano (1982), pg. 141

PRECONCENTRAZIONE DI IONI METALLICI IN TRACCE MEDIANTE  
 ADSORBIMENTO COME COMPLESSI CON PAN SU SILICE RP-18.

G. GIRAUDI, C. PARI ed E. MENTASTI

Istituto di Chimica Analitica - Torino

E' stata messa a punto una tecnica di preconcentrazione di ioni metallici in tracce da soluzioni acquose mediante adsorbimento di chelati metallici neutri su silice RP-18.

Alla soluzione acquosa contenente gli ioni metallici si aggiunge una soluzione ammoniacale dell'indicatore metallocromico 1-(2-piridilazo)-2-naftolo (PAN) in eccesso e successivamente si aggiusta il pH della soluzione con tampone ammoniacale. La soluzione si fa passare quindi attraverso una colonnina contenente circa 0.5 g di silice RP-18.

La resa nell'estrazione degli ioni metallici è stata determinata misurando spettrofotometricamente la concentrazione degli ioni metallici nella soluzione acquosa dopo il passaggio attraverso la colonnina, dopo aver concentrato la soluzione ad un volume piccolo noto. Per la determinazione spettrofotometrica è stato usato lo stesso indicatore PAN, sfruttando l'elevata assorbività molare dei complessi ( $>10^4$ ).

Sono stati presi in considerazione gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e per tutti la resa nell'estrazione con silice RP-18 è quantitativa a pH circa 9; in particolare si ottiene una resa elevata per lo ione  $\text{Hg}^{2+}$  che con altre tecniche spesso dà risultati insoddisfacenti. La tabella riporta le rese ottenute per gli ioni esaminati, sulle soluzioni tamponate al valore di pH indicato.

E' stato studiato anche l'effetto di anioni inorganici e di alcune sostanze organiche, che possono essere presenti nelle acque naturali o di scarico, sul recupero degli ioni metallici sulla silice RP-18.

Il recupero resta quantitativo anche in presenza di cloruri e fosfati fino alla più alta concentrazione esaminata (circa 10 g/l).

A pH circa 10, l'NTA non influisce sul recupero fino a concentrazioni di circa 0.2 g/l, tranne che per il  $\text{Mn}^{2+}$ , per il quale il recupero è quantitativo per concentrazioni di NTA inferiori a circa 2 ppm. In presenza di NTA, per tutti gli ioni esaminati il recupero aumenta all'aumentare del pH della soluzione.

Il recupero resta quantitativo anche in presenza di tensioattivi anionici (SDS), cationici (CTABr) e non ionici (Brij 35), fino a concentrazioni inferiori alla

concentrazione micellare critica.

Infine, tutti gli ioni studiati sono eluiti quantitativamente dalla colonnina di silice RP-18 con vari acidi (es. 0.5 ml di HClO<sub>4</sub> 60%, 2.2 ml di HClO<sub>4</sub> 1M, 3 ml di HCl conc.) e si possono ottenere agevolmente fattori di concentrazione dell'ordine di 10<sup>2</sup> - 10<sup>3</sup>.

Resa nell'estrazione di chelati metallici con PAN su silice RP-18.

Metalli	pH	Resa %
Ni <sup>2+</sup>	6	> 99
	7	> 99
Cu <sup>2+</sup>	7.5	> 99
Mn <sup>2+</sup>	7	93
	8.9	> 99
Zn <sup>2+</sup>	7	94
	7.7	> 99
Cd <sup>2+</sup>	8.8	> 99
Pb <sup>2+</sup>	8.8	98
Co <sup>2+</sup>	7.7	99
Fe <sup>2+</sup>	9	98
Hg <sup>2+</sup>	9	98

PRECONCENTRAZIONE IDENTIFICAZIONE E SEPARAZIONE CROMATOGRAFICA  
HPLC DI ACIDI ORGANICI.

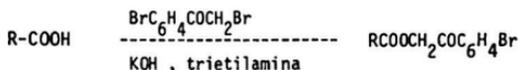
C. BAIOCCHI, E. CAMPI, M. C. GENNARO, E. MENTASTI, C. SARZANINI.

Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino.

L'identificazione e separazione di acidi organici costituisce un problema significativo nell'analisi industriale e biologica. Acidi carbossilici alifatici a catena corta ( $C_1-C_6$ ) sono pressoché ubiquitari nei cibi, nelle bevande e nei sedimenti di origine biologica; acidi bicarbossilici quali il tartarico e il citrico sono sia di importanza bromatologica che biologica; acidi idrossi- e poliidrossocarbossilici sia alifatici che aromatici possono, tra l'altro, essere visti come un modello semplificato di sistemi estremamente complessi quali gli acidi umici.

Ci siamo perciò occupati della messa a punto di un metodo di identificazione e separazione di 30 acidi organici appartenenti alle diverse classi succitate utilizzando la cromatografia liquida HPLC con rivelazione spettrofotometrica.

Si è sfruttata una pre-reazione di derivatizzazione allo scopo di aumentare la sensibilità alla rivelazione UV basata sulla formazione di un estere fenilico secondo lo schema :



Si sono utilizzate due colonne a fase inversa RP-C18 e RP-C<sub>8</sub>H<sub>5</sub> operando un confronto tra le rispettive efficienze di separazione nei confronti di acidi con diverse caratteristiche strutturali. La rivelazione spettrofotometrica è stata effettuata a  $\lambda=310$  nm.

In Fig.1 sono riportate come esempio le separazioni di due miscele rappresentative sui due tipi di colonne.

E' stata contemporaneamente messa a punto una tecnica di preconcentrazione per passaggio di elevati volumi di soluzioni contenenti un singolo acido organico in concentrazione dell'ordine di ppm su una resina del tipo Sephadex a scambio anionico. L'acido fissato sulla resina, viene successivamente sganciato con piccoli volumi di HCl. L'acido organico contenuto in una frazione della soluzione di sgancio viene derivatizzato come illustrato precedentemente e identificato qualitativamente e dosato quantitativamente per eluizione su colonna RP-C18.

La concentrazione minima di acido derivatizzato in grado di essere rilevata e quantitativamente caratterizzata con sufficiente precisione è stata 0,6 ppm.

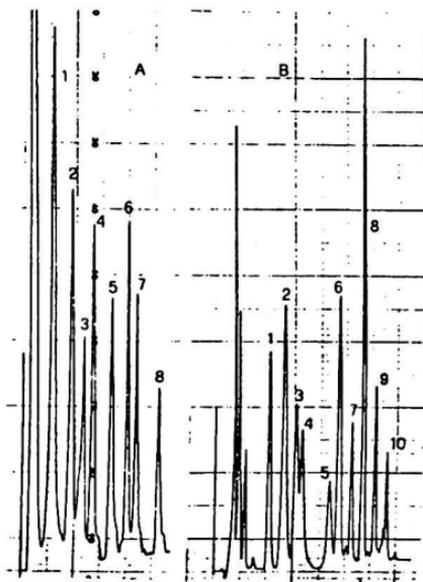


Figura - A) Colonna RP-C<sub>18</sub>; separazione degli acidi : 1, etanoico, 2, propanoico, 3, butanoico, 4, pentanoico, 5, 2-fenilpropanoico, 6, 2-fenilbutanoico, 7, tartarico, 8, ottanoico.

B) Colonna RP-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 1, piridin-2-carbossilico, 2, *o*-idrossifenil-etanoico, 3, ciclobutanocarbossilico, 4, benzoico, 5, ciclopentanocarbossilico, 6, salicilico, 7, tereftalico, 8, 2-fenilpropanoico, 9, 2-fenilbutanoico, 10, ftalico

INFLUENZA DELLA COMPONENTE INORGANICA DI MATRICI REALI  
NELLA DETERMINAZIONE DEL RAME IN AAS ELETTROTHERMICA  
CON IL METODO DELLE ADDIZIONI STANDARD.

A.Mazzucotelli°, P.Collecchi°, M.Esposito°, R.Frache°

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica  
Università di Genova (°)

Laboratorio di Chimica Ambientale e Tossicologica  
Istituto Scientifico Tumori - Genova (°°)

La determinazione di quantità in tracce di rame, mediante spettrofotometria in assorbimento atomico (AAS), in campioni di origine geologica ed in fluidi organici, è sottoposta a diverse interferenze da parte della matrice. Anche facendo uso di un sistema di atomizzazione elettrottermica, le interazioni fra i diversi metalli, che sono presenti in elevate concentrazioni in rapporto a quella dell'elemento che deve essere analizzato, agiscono sul meccanismo dell'assorbimento atomico alterando la risposta strumentale ed inducendo un errore nel calcolo della concentrazione.

In precedenti lavori (1,2,3) abbiamo notato come la presenza di calcio, magnesio, ferro, sodio e potassio interferisse sull'assorbimento atomico di numerosi elementi in tracce. Tali effetti aumentavano la loro intensità con l'aumentare del rapporto esistente tra le concentrazioni di questi elementi e gli analiti; condizione, questa, tipica della maggior parte delle matrici relative a campioni di origine ambientale.

In questo lavoro vengono descritte le interferenze esercitate dagli elementi sopracitati, in diversi ambienti acidi, sull'assorbimento atomico di quantità in tracce di rame; i dati sono stati ottenuti da soluzione ricavate da sali puri ed in seguito addizionate a soluzioni a concentrazione costante in Cu, in modo da simulare i rapporti intermetallici esistenti nelle matrici naturali. Dalla valutazione dei dati strumentali, si è visto che la presenza, anche non contemporanea, di Ca, Fe e Na, provoca sensibili variazioni sull'assorbimento atomico del rame; ad es. il Na riduce l'intensità dell'assorbimento atomico del Cu,

mostrando un "trend" nettamente negativo in ambiente nitrico, mentre, in ambiente cloridrico, passa da valori più elevati (rispetto alla soluzione di riferimento di Cu) a valori leggermente inferiori; mentre il ferro ed il calcio esercitano azioni, generalmente di tipo depressivo, non così lineari come quelle esercitate dal sodio. In ogni caso le variazioni sono diverse in funzione dei rapporti imposti alle varie coppie rame-metallo interferente.

Il fenomeno sopra descritto rende, evidentemente, precario uno dei punti fondamentali che presiedono alla validità dello "standard addition method" (SAM) (4); ovvero: la non-linearità dell'effetto interferente potrebbe provocare sensibili variazioni nel calcolo della concentrazione incognita eseguito con il SAM. Il comportamento di diverse rette di regressione calcolate su serie di punti alternativamente relative a soluzioni acquose di rame ed a soluzioni contenenti, oltre alla stessa quantità di rame delle precedenti, anche gli elementi tipici della matrice in rapporti simulanti un campione reale, hanno confermato un errore relativo di circa il cinquanta per cento, che è sicuramente abbastanza elevato anche nei confronti dell'errore analitico dell'AAS elettrotermica, che è già di per sé abbastanza consistente.

Occorre, in conclusione, tenere presente che l'influenza della matrice di parecchi campioni, esercita un notevole effetto sulla determinazione di elementi in tracce sfuggendo, in parecchi casi, all'azione correttiva che, di solito, è possibile ottenere impiegando il metodo delle addizioni standard.

#### Bibliografia

- 1) R.Cioni, A.Mazzucotelli, G.Ottonello, *Anal.Chim.Acta* 82(1976) 415-420
- 2) A.Mazzucotelli, R.Frache, *Analyst*, 105, (1980), 497-501
- 3) A.Mazzucotelli, M.Galli, R.Frache, *Analyst*, 107(1982) 104-109
- 4) J.H.Kalivas, B.R.Kowalski, *Anal.Chem.*, 53,(1981),2207.

USO DI SILICOMOLIBDATO DI CESIO PER L'ELIMINAZIONE  
DELL'INTERFERENZA DI FOSFATI NELLA DETERMINAZIONE  
DI METALLI

M.T. Ganzerli Valentini, R. Stella

Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica e Centro  
di Radiochimica e Analisi per Attivazione del CNR - Univer-  
sità di Pavia - Viale Taramelli 12 - 27100 PAVIA

La presenza di fosfati in un campione costituisce spesso motivo di seria interferenza nella determinazione di diversi metalli quando questi tendono a dare con ioni fosfato complessi solubili o sali poco solubili in ambiente neutro o basico. Anche nell'Analisi per Attivazione Neutronica il fosforo deve spesso essere allontanato nel caso di determinazioni che si affidano alla misura di radiazioni gamma di energia e di intensità basse; infine anche l'uso dell'elettrodo a ioni specifici  $\text{Cu}^{++}$  è notevolmente limitato dalla presenza di ioni fosfato nella titolazione potenziometrica del rame stesso o di altri metalli titolabili con il medesimo elettrodo (1 - 2).

Nel presente lavoro si è messo a punto un metodo che consente l'eliminazione da una soluzione dei fosfati e dell'eccesso di reattivo e se ne è controllata l'efficacia e l'affidabilità innanzi tutto nella determinazione potenziometrica di rame e di ferro con elettrodo specifico a ioni  $\text{Cu}^{++}$ .

Il metodo si basa sulla precipitazione di fosfomolibdato di cesio per scambio con il corrispondente silicomolibdato

aggiunto alla soluzione in esame insieme con un eccesso di ioni  $\text{Cs}^+$ : la reazione avviene a caldo e ad essa segue una filtrazione con carbone attivo che consente di eliminare il precipitato, l'eccesso di reattivo e l'acido silicico liberatosi.

La procedura proposta subisce una sostanziale modifica se il fosforo totale presente nel campione supera i 10 mg. In tal caso infatti per evitare che troppo acido silicico si liberi e rallenti la successiva filtrazione è preferibile eseguire una precipitazione substechiometrica del 90% circa di fosforo per aggiunta di molibdato di sodio e far seguire poi la procedura descritta.

Prove eseguite su campioni artificiali contenenti fosforo nell'intervallo 10 - 100 mg e rame e ferro in quantità variabili comprese tra 0,3 e 100  $\mu\text{moli}$  hanno consentito di dosare i metalli con precisione e accuratezza comprese tra 1 e 3%.

Anche campioni standard NBS sono stati sottoposti con buoni risultati alla procedura descritta.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) J.W. Ross e M.S. Frant, Anal. Chem., 41, 1900 (1969)
- 2) E.W. Baumann e R.M. Wallace, Anal. Chem., 41, 2072 (1969)

L'analisi del vetro e delle sabbie feldspatiche mediante spettrometria di assorbimento atomico in fiamma.

A. Biavati - Vetreria Parmense Bormioli Rocco - Parma

Con lo scopo di ricercare una metodologia di analisi rapida ed accurata, sono stati verificati:

- le interferenze fra numerosi elementi; <sup>(1)</sup>
- alcuni agenti moderatori (releasing) che permettono di annullare l'influenza delle diverse matrici. <sup>(2)</sup>

Nelle matrici considerate, contenenti metalli alcalini e alcalino terrosi, alluminio e piccole quantità di altri elementi, sono state riscontrate importanti interferenze a carico di Ca, Mg, Cr, Ba. <sup>(3) (4)</sup>

Vengono riportati alcuni diagrammi relativi alle interferenze rilevate e all'uso di agenti moderatori.

In tabella sono riportati i risultati delle analisi effettuate su campioni standard.

	%	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	TiO <sub>2</sub>	MnO	PbO
		NBS 91	D	8.48	3.25	10.48			8.01	0.081		0.08	0.019
	T	8.40	3.28	10.43			8.03	0.072		0.084	0.018		0.10
NBS 93	D				0.026		1.84	0.078					
	T				0.028		1.80	0.080					
NBS 99	D	5.70	8.40	0.21	0.03	1.40	0.18	0.049				0.088	
	T	5.63	8.30	0.24	0.040	1.47	0.20	0.050				0.093	
SGT SAND 8	D	0.20	1.22	0.05	0.13		2.03	0.273	0.0017		0.087		
	T	0.19	1.08	0.053a 0.055b	0.12		2.12	0.29	0.0018		0.087		
SGT GLASS 3	D	3.85	0.23	0.20			2.48	0.075			0.035		
	T	3.79	0.20	0.24a 0.20b			2.35	0.080			0.036		

D = % media certificata T = % media trovata  
 a = in aria/ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> con La come tampone  
 b = in N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> con La o Br come tampone

**Bibliografia**

- (1) **F. J. Langmyhr, P. E. Paus**  
The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry.  
An. Chim. Acta 43 (1968) 397
- (2) **Guadagnino E., Dediana G. C.**  
L'assorbimento atomico nell'analisi del vetro:  
confronto tampone singolo - tampone multiplo.  
Riv. della Staz. Sper. Vetro 4 (1981) 147
- (3) **B. Welz**  
Spettroscopia d'assorbimento atomico  
Etas Libri 1979
- (4) **W. J. Price**  
Spectrochemical analysis by atomic absorption.  
Heyden 1979

TRASFORMAZIONI CHIMICO-FISICHE DI COMPOSTI DEL PIOMBO, DEPOSITATI SU  
SUPERFICI DI GRAFITE, STUDIATE MEDIANTE XPS.

L. Sabbatini e G. Tessari

Dipartimento di Chimica,

Università degli Studi

Via Amendola, 173

70126 B A R I

L'atomizzazione elettrotermica (ETA), quando accoppiata alla spettroscopia ad assorbimento atomico (AAS), si è rivelata sensibile tecnica di analisi, tanto da essere oggi largamente usata in indagini diverse che vanno da quelle ambientali a quelle chimiche (1).

A fronte della sensibilità analitica dimostrata, questa tecnica presenta come elemento di debolezza il fatto che il segnale analitico è spesso condizionato dalla natura della matrice (2).

Negli anni, si sono intensificati gli sforzi volti a minimizzare questa dipendenza del risultato analitico; ma l'approccio è stato prevalentemente di tipo empirico, volto soprattutto a realizzare una volatilizzazione selettiva durante il cosiddetto "charring step". Per facilitare o ritardare questo processo di volatilizzazione, sono usati anche reattivi chimici (matrix modifiers) (3-4) aggiunti al campione in massa o localmente, così da realizzare, durante il "charring step", delle reazioni chimiche a livello superficiale.

Lo studio, perciò, di questo stadio risulta cruciale per la comprensione dei fatti chimico-fisici che sono alla base dell'ETA e per l'ottimizzazione della risposta analitica ottenibile con questa tecnica.

In questo lavoro viene appunto intrapreso uno studio dei processi che intervengono nel "charring step", quando si usano atomizzatori di grafite, avvalendosi della spettroscopia di fotoelettroni (XPS), che consente informazioni del tutto indipendenti rispetto a quelle ottenibili mediante tecnica ETA-AAS.

Ne lo strumento a nostra disposizione (Leybold-Heraeus LHS 10) è possibile riscaldare il campione, in atmosfera controllata, fino a 1100°K. Si può pertanto "mimare" con ragionevole approssimazione le condizioni del "charring step" della tecnica ETA-AAS.

Nella fase preliminare di questo studio, abbiamo utilizzato come test composti di piombo, che allo spettro ESCA presenta come segnale più intenso un doppietto caratteristico, dovuto agli elettroni 4f.

Quando necessario, per aumentare il rapporto S/N gli spettri sono stati accumulati con un sistema controllato da microprocessore. Gli spettri sperimentali sono stati deconvoluti attraverso tecniche numeriche.

I risultati ottenuti possono così riassumersi:

- 1) E' stato possibile verificare che il campione, per un certo intervallo di quantità deposta, si smista in una fase superficiale e in una tridimensionale. Queste due fasi presentano due sistemi di doppietti separati di circa 1 eV. Per riscaldamento fino a circa 900°K la fase tridimensionale si trasforma in quella superficiale che appare essere quella in cui la "binding energy" del piombo è maggiore.
  - 2) Dall'analisi degli spettri ottenuti con quantità crescenti di  $Pb(NO_3)_2$  depositati sulla grafite è stata stimata la concentrazione superficiale di saturazione, in ragionevole accordo con le misure dirette di ricoprimento superficiale ottenute mediante tecniche ETA (5).
  - 3) Quando alla grafite normale si sostituisce la grafite pirolitica, oggi largamente usata negli atomizzatori elettrotermici, si nota la presenza di due stati superficiali, anche per quantità depositate inferiori largamente al monostrato. Per riscaldamento fino a 900°K sia in atmosfera di  $N_2$  (1 Atm) che sotto vuoto ( $10^{-7}$  torr) non si nota alcuna trasformazione dei due stati. Per prolungato riscaldamento sotto vuoto a 900°K si ottiene solo perdita del materiale.
- Tentativamente, un doppietto è stato assegnato ad un ossido di piombo superficiale, mentre il secondo doppietto potrebbe essere assegnato agli atomi di piombo direttamente legati agli atomi di carbonio della grafite.

#### Bibliografia

- 1) G. Horlick, Anal.Chem. 54, 276R (1982)
- 2) W. Slavin, Anal.Chem. 54, 685A (1982)
- 3) G. Tessari and G. Torsi, Talanta 19, 1059 (1972)
- 4) R.D. Ediger, At.Absorpt.News. 14, 127 (1975)
- 5) L. Lampugnani and G. Tessari unpublished results.

IMPIEGO DELLA DIFFRAZIONE DI RAGGI X SU POLVERI NELL'INDUSTRIA FARMACEUTICA

A.Mangia

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma,  
Via M.D'Azeglio 85, 43100 Parma

M.T.Lugari

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di  
Parma, Via M.D'Azeglio 85, 43100 Parma

V.Milani, M.Nebuloni

Laboratorio Ricerche Gruppo Lepetit SpA, Via Durando 37, 20158  
Milano

L'efficacia di un farmaco somministrato allo stato solido dipende tra gli altri fattori, dal tipo di modificazione cristallina della sostanza attiva, che può influenzare sia la biodisponibilità sia il suo comportamento meccanico nelle fasi della produzione industriale (1,2). Le proprietà fisiche possono inoltre dipendere dalla solvatazione e dall'adsorbimento superficiale di acqua soprattutto da parte di forme amorfe. Da questi problemi deriva la necessità di disporre di metodi sufficientemente semplici ed efficaci per la caratterizzazione di fasi polimorfe nella messa a punto delle condizioni di sintesi e nel controllo della produzione industriale di farmaci.

In questa nota vengono riportati alcuni esempi di applicazione della diffrazione di raggi X su polveri a problemi legati alla produzione industriale di antibiotici. Gli spettri di diffrazione sono stati ottenuti su campioni di polveri, utilizzando la radiazione  $\text{CuK}$  con rivelatore proporzionale.

L'antibiotico Eritromicina esiste in due forme cristalline principali, anidra (I) e biidrata (SI), ed in una forma amorfa. Una terza forma cristallina, precedentemente descritta come monoidrata (3), dall'esame degli spettri di diffrazione di raggi X e risultata in realtà una miscela della forma amorfa e della forma biidrata. La forma SI, che meglio si presta alla produzione industriale essendo quella fisicamente più stabile, può essere chiaramente individuata dagli spettri di diffrazione. E' quindi possibile definire le condizioni di produzione che portano a questa forma.

L'impiego della diffrazione di raggi X, abbinata all'analisi

termica, ha consentito di differenziare le diverse forme in cui l'acqua e' presente nell'Eritromicina stearato: acqua di adsorbimento sulla sostanza anidra amorfa, acqua di clatrizzazione e di cristallizzazione. A queste diverse situazioni corrispondono forme biologicamente attive, ma con diverso comportamento nel corso della lavorazione. La forma cristallina idrata industrialmente piu' importante e' individuata da un caratteristico pattern di diffrazione.

Un altro esempio e' costituito dall'antibiotico Cloramfenicolo palmitato, che presenta un polimorfismo complesso con forme cristalline stabili (forma I, forma II e forma III) ed altre mesomorfe. La forma cristallina I risulta biologicamente inattiva mentre le altre presentano diverso comportamento alla lavorazione. Il diverso comportamento in diffrazione di raggi X consente la definizione delle condizioni di sintesi che portano all'ottenimento della forma desiderata.

Nel caso della Rifampicina si hanno due forme cristalline anidre (I, II), una forma amorfa e quattro forme solvate (SI-SIV). Queste forme presentano diversa stabilita' fisica. La forma piu' stabile e' la forma I, mentre la forma II puo' presentare diversi livelli di cristallinita' individuati dal progressivo allargamento dei picchi di diffrazione, fino ad arrivare ad un prodotto, che pur presentando caratteristiche morfologiche delle sostanze cristalline, risulta in realta' amorfo. Le forme solvate perdono solvente per macinazione diventando amorfe e perdendo le caratteristiche richieste per la formulazione. Anche in questo caso gli spettri di diffrazione consentono l'individuazione di diverse forme isomorfe e la definizione delle condizioni sperimentali necessarie per l'ottenimento della forma desiderata.

- 1) J.Haleblian e W.McCrone, J.Pharm.Sci., 58, 911 (1969)
- 2) J.Haleblian, J.Pharm.Sci., 64, 1269 (1975)
- 3) M.G.Shtolts, L.K.Shtamm, N.P.Bednyagina e A.K.Shtolts, Antibiotiki, 11, 291 (1966)

DETERMINAZIONE DI EMETTITORI GAMMA NATURALI IN SABBIE  
E MATERIALI DA COSTRUZIONE IN LIGURIA. VALUTAZIONE DEL  
CONTRIBUTO ALLA DOSE NATURALE DI FONDO.

GIANRICO CASTELLO

Istituto di Chimica Industriale, Università di Genova

GIOVANNI GALLELLI

Istituto di Igiene, Università di Genova

Allo scopo di valutare la dose di radioattività naturale ricevuta dalla popolazione residente in una data area e quindi l'accettabilità nell'ambiente di sca ricchi radioattivi, è necessario conoscere il contributo alla dose totale dato dalle radiazioni gamma provenienti da radionuclidi presenti nel suolo e nelle pareti de gli edifici (1-3).

Un'indagine preliminare è stata svolta in Liguria valutando il contenuto di isotopi gamma emittenti (K 40 e componenti delle serie naturali dell'Uranio e del Torio) in sabbie fluviali ed in vari materiali da costruzione comunemente usati nella regione.

La conoscenza dell'attività dei depositi fluviali presenta un duplice interesse: essa infatti permette di risalire all'attività media delle rocce superficiali e dei terreni del bacino imbrifero corrispondente, soprattutto nel caso di corsi d'acqua di modesta lunghezza e di carattere torrentizio, e quindi di valutare la dose dovuta alla emissione gamma del suolo. Inoltre, poichè i materiali tratti dall'alveo dei corsi d'acqua sono ampiamente utilizzati come inerti nella costruzione degli edifici e nei rivestimenti stradali, si ottiene anche una valutazione del contributo di questi materiali alla dose ricevuta in ambienti urbani e confinati.

Utilizzando tecniche di spettrometria gamma con scintillatore NaI attivato al Tl e conteggio su 1024 canali, nell'intervallo compreso tra 0,1 e 3 MeV, sono state determinate le concentrazioni dei componenti delle serie dell'U 238 (mediante misura del picco a 0.609 MeV del Bi 214), del Th 232 (picco a 2.61 MeV del Tl 208) e il tenore di K 40 (picco a 1.46 MeV) nelle sabbie

prelevate dall'alveo di numerosi corsi d'acqua liguri ed in particolare da quelli soggetti ad escavazione per l'estrazione di sabbia e ghiaia. Le concentrazioni medie riscontrate variano tra 3 e 7 ppm per l'Uranio, tra 2 e 7 ppm per il Torio e tra 1 e 2 ppm per il K 40.

Con la stessa tecnica sono stati anche esaminati numerosi campioni di cemento, calce, mattoni e vari materiali di rivestimento usati in edilizia.

I valori di concentrazione dei radionuclidi e la corrispondente attività gamma sono stati utilizzati per valutare il contributo alla dose annua ricevuto dalla popolazione residente nella regione (4-6).

#### Bibliografia

- 1) M. Eisenbud, "Environmental Radioactivity", McGraw Hill 1963.
- 2) K.O'Brien e R.Sama, Health Phys. 30 (1976) 71.
- 3) W.Kolb e H.Schmier, Proc. 3rd Europ.Congr. of I.R.P.A. 1975.
- 4) United Nations II Compr.Rep.of the Sci.Comm. on the Effects of Atomic Radiation (1962).
- 5) L.Koblinger, Health Phys. 34 (1978) 459.
- 6) V.I.Karpov e E.M.Krisink, Health Phys. 39 (1980) 819.

Determinazione dell'attività della perossidasi con un elettrodo ad ossigeno accoppiato con un sottile strato di tessuto vivente ed applicazioni per alcune determinazioni di ormoni.

Marco Mascini e Giuseppe Palleschi  
Istituto di Chimica Analitica  
Università di Roma  
Roma

Un sottile strato di fegato bovino è stato immobilizzato su un elettrodo ad ossigeno (Clark); in tal modo il sensore diventa un selettivo e riproducibile dispositivo per la specie chimica acqua ossigenata<sup>1</sup>. Infatti la Catalasi naturalmente presente nel tessuto vivente catalizza alla superficie dell'elettrodo la decomposizione della  $H_2O_2$  determinando un aumento della concentrazione di ossigeno. Tale sistema è stato sfruttato nel presente lavoro per la misura dell'attività della perossidasi in presenza di 4-aminoantipirina. La perossidasi infatti agisce da catalizzatore in numerose reazioni in cui partecipa l'acqua ossigenata nel modo seguente

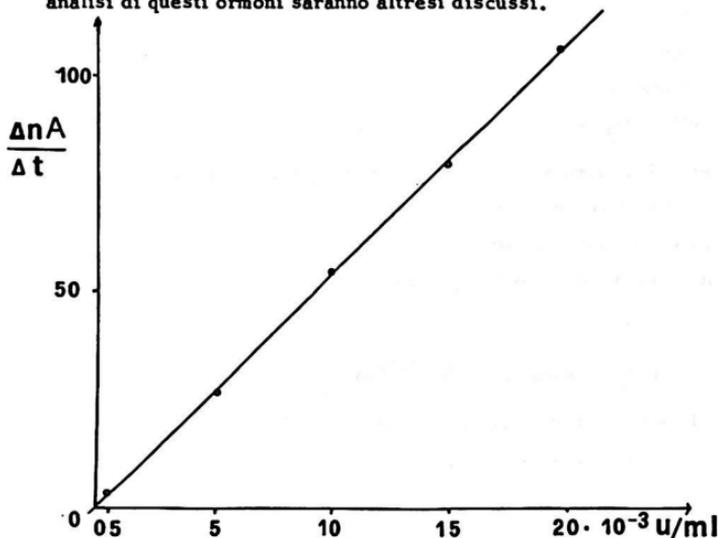


La attività della perossidasi è misurata dalla diminuzione di  $H_2O_2$  nel tempo come  $\Delta nA/\Delta t$  come è riportato nella Figura.

Variando le concentrazioni iniziali di  $H_2O_2$  o di antipirina è stato possibile valutare l'attività della perossidasi nell'intervallo  $5 \cdot 10^{-4}$  -  $2.5 \cdot 10^{-2}$  u/ml. Sono stati studiati inoltre i parametri relativi alla reazione quali il pH, tipo di tampone, temperatura, tipo di substrato, concentrazione di substrato e di  $H_2O_2$ .

La perossidasi è un enzima usato nelle analisi per EIA (enzyme immunoassay) nella determinazione di ormoni quali digossina ed insulina.

Preliminari risultati sull'applicazione di questo sensore all'analisi di questi ormoni saranno altresì discussi.



SU DI UNA METODICA RAPIDA E AFFIDABILE PER LA DETERMI  
NAZIONE DELLA CEFOXITINA NELLA BILE.

A.LAGANA', A.MARINO, M.ROTATORI

Istituto di Chimica Analitica - Università di Roma

G.D'ASCENZO

Dipartimento di Scienze Chimiche - Univ. di Camerino

G.PAPPALARDO

II Clinica Chirurgica - Università di Roma

La cefoxitina è un antibiotico semisintetico caratte-  
rizzato dalla presenza di un gruppo metossilico in po-  
sizione  $7\alpha$  del nucleo dell'acido  $7\beta$ -amminocefalospo-  
ranico. La presenza del gruppo metossilico in posizio-  
ne  $7\alpha$  conferisce alla molecola un'elevata resistenza  
alle cefalosporinasi batteriche e rende molto attiva  
la cefoxitina contro molte specie batteriche che, sia  
in vivo che in vitro, sono resistenti alle cefalospo-  
rine. Le infezioni batteriche delle vie biliari costi-  
tuiscono da sempre un delicato problema in relazione  
alla loro notevole incidenza. L'utilizzazione per il  
loro trattamento delle cefalosporine della nuova gene-  
razione ha reso necessaria una verifica sperimentale  
onde poter valutare in quali concentrazioni tali anti-  
biotici vengono escreti dal fegato e fornire così un  
indirizzo teorico applicativo circa la loro possibile  
utilizzazione nella terapia delle infezioni delle vie  
biliari. Si è quindi pensato di mettere a punto una  
metodica analitica atta al riconoscimento ed alla de-  
terminazione di piccole quantità di cefoxitina nei

fluidi biliari, mediante HPLC.

Particolare attenzione è stata dedicata al pretrattamento della bile, la cui purificazione è stata realizzata a mezzo del passaggio di quantità note della stessa attraverso una colonna riempita con un adsorbente idrofobico: carbon black grafitizzato.

La cefoxitina veniva quindi desorbita mediante metanolo. La soluzione veniva quindi portata a secchezza, ripresa con 100  $\mu$ l di metanolo e successivamente 10  $\mu$ l venivano iniettati nello strumento equipaggiato con una colonna Perkin-Elmer C<sub>18/10</sub> e con un rivelatore UV modello LC-75 posizionato a 235 nm (massimo di assorbimento della cefoxitina). La fase mobile era costituita da una miscela di 550 ml di metanolo, 450 di acqua e 0,05 ml di diidrogeno potassio fosfato 1M pH=3. Si è ottenuta un'accuratezza media del 98,4 % con una riproducibilità "nel giorno" avente CV % =2,8 e una riproducibilità "giorno per giorno" avente CV % =3,0. La sensibilità nelle condizioni scelte era di 0,5  $\mu$ g ml<sup>-1</sup>. Il procedimento si è rivelato interessante perchè grazie alle colonne di pretrattamento ha permesso recuperi molto elevati accoppiati ad un'ottima sensibilità e riproducibilità. I tempi analitici infine sono molto ridotti. A mezzo di questa tecnica sono anche stati effettuati studi di farmacocinetica.

INFLUENZA DEL pH SULL'ATTIVITA' ENZIMATICA DELL'ALCOOLDEIDROGENASE  
DA FERMENTO.

A. VANNI

Istituto Analisi Chimica Strumentale - TORINO

Le velocità di reazione dei sistemi enzimatici sono spesso estremamente sensibili alle variazioni del pH (1). Sebbene gli enzimi contengano un elevato numero di gruppi ionizzanti, usualmente viene trovato (2) che il profilo della velocità di reazione in funzione del pH prende la forma di una semplice o una doppia curva di ionizzazione. Ciò è imputabile al fatto che i soli equilibri di ionizzazione importanti sono quelli dei gruppi del sito attivo che sono direttamente coinvolti nel meccanismo di catalisi e/o responsabili di mantenere la conformazione attiva dell'enzima.

Poiché in uno studio precedente sull'effetto di alcuni ioni metallici di interesse biologico (Hg, Cu, Zn, Cd, Ni, Co) sull'alcooldeidrogenase da lievito (Y-ADH) si è potuto dimostrare (3) che la variazione di concentrazione in ioni idrogeno risultava determinante sulla tipologia del meccanismo di inibizione del metallo, oggetto di questo lavoro è stata la valutazione dell'influenza del pH sui meccanismi di attivazione del corrispondente enzima animale, l'alcooldeidrogenase da fegato di cavallo (L-ADH), attraverso la determinazione sia delle costanti di dissociazione dei gruppi funzionali presenti nei siti attivi che delle conseguenti costanti cinetiche caratteristiche del processo catalitico.

Lo studio condotto seguendo spettrofotometricamente (3) la variazione di concentrazione del coenzima NAD nella sua forma ridotta, in tampone fosfato ( $I_c = 0,15 F$ ) a 37 °C, nell'intervallo di pH tra 6,5 e 9,5 ha rivelato una notevole influenza della concentrazione

idrogenionica sull'incremento di attività dell'enzima sino a valori di pH di 9,5 in difetto di substrato e 8,2 in eccesso di substrato (maggiore di  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l in etanolo) data la presenza di inibizione osservata in tali condizioni ad opera di quest'ultimo.

La determinazione sia delle costanti di dissociazione dell'enzima ( $K_{aE}$ ;  $K_{bE}$ ) che del complesso enzima-substrato attivo ( $K_{aES}$ ;  $K_{bES}$ ) e inattivo ( $K_{aES_2}$ ;  $K_{bES_2}$ ) è stata ottenuta con il metodo di DIXON (4) opportunamente adattato alla elaborazione compiuterizzata dei valori sperimentali delle costanti cinetiche condizionali  $V_m$ ,  $K_s$  e  $K'_s$ . I valori ricavati per le costanti effettive di equilibrio dei complessi enzima-substrato ( $K_{ES}$ ;  $K_{ES_2}$ ) e per la costante catalitica  $k_{cat}$  con cui sono state calcolate le curve  $v/pH$  in buon accordo con i punti sperimentali, sono riportati in tabella per confronto con i corrispondenti valori degli analoghi parametri ottenuti precedentemente per la Y-ADH.

	L-ADH	Y-ADH
$k_{cat} (\text{min}^{-1})$	$4,7 \cdot 10^3$	$2,94 \cdot 10^5$
$pK_{aE}, pK_{bE}$	6,91 - 10,06 (calc.)	5,99 - 8,46
$pK_{aES}, pK_{bES}$	6,92 - 10,10 (calc.)	7,49 - 8,92

I risultati ottenuti consentono di affermare che il metodo precedentemente (3) presentato ed esteso in questo lavoro può essere applicato comunemente alla determinazione delle costanti di dissociazione dei gruppi enzimatici che influenzano l'attività catalitica, consentendo di interpretare i dati cinetici in termini di semplici meccanismi dipendenti dalla ionizzazione dell'enzima e dei complessi enzima-substrato.

- (1) G.G. HAWKES - Enzyme Catalysis and Regulation - Acad. Press 1982
- (2) A. FERLINTI - Enzyme Structure and Mechanism - Freeman Int. 1977
- (3) A. VANHI - Atti Congresso Naz. Chim. Anal. - Urbino 1962
- (4) M. DIXON - Biochem. J. 53, 329 (1953)

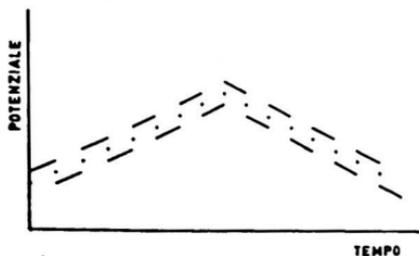
LA VOLTAMMETRIA AD ONDA QUADRA COME TECNICA ELETTRO-ANALITICA PER LA MISURA DI CORRENTI FARADICHE

Stefano Stefani - Dipartimento di Matematica dell'Università di Siena

Renato Seeber - Istituto di Chimica Generale dell'Università di Siena

Nel recente passato le tecniche voltammetriche ad impulsi hanno richiamato una notevole attenzione, grazie all'elevata sensibilità ed al basso limite di rivelabilità che derivano in gran parte dalla possibilità di misurare correnti puramente faradiche (1). Tuttavia, molti studi teorici e sperimentali hanno considerato l'uso di un elettrodo a goccia di mercurio (d.m.e), mentre l'impiego di elettrodi stazionari è stato quasi del tutto trascurato; alla luce di ciò, la nostra attenzione si è rivolta ad una analisi teorica delle tecniche ad impulsi nel caso di elettrodi di questo secondo tipo. In particolare, è stata completata una esauriente analisi della voltammetria "staircase" (2) e "staircase" ciclica (3), e si presentano in questa sede i primi risultati riguardanti la voltammetria ad onda quadra.

La figura mostra la forma d'onda da noi considerata; essa



risulta dalla somma di un'onda quadra e di una rampa lineare. Se l'onda quadra ha ampiezza sufficientemente piccola e frequenza non troppo bassa, può essere considerata una perturbazione lineare agli equilibri elettrodo-

soluzione determinati dalla rampa triangolare. In questa ipotesi la corrente d'uscita della cella è la somma della corrente dovuta alla sola rampa triangolare, contenente esclusivamente componenti di frequenza bassa, con i transitori dovuti all'onda quadra.

La forma di tali transitori può essere determinata rappresentando l'onda quadra come serie di Fourier ed applicando a ciascuna componente armonica i risultati della classica polarografia a.c. (4). Le componenti periodiche del responso possono essere isolate mediante un opportuno filtro passa alto. All'uscita di tale filtro la corrente di carica del doppio strato appare esclusivamente in forma di impulsi coincidenti con la discontinuità del potenziale. Confinando le misure ad un intervallo interno al plateau dell'onda quadra, la corrente di carica del doppio strato non interferirà. Il problema è quindi di ricostruire da tali misure la vera componente armonica fondamentale. Ciò può essere fatto osservando che la tangente dell'angolo di sfasamento ingresso-uscita della componente fondamentale relativamente al segnale "incompleto" determina univocamente la forma del transitorio e può essere quindi usata per ottenere coefficienti che permettono di risalire alle componenti seno e coseno relative al segnale periodico "completo".

La correttezza e l'efficacia di tale procedura sono state provate applicandola a responsi ottenuti mediante simulazione digitale diretta basata su una discretizzazione spazio-temporale non uniforme (5), relativamente a trasferimenti di carica non complicati di diverso grado di reversibilità.

#### Bibliografia

1. S.A.Borman, *Anal.Chem.*, 54 (1982) 698A, e riferimenti ivi citati.
2. S.Stefani e R.Seeber, *Anal.Chem.*, 54, (1982) 2524.
3. R.Seeber e S.Stefani, in corso di stesura.
4. D.E.Smith in "Electroanalytical Chemistry", A.J.Bard Ed., M.Dekker, New York, 1966, Vol. 1.
5. R.Seeber e S.Stefani, *Anal.Chem.*, 53, (1981) 1011.

STUDIO STATISTICO DELLA UNIFORMITA' DI COMPORTAMENTO DI COLONNE PER HPLC IN FUNZIONE DI ESPERIMENTI DI OTTIMIZZAZIONE.

C. Calcagno

Istituto di Analisi e Tecnologie Farmaceutiche ed Alimentari, Facoltà di Farmacia, Università di Genova.

La separazione di specie chimiche mediante HPLC, una volta individuata la colonna di lavoro, è essenzialmente legata alla scelta della fase mobile più opportuna.

La messa a punto di procedimenti di ottimizzazione in grado di fornire un quadro completo di tutte le condizioni ottimali di separazione, richiede generalmente un elevato numero di esperimenti eseguiti in condizioni differenti, al fine di coprire con un disegno fattoriale il più largo spettro di situazioni possibili. Tale numero aumenterà con il crescere delle specie chimiche in esame e delle variabili della fase mobile considerate. In indagini di questo tipo risulta quindi opportuno poter valutare come la colonna prescelta cambi le sue caratteristiche nel tempo e se i dati ottenuti mediante colonne dello stesso tipo, reperibili sul mercato, siano effettivamente riproducibili. In questo lavoro è stato eseguito uno studio su quattro colonne di vetro per HPLC a fase inversa ( $C_{18}$ ), valutando il comportamento di alcune specie chimiche standard (ac. gallico, ac. mandelico, ac. p. aminobenzoico) a differenti composizioni della fase mobile, mediante analisi della varianza, con la quale sono stati determinati i limiti di variabilità dovuti alla colonna e al tempo di utilizzo.

Successivamente, impiegando lo stesso tipo di colonne viene utilizzato un procedimento di ottimizzazione di una serie di basi puriniche di interesse farmaceutico e clinico (teobromina, teofillina, caffeina, xantina, 1 metilxantina, 3 metilxantina, 7 metilxantina, 9 metilxantina, ipoxantina, 6 metilamminopurina, ac. urico, ac. 1 metilurico, ac. 1,3 dimetilurico).

La fase mobile in esame è costituita da una componente acquosa tamponata con  $KH_2PO_4 \cdot 10^{-2} M$  (pH 4,7) e differenti percentuali di metanolo e acetonitrile.

IDENTIFICAZIONE E DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DEL TIADENOLO E DEI SUOI PRINCIPALI METABOLITI URINARI NELL'UOMO

R. MAFFEI FACINO\*, M. CARINI\*, O.TOFANETTI<sup>o</sup> e D.CASTOLDI<sup>o</sup>

\* Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica,  
V.le Abruzzi 42 - 20131 Milano

<sup>o</sup> Boehringer Biochemia Robin, Via S.Uguzzone 25  
20126 Milano

Nonostante il vasto impiego in terapia antidislipidica del farmaco Tiadenolo, 1,10-bis(idrossietiltilio)-decano (1), non esistono studi in letteratura sulle trasformazioni metaboliche di questa molecola nell'uomo. In questa ricerca viene descritto un metodo per l'identificazione e per la determinazione quantitativa del Tiadenolo e dei suoi principali metaboliti urinari nell'uomo.

Le urine di 4 volontari sani (maschi, età media  $30 \pm 5$  anni), trattati con dose acuta di Tiadenolo (800 mg per os), venivano estratte con  $\text{CHCl}_3$  (5 volumi) a differenti valori di pH (1.5, 7.4), e i residui acquosi sottoposti ad idrolisi enzimatica per 48 ore (arilsulfatasi,  $\beta$ -glicuronidasi) riestratti con  $\text{CHCl}_3$ .

La struttura dei metaboliti presenti nel materiale biologico prima e dopo idrolisi veniva determinata, dopo separazione cromatografica (sistema di solventi: butil-acetato:metiletilchetone:acqua:acido formico; 40:60:2:1; visualizzazione: reattivo di Dragendorff - soluzione di  $\text{FeCl}_3$  1% in  $\text{HCl}$  0.5N) (2), mediante analisi di spettrometria di massa con tecniche FD (strumento UG 70-70 ZAB Micromass; temperatura sorgente:  $30^\circ\text{C}$ ; voltaggio di campo: 11 KV) e DEI (strumento:VG ZAB 2F operante a 70 eV;

temperatura sorgente: 200°C) (3), e successivamente mediante sintesi chimica.

Ai 4 metaboliti principali presenti nel materiale biologico (Rf = 0.13, 0.025, 0.35, 0.1) accanto al Tiadenolo (Rf = 0.59), è stato possibile attribuire rispettivamente la struttura di 1-(idrossietiltio),10-(idrossietilsulfinil)-decano, 1,10-bis(idrossietilsulfinil)-decano e 1,10-bis(idrossietilsulfonil)-decano. La struttura del 4° metabolita è attualmente in corso di studio.

Sia il farmaco che i metaboliti erano presenti nelle urine in forma libera ed in forma glicuronconjugata.

La determinazione quantitativa del Tiadenolo e dei metaboliti presenti in maggiore quantità (monosulfossido e disulfossido) veniva effettuata mediante cromatografia liquida ad alta risoluzione secondo le seguenti condizioni: aliquote di estratto organico venivano iniettate in un cromatografo Beckman modello 342, colonna Ultrasphere ODS (4.6 x 150 mm. per la determinazione del Tiadenolo e del Tiadenolo-monosulfossido) o colonna NH<sub>2</sub>-Ultrasil (4.6 x 250 mm) per il Tiadenolo-disulfossido. La fase mobile era costituita da acetonitrile:acqua (1:1) per Tiadenolo, 20:80 per Tiadenolo-monosulfossido e 95:5 per Tiadenolo-disulfossido; flusso: 1.0 ml/min.

I picchi relativi ai 3 composti e allo standard interno (1,8-bis(idrossietiltio)-ottano) venivano rivelati a 214 nm (rivelatore Beckman, modello 160).

### Bibliografia

1. Rouffy J. and Loeper J., *Thérapie*, 27, 433 (1972).
2. Maffei Facino R., Carini M., Traldi P. and Tofanetti O., *Chromatography and Mass spectrometry in biomedical sciences*, Ed. by A.Frigerio, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pag.57 (1983).
3. Traldi P., Vettori U. and Dragoni F., *Org.Mass Spectrom.*, 17, 245 (1981).

UN NUOVO ADSORBENTE PER ANALISI RAPIDE E SELETTIVE  
GC E GC-MS.

F. Mangani, A. Fabbri, F. Bruner  
Istituto di Scienze Chimiche - Università di Urbino  
P.zza Rinascimento, 6 - 61029 URBINO

Viene presentato un nuovo tipo di carbone grafitato che può essere impiegato per l'analisi di miscele complesse a basso peso molecolare. La sua superficie specifica è di  $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$  in confronto a quella del Carbopack C che è circa doppia. Il vantaggio di questo adsorbente è che trattasi di grafite quasi pura, che ha quindi pochi siti attivi di tipo specifico.

Inoltre, la minor superficie specifica permette di ridurre notevolmente i tempi di analisi, mantenendo inalterata ed in alcuni casi migliorando la selettività.

Infine la minor quantità di fase stazionaria liquida occorrente per modificare le proprietà della grafite pura, unitamente alla più bassa temperatura di esercizio, consente di ottenere uno spurgo della fase stazionaria trascurabile.

Questo è molto importante nelle applicazioni che comportano l'impiego dell'accoppiamento GC-MS. Vengono riportate alcune applicazioni all'analisi dei composti alogenati, acidi liberi, fenoli. Viene anche riportato un esempio di analisi industriale di interesse per la prevenzione dell'inquinamento delle acque.

Si tratta della determinazione qualitativa e quantitativa dei componenti organici minori, ottenuti per distillazione del legno, nei reflui del processo.

**DETERMINAZIONE RAPIDA DI NUCLEOTIDI IN FLUIDI BIOLOGICI  
MEDIANTE HPLC**

G. Crescentini, P. Palma

Istituto di Scienze Chimiche - Università di Urbino  
P.zza Rinascimento, 6 - 61029 URBINO

V. Stocchi

Istituto di Chimica Biologica - Università di Urbino  
Via Saffi, 2 - 61029 URBINO

La determinazione di nucleotidi in estratti di cellule e tessuti ha assunto via via un'importanza sempre maggiore sia in campo biochimico che biomedico.

Sebbene la separazione di nucleotidi venga tradizionalmente effettuata mediante HPLC a scambio ionico, buoni risultati sono stati ottenuti impiegando la HPLC a fase inversa (RPLC) che presenta, rispetto alla precedente, dei vantaggi.

In particolare, oltre a presentare delle caratteristiche di maggiore semplicità e flessibilità, essa consente di ottenere tempi di analisi minori e questo è un fattore molto importante considerando che in genere si tratta di analizzare un numero di campioni molto elevato.

In questa comunicazione viene descritto un metodo analitico semplice, basato sulla RPLC che permette una rapida determinazione di nucleotidi presenti in fluidi biologici. Particolare attenzione è stata rivolta alla determinazione simultanea di ATP, ADP, AMP, NAD e NADP. Questi composti sono completamente separati da altre interferenze usando una colonna Supelcosil LC-18 (250 x 4,6 mm) e impiegando come fase mobile  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  100mM/  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  100mM + 10%  $\text{CH}_3\text{OH}$ . I parametri della fase mobile (pH, forza ionica e gradiente) sono stati ottimizzati in modo da effettuare la suddetta separazione in circa 13 minuti.

CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESSIONE-Dosaggio fluoro-  
metrico della Paraldeide nel plasma mediante reazione  
con Dimedone.

C.F. Laureri M. Vitto E. Gaetani F. Bordi  
Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica - I Cat  
tedra di Chimica Farmaceutica - Università degli Studi  
di Parma

I molti metodi citati in letteratura per il dosaggio della Paraldeide nei fluidi biologici, dimostrano l'interesse ancora vivo per questo farmaco ipnotico-sedativo. Sono citati dosaggi colorimetrici, previo isolamento dell'acetaldeide mediante microdiffusione, distillazione o precipitazione delle proteine (1,2,3), e gascromatografici, sia con iniezione diretta del campione (4), sia con la tecnica dello spazio di testa (5,6,7). In questa nota è presentato un metodo semplice, affidabile ed altamente sensibile, proposto come alternativa a quelli precedentemente menzionati.

#### PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiature- Cromatografo Varian serie 8520 munito di colonna C<sub>18</sub> MCH 10 (25 x 0,4 cm). Rivelatore Fluorichrom (Varian). Integratore Hewlett Packard 3390 A. Iniettore Valco 10  $\mu$ l.

Condizioni operative- Fase mobile: 30% acetonitrile in acqua. Flusso: 120 ml/h. Temperatura: ambiente. Rivelatore:  $\lambda$  eccitazione centrata a 360 nm,  $\lambda$  emissione oltre 430 nm, Lamp. Lo, Gain Lo.

Preparazione del reattivo- Grammi 12,5 di acetato di ammonio e 0,15 di Dimedone sono sciolti in acqua, addizionati di 0,2 ml di acido acetico glaciale e portati a 50,0 ml.

Costruzione della retta di taratura- Quattro campioni da 0,50 ml di plasma di donatore sano sono addizionati rispettivamente di 10,0, 20,0, 40,0, 80,0  $\mu$ g/ml di Paraldeide. Millilitri 0,10 di ciascun campione sono miscelati con 0,90 ml di HCl 0,1M contenente 8,0  $\mu$ g/ml di Propionaldeide. La miscela così preparata viene posta in una fiala di vetro saldata alla fiamma e successivamente scaldata per 15' in b.m. bollente. Millilitri 0,2 del contenuto della fiala sono miscelati con 0,4 ml del reattivo, scaldati in provetta chiusa per 15' in b.m. bollente, e

centrifugati dopo raffreddamento. Microlitri 10,0 di surnatante sono iniettati al cromatografo.

#### RISULTATI E DISCUSSIONE

Il trattamento con HCl, liberando per idrolisi l'acetaldeide, permette di applicare alla paraldeide la reazione tra Dimedone e sostanze contenenti il gruppo aldeidico, già da noi saggiata in un precedente lavoro (8).

L'analisi in HPLC non presenta alcuna difficoltà e dà luogo a picchi ben formati e liberi da interferenze. La risposta è risultata lineare per concentrazioni fino a 80 µg/ml. Dall'analisi statistica su sette campioni indipendenti si è ricavata una deviazione standard del 1,54%.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) T.N. Burbridge, C.H. Hine e A.F. Schick, *J. Lab. Clin. Med.*, 35, 983 (1950)
- 2) E. Stotz, *J. Biol. Chem.*, 148, 585 (1943)
- 3) W.W. Westerfield, *J. Lab. Clin. Med.*, 30, 1076 (1945)
- 4) R. Maes, N. Hodnett, H. Landesman, G. Kananen, B. Finckle e I. Sunshine, *J. Forensic Sci.*, 14, 235 (1969)
- 5) J.P. Hancock, J.C. Harril e E.T. Solomons, *J. Anal. Toxicol.*, 1, 161 (1977)
- 6) R.M. Anthony, R.O. Bost, W.L. Thompson e I. Sunshine, *J. Anal. Toxicol.*, 2, 262 (1978)
- 7) R.M. Anthony, C.A. Suthelmer e I. Sunshine, *J. Anal. Toxicol.*, 4, 43 (1980)
- 8) M. Vitto, E. Gaetani e C.F. Laureri, III Convegno Nazionale della Divisione Chimica Farmaceutica della Società Chimica Italiana, Montecatini Terme 18-21 Ottobre 1982.

COMPORAMENTO TERMICO DI COMPLESSI DELL'URANIO (VI).  
 SISTEMA ACETATO DI URANILE BIIDRATO - N-SIMDIFENILTIOUREA: SINTESI  
 E DECOMPOSIZIONE.

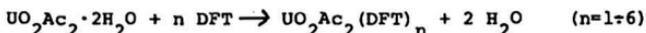
L. Abate, A. Chisari, G. Romeo, Istituto Dipartimentale di chimica e  
 Chimica Industriale, Facoltà di Scienze;  
 R. Maggiore, G. Siracusa, Istituto Chimico, Facoltà di Ingegneria;  
 Università di Catania, Viale A. Doria, 6 - 95125 CATANIA.

Le sintesi allo stato solido tra sali dello ione uranile e  
 legandi ossigeno e azoto donatori hanno evidenziato la forma  
 zione di addotti di stechiometria 1:n (n=1-6), ed i risultati  
 sono stati da noi riportati in precedenti lavori (1-4).

Il tentativo di ottenere addotti di  $UO_2^{++}$  con più di una mo-  
 lecola di legandi S-donatori non è stato invece coronato da suc-  
 cesso: i risultati indicano che, mediante interazione solido-so-  
 lido, si ottengono solamente addotti di stechiometria 1:1 (5,6).  
 In particolare si è osservato, per il sistema acetato di uranil-  
 le biidrato - N-feniltiourea un effetto di massa che influenza  
 il grado di conversione della reazione (6).

In questo lavoro vengono riportati i risultati ottenuti nel-  
 le interazioni solido-solido tra acetato di uranile biidrato  
 ( $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ ) e N-simdifeniltiourea (DFT).

Le sintesi, in accordo con la seguente stechiometria



sono state effettuate riscaldando direttamente in un calorime-  
 tro differenziale a scansione (DSC) le miscele stechiometriche  
 dei reagenti. Le curve DSC così ottenute sono state confrontate  
 con quelle dei singoli partners.

La curva DSC di  $UO_2Ac_2 \cdot 2H_2O$ , già riportata in un preceden-  
 te lavoro (5), mostra un picco endotermico a 90-130°C, dovuto  
 alla disidratazione, seguito da un altro effetto, anch'esso en-  
 dotermico ( $T_{max} = 360^\circ C$ ) dovuto alla disidratazione del sale an-  
 idro.

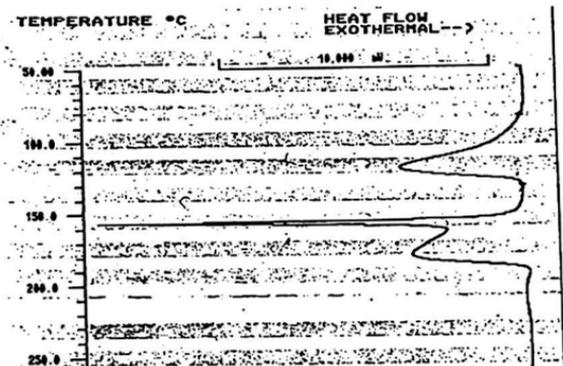
Nella curva DSC della DFT si osserva un netto effetto endo-  
 termico a 145-155°C dovuto alla fusione del composto, immedia-  
 tamente seguito, prima che esso si completi, da un altro effet-  
 to endotermico nell'intervallo 155-215°C, dovuto alla decompo-  
 sizione. I due picchi non sono risolvibili.

Le curve DSC relative alle sintesi mostrano, per tutte le

miscele stechiometriche studiate, tre effetti endotermici (Fig. 1), a 90-130°C, 145-155°C e 155-215°C. Anche in questo caso i picchi a 145-155°C e 155-215°C non sono risolvibili. A temperature più elevate si osserva solamente la decomposizione del sale uranilico.

I valori di entalpia associati alle sintesi, valutati usando come standard di riferimento il  $\Delta H$  di fusione dell'Indio, indicano che la reazione avviene a 90-130°C, simultaneamente alla idratazione del sale idrato, e che gli addotti formati si decompongono simultaneamente alla fusione della DFT.

Le sintesi sono state eseguite anche in stufa a 100°C ed i prodotti ottenuti sono stati studiati termogravimetricamente. I risultati confermano il comportamento evidenziato dalle misure DSC.



#### BIBLIOGRAFIA

- 1) G. Siracusa and L. Abate, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 207.
- 2) G. Siracusa, L. Abate and G. Gurrieri, *Thermal Analysis, Proc. 6th ICTA*, 2 (1980) 87.
- 3) G. Siracusa, L. Abate and R. Maggiore, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 117.
- 4) L. Abate, G. Siracusa, F. Castelli and R. Maggiore, *Thermochim. Acta*, 46 (1981) 117.
- 5) L. Abate, A. Chisari, R. Maggiore and G. Siracusa, in press on *J. Therm. Anal.*
- 6) L. Abate, A. Chisari, G. Romeo, R. Maggiore and G. Siracusa, IV Convegno AICAT, Catania 15-17 Dicembre 1982.

COMPORTAMENTO DI NITRILI ALIFATICI RAMIFICATI ALL'INTERFASE Hg-SOLUZIONE ED ARIA-SOLUZIONE. PIVALONITRILE.

G. Borghesani, A. De Battisti, R. Pedriali, F. Pulidori.

Istituto Chimico- Università di Ferrara

Il presente lavoro è la continuazione di uno studio sistematico sul comportamento interfasale di composti alifatici a catena ramificata del tipo  $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{-X}$ , diversificati per il gruppo funzionale X. Risultati sui composti con X = -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> sono già stati ottenuti e discussi (1-3). Si è ritenuto importante integrare la serie con lo studio del composto portante il gruppo funzionale X=CN, Pivalonitrile = PWN. È stato verificato infatti che i nitrili, a differenza dei corrispondenti alcoli ed acidi, tendono a dare adsorbimento "piatto" su Hg, inserendosi profondamente nello strato denso e dimostrandosi con ciò particolarmente adatti ad evidenziare le interazioni interfasali adsorbato-solvente, dipendenti dal campo elettrico. I dati di elettroadsorbimento su Hg sono stati ottenuti a 25°C mediante misure elettrocapillari. I corrispondenti dati di adsorbimento all'interfase aria-soluzione sono stati ottenuti mediante misure di massima pressione di bolla. L'elettrolita di supporto era Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.15 M. I risultati all'interfase Hg-soluzione pongono in evidenza un comportamento tipo Frumkin con parametro di interazione laterale attrattivo e dipendente dal campo. La attività interfasale è maggiore all'interfase non carica aria-soluzione che all'interfase Hg-soluzione in condizioni confrontabili ( $\sigma^M = 0$ ), (Fig. 1) a differenza di quanto riscontrato per composti analoghi a catena lineare (3) supportando l'ipotesi dell'assenza di una intera-

zione specifica tra metallo ed adsorbando(3). In Fig.1 è riportata

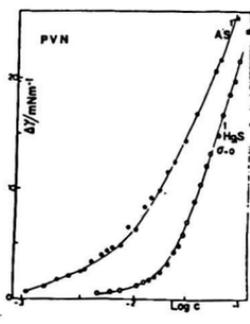


Fig.1

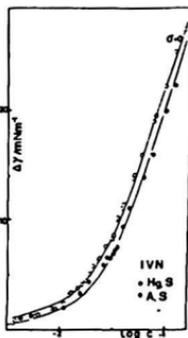


Fig.2

la dipendenza della pressione superficiale di PVN alle interfaci aria-soluzione ed Hg-soluzione ad  $a_0^M = 0$ . Le Figg.2 e 3 illustrano a titolo di confronto gli andamenti

corrispondenti per il nitrile a minor grado di ramificazione (Fig.2, Isovaleronitrile=IVN) (4) e per l'ammina (Fig.3, TertButilammina) (3).

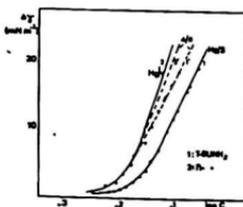


Fig.3

La minor ramificazione di IVN allinea il comportamento del prodotto con quello del corrispondente isomero a catena lineare (attività superficiale su Hg > o circa eguale a quella contro aria). L'ammina portante il gruppo tert-butilico (fig.3) ha un comportamento in accordo con quello di

PVN. Il differente comportamento di PVN alle due interfaci considerate, riflesso sinteticamente dai parametri riportati in Tab.I è correlato con il diverso ordine locale del solvente alle due interfaci, con gli effetti competitivi tra forze immagine e caratteristiche idrofobiche nel caso del metallo.

I risultati ottenuti con PVN su Hg sono altresì trattati in termini dei modelli correnti per lo strato di adsorbimento.

TAB. I

Sostanza	Hg-Soluzione			Aria-Soluzione		
	A (nm <sup>-2</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ.M <sup>-2</sup> )	$\alpha$	A (nm <sup>-2</sup> )	$\Delta G^0$ (kJ.M <sup>-2</sup> )	$\alpha$
PVN	0.28	-15	1.65	0.28	-19.5	~0
IVN	0.26	-16.6	0.95	0.26	-15.7	1.2
Tert-BuNH <sub>2</sub>	0.32	-16.1	1.0	0.32	-17.9	0.8

A= Area occupata dall'adsorbato in condizioni di saturazione;  $\Delta G^0$ = Energia libera standard di adsorbimento;  
 $\alpha$ = parametro di interazione laterale nell'isoterma.

Bibliografia :

- 1) F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, C. Bigli, *Ann. Chim.*, **68**, 725-745 (1978).
- 2) F. Pulidori, G. Borghesani, R. Pedriali, C. Bigli, *J. Electroanal. Chem.* **72**, 65 (1976).
- 3) G. Borghesani, *El. Acta*, **28** (1983) in corso di stampa.
- 4) F. Pulidori, G. Borghesani, A. De Battisti, L. M. Dubova, W. R. Fawcett "Adsorption of Isovaleronitrile (IVN) at electrode surfaces of different hydrophilicity" *Extended Abstracts of the 33° I.S.E. Meeting, Lyon, France, Sept. 82, Vol. I, p.68*.

COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO DEL SISTEMA IODIO/IODURO  
IN ACETAMMIDE FUSA

V. Bartocci, F. Pucciarelli, M. Gusteri, F. Castellani

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli  
Studi - Via S. Agostino, 1 - 62032 CAMERINO (MC)

Il comportamento elettrochimico del sistema iodio/ioduro è stato oggetto di numerose indagini in differenti solventi (1-9). Misure potenziometriche e voltammetriche hanno permesso di individuare la formazione del complesso triioduro, sia per associazione di iodio con ioduro sia durante l'ossidazione elettrochimica dello ioduro su elettrodi inerti.

Nella presente nota sono riportati i risultati di indagini di natura elettrochimica da noi condotte in solvente Acetammide fusa a 87°C in presenza di litio-perclorato 1 M come elettrolita supporto.

Misure voltammetriche su elettrodi di platino di soluzioni di ioduro hanno messo in evidenza che le caratteristiche delle curve corrente/potenziale differiscono a seconda che il potenziale viene fatto variare positivamente o negativamente.

Le curve ottenute facendo variare il potenziale dai valori più negativi verso i positivi, mostrano, a concentrazioni di ioduro  $> 1$  millimol/Kg, due onde di ossidazione corrispondenti alle reazioni relative alla formazione di triioduro e la successiva ossidazione a iodio mentre a concentrazioni inferiori è visibile una sola onda corrispondente all'ossidazione diretta dello ioduro a iodio.

La presenza di un picco a potenziali più positivi è da attribuire all'ossidazione successiva dello ioduro o iodio adsorbiti sulla superficie dell'elettrodi di platino a  $I_2$ .

Facendo variare il potenziale in senso inverso si osserva un'unica onda di ossidazione il cui potenziale di scarica corrisponde approssimativamente al potenziale del picco di assorbimento. Tale onda è stata attribuita all'ossidazione dello ioduro a  $I_2$ ; gli stadi di ossidazione intermedi non possono essere osservati in quanto all'elettrodo di platino è assente ioduro chemiadsorbito. Pertanto l'ossidazione dello ioduro a iodio porta alla formazione di uno strato passivante l'elettrodo.

L'aggiunta di iodio a soluzioni contenenti ioduro provoca la comparsa di una sola onda in riduzione e l'aumento del picco relativo all'adsorbimento dello ioduro.

Misure voltammetriche effettuate su soluzioni di iodio hanno confermato il comportamento osservato per lo ioduro.

Dai risultati ottenuti possiamo affermare, in analogia a quanto osservato in soluzioni acquose da vari autori (10-11), che in Acetammide fusa il comportamento elettrochimico del sistema ioduro/iodio su elettrodi di platino e' condizionato da fenomeni di adsorbimento e di passivazione.

#### Bibliografia:

- 1) P.Desideri, L.Lepri, D.Heimler, Encyclopedia of electrochemistry of the elements (Ed. by A.J.Bard) Vol. 1 - Dekker, New York (1973).
- 2) I.V.Nelson, R.T.Iwanoto, J. Electroanal. Chem., 7 (1964), 218-221.
- 3) G.Durand, E.Tremillon, Anal.Chim. Acta 49, (1970), 135-149.
- 4) M.Mastragostino, G.Casalbone, S.Valcher, J.Electroanal.Chem., 44, (1973), 37.
- 5) V.A.Macagno, M.C.Giordano, Electrochim. Acta, 14, (1969), 335.
- 6) A.J.Arvia, M.C.Giordano, J.J.Podesta', Electrochim. Acta, 14, (1969), 389.
- 7) B.Lopez, T.Iwasita, M.C.Giordano, J.Electroanal. Chem., 47, (1973), 409.
- 8) J.M.Nigretto, M.Jozefowicz, Electrochim. Acta 19, (1974), 809.
- 9) J.C.Verhoef, E.Barendrecht, Electrochim. Acta, 23 (1978), 433-438.
- 10) I.M.Kolthoff, J.Jordan, J. Amer. Chem. Soc., 75, (1953), 1571.
- 11) A.T.Hubbard, R.A.Osteryoung, F.C.Anson, Anal.Chem. 38, (1966), 692.

MISURE SPETTROSCOPICHE-POTENZIOMETRICHE E TERMICHE DEI SITI ACIDI  
IN ZEOLITI.

V. Zamboni - E. Santoro - G. Geniram  
MONTEDIPE S.p.A. - Centro Ricerche Bollate (MI)

Le zeoliti, che hanno già avuto uno sviluppo come setacci molecolari, trovano sempre maggior impiego nel campo della catalisi, specie dopo lo sviluppo della classe ZSM.

Questo tectosilicato cristallino ad alto rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , avente una canalizzazione tridimensionale con diametro circa 6 Å, viene usato nei processi petrolchimici in forma acida od in forma cationica che genera acidità per idrolisi. L'attività catalitica è infatti dipendente dalla misura, dalla forma e dalla distribuzione dei siti acidi (1).

Il metodo classico di Benesi (1957) di titolazione dei siti in solventi non acquosi con n-butilamina, in presenza di indicatori a diverso  $\text{pK}_a$ , è risultato insoddisfacente nel caso di zeoliti ad alto rapporto e piccole dimensioni dei canali (2).

Informazioni più complete sulla natura e sulla forza dei siti si ottengono su adsorbati di zeoliti con opportune molecole "sonda" ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{nC}_6\text{H}_9\text{NH}_2$ ) mediante metodi di spettroscopia IR e di termodesorbimento.

Il presente lavoro esamina questi metodi e li confronta con una titolazione scambio in mezzi acquosi su zeoliti a diversa forza acida.

Le caratteristiche dei campioni esaminati, appartenenti alla classe delle mordeniti e delle ZSM-5, sono riassunte in tabella ove sono citati i riferimenti bibliografici dei metodi di preparazione. Le forme acide sono state ottenute per calcinazione della forma

$\text{NH}_4$  fra 450 e 550°C a gradiente termico controllato.

La struttura e composizione è stata determinata con misure DRX, IR, SEM e AAS (3).

#### Acidità per scambio ionico in fase acquosa

L'acidità totale è stata valutata da scambi ripetuti con acetato di Cs(Na). La capacità di scambio ionico è stata misurata in sospensione acquosa dall'isoterma di scambio secondo Barrer (4) con serie di cationi monovalenti ( $C = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Ag}$ ) a temperatura ambiente. Si osserva così che mentre nella ZSM-5 tutti i siti sono egualmente accessibili ai cationi, nella mordenite lo scambio è limitato dalla dimensione di questi. Si sono inoltre ricavati i coefficienti di selettività (affinità) della mordenite e della ZSM-5 per i diversi cationi, ritrovando la sequenza  $\text{Cs}^+ \geq \text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ag}^+ > \text{Na}^+$ .

La selettività per lo ione  $\text{H}_3\text{O}^+$  è stata utilizzata come indice della forza acida, a temperatura ambiente.

Le misure di scambio hanno permesso inoltre di evidenziare la presenza di specie cationiche dell'Al e quindi di valutare la stabilità della zeolite alla dealluminazione.

#### Acidità per adsorbimento

Il numero e la natura dei diversi siti (Brønsted, Lewis, superacidi) è stato misurato con il metodo spettroscopico IR secondo Hughes & White (5) usando sia piridina che 2,6 lutidina come molecole sonda. Le concentrazioni relative dei diversi siti sono state calcolate usando i coefficienti di estinzione delle varie specie adsorbite (6). La forza del sito è stata valutata con misure di desorbimento termico e chimico delle basi organiche (ammonio e butilamina) associate ai siti acidi. Il desorbimento è stato seguito con esame

spettro IR a diverse temperature e con analisi termica e calorimetrica (3). Ad esempio la stabilità dei sali di ammonio è valutabile sia dalla temperatura di decomposizione (massimo del picco endotermo in DTA) che dal calore di dissociazione (o combustione nel caso della butilamina).

Gli spettri IR, relativi a campioni dopo desorbimento a diverse temperature fra 523° e 773°K, permettono di quantificare le specie di piridina chemiadsorbite presenti.

Questi dati, oltre a fornire correlazioni fra densità - forza dei siti e tipo di zeolite, hanno permesso di seguire gli effetti dei processi di attivazione e scambio sulla formazione dei siti cataliticamente attivi.

#### Bibliografia

1. P. Jacobs - Carboniogenic Activity in Zeolites - Elsev. 1977
2. D. Barthomeuf - J. Phys. Chem. 83, 767, 1979
3. E. Moretti e all. - Comunicazione VI° Inter. Conf. Zeolite Reno - luglio 1983
4. R. Barrer e J. Klinowski - J. Chem. Soc. F.T. 71, 690, 1975
5. T. Hughes & White - J. Phys. Chem. 71, 2192, 1967
6. V. Zamboni e all. - in stampa 3° Convegno Italiano di Catalisi Rimini settembre 1982

Tipo ZEOLITE	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Formula chimica cella unitaria	Canalizzazione N.T. $\varnothing$ (Å)
Mordenite H (1)	14	$\text{Na}_{0.3} \text{H}_{5.7} \text{Al}_6 \text{Si}_{42} \text{O}_{96}$	12 6.7x7.0*
ZSM-5 t.28 (2)	26	$\text{Na}_{0.2} \text{H}_{6.8} \text{Al}_7 \text{Si}_{89} \text{O}_{192}$	10 5.2x5.6***
ZSM-5 t.70 (2)	60	$\text{H}_3 \text{Al}_3 \text{Si}_{93} \text{O}_{192}$	10 idem
Silicoalluminato amorfo (3)	24	$(\text{Na}_2\text{O})(\text{NH}_4)_{\frac{1}{2}} \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2$	- -

(1) Zeolom (2) A. Erden J.Catal. 60, 241, 1979

(3) M. Manton J.Catal. 60, 156, 1979

EFFETTI DEL TRATTAMENTO TERMICO E DELL'UMIDITA' DEL GAS VETTORE  
SULLA CAPACITA' DI ADSORBIMENTO DI POLIMERI POROSI

Adalberto Betti, Simona Coppi, Gabriella Elo e Corrado Bighi

Istituto Chimico dell'Università. Cattedra di Chimica Analitica  
via Borsari,46 - 44100 FERRARA

I polimeri porosi sono da lungo tempo impiegati come packing di colonne cromatografiche e di trappole per la concentrazione di inquinanti dell'aria. Ancora oggi numerosi sono gli studi teorici e applicativi riguardanti la loro caratterizzazione (1).

Brown (2) e Crisp (3) hanno esaminato dettagliatamente molti aspetti pratici per ciò che concerne la loro utilizzazione nei sistemi di preconcentrazione, tuttavia permangono ancora molte contraddizioni sulla scelta della temperatura di condizionamento più opportuna.

In questo lavoro viene esaminata l'influenza della diversa temperatura di trattamento sulle capacità di adsorbimento di Porapak Q, Chromosorb 101, 102 e Tenax GC. Inoltre è valutata la linearità della relazione  $\ln V_g \div 1/T$  relativamente al diverso condizionamento termico e al contenuto di umidità del gas vettore.

I risultati ottenuti mostrano come per i copolimeri dello stirene il trattamento termico influenzi le caratteristiche di adsorbimento. La linearità di  $\ln V_g - 1/T$  è ottenuta solo quando la temperatura di condizionamento coincide con quella limite indicata nei bollettini delle ditte produttrici. I risultati sono discussi in relazione a dati di stabilità termica dei polimeri rilevati in letteratura (4,5) e a dati ottenuti da misure di corrente di fon

do di un rivelatore FID collegato a colonne riscaldate a differenti temperature.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) G. Castello e G. D'Amato: J. Chromatog., 254 (1983) 69.
- 2) R. H. Brown e C.J. Furnell: J. Chromatog., 178 (1979) 79.
- 3) S. Crisp: Ann. occup. Hyg., 23 (1980) 47.
- 4) J.M. d'Aubigne e G. Guiochon: Chromatographia, 3 (1970) 153.
- 5) J. Adams, K. Menzies e P. Levins: "Selection and evaluation of sorben resins for the collection of organic compounds". EPA Report 600/7-77-044, Apr. 1977.

DIAGRAMMI LOGARITMICI PER LE TITOLAZIONI  
COMPLESSOMETRICHE IN RITORNO

Carlo MACCA'

Istituto di Chimica Analitica, Università di Padova

E' stato recentemente dimostrato<sup>1</sup> che le titolazioni complessometriche in ritorno hanno un campo di applicazione molto più ampio di quello usuale. Infatti, contrariamente a quanto comunemente affermato, nella titolazione potenziometrica o con un indicatore adatto è conveniente usare come titolante una specie che dà un complesso molto più stabile che l'analita.

Il metodo più rapido per prevedere le caratteristiche e l'andamento d'una titolazione complessometrica si basa sull'impiego del diagramma logaritmico delle concentrazioni d'equilibrio,<sup>2</sup> combinato con l'equazione dell'errore di titolazione.<sup>3,4</sup> Nel presente lavoro vengono descritti i diagrammi logaritmici che permettono di affrontare in modo semplice il trattamento teorico delle titolazioni complessometriche in ritorno.

In figura è rappresentato un tipico diagramma per la titolazione d'una soluzione contenente l'analita M e un eccesso del chelante Y con il titolante N che dà un complesso NY più stabile che MY. Il diagramma, in cui sono rappresentate le concentrazioni d'equilibrio delle diverse specie in funzione della concentrazione d'equilibrio del titolante ( $\log[i] = f(pN)$ ), è costituito in gran parte da segmenti lineari, facilmente tracciabili a partire da pochi punti di convergenza, che vengono completati con gli opportuni raccordi.

Combinando col diagramma logaritmico le equazioni dell'errore di titolazione, riferito vuoi alla titolazione in ritorno di M,

$$N + Y \rightleftharpoons NY \quad \epsilon = \frac{[Y] - [M] - [N]}{C_M},$$

vuoi alla reazione globale

$$N + Y + MY \rightleftharpoons NY + M \quad \epsilon = \frac{[N] - [Y] - [MY]}{C_Y},$$

si può prevedere con buona precisione l'andamento della titolazione, particolarmente in prossimità dei punti d'equivalenza, e ricavare rapidamente le curve di titolazione  $pN/\epsilon$ ,  $pM/\epsilon$  o  $pY/\epsilon$ ; si

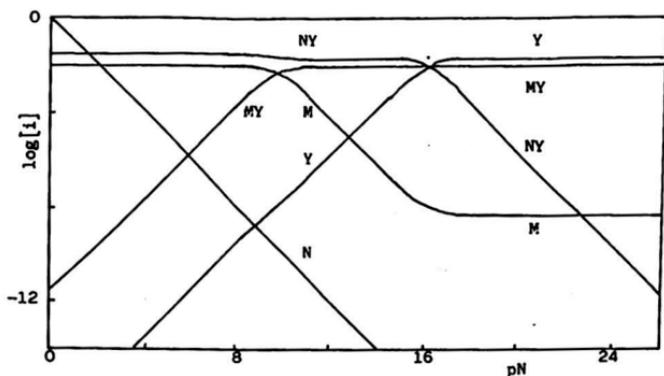


Diagramma logaritmico per la titolazione d'una soluzione contenente  $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol/l di M e  $2,00 \cdot 10^{-2}$  mol/l di Y con N.  $K_{MY} = 10^{8.00}$ ,  $K_{NY} = 10^{16.00}$ .

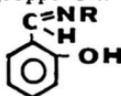
possono inoltre discutere la possibilità di determinare costanti di stabilità mediante titolazioni potenziometriche in ritorno e le modalità più opportune per tali determinazioni.

1. C. Maccà, *Analyst*, 108 (1983) 395
2. A. Johansson, E. Wänninen, in I. M. Kolthoff, P.J. Elving, Eds., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I Vol. 11, Wiley, New York 1975, p. 7117.
3. C. Maccà, G. G. Bombi, *J. Chem. Educ.*, in corso di stampa.
4. C. Maccà, G. G. Bombi, *EUROANALYSIS IV*, Helsinki 1981, Abstract n° 423 P. Lavoro inviato per la pubblicazione.

Determinazione della dodecilammina in soluzione acquosa  
mediante spettroscopia derivativa

M. Barbaro, C. Cozza, M.A. Esposito, B. Passariello.

Il metodo indiretto è largamente impiegato negli studi di flottazione per seguire l'adsorbimento di un collettore: esso consiste nel determinare la quantità di sostanza adsorbita per differenza tra la concentrazione della soluzione prima e dopo il contatto con il minerale. Nel presente lavoro, dovendo seguire l'adsorbimento della dodecilammina su un minerale di smithsonite ( $ZnCO_3$ ) si è fatto uso di due tecniche di determinazione: la spettrofotometria nel visibile e la cromatografia in fase liquida. Per quanto riguarda la spettrofotometria nel visibile si è proceduto alla estrazione dell'ammina dalla fase acquosa con cloroformio, e alla sua determinazione colorimetrica con aldeide salicilica. L'aldeide salicilica forma infatti con l'ammina una base di Schiff, caratterizzata dal gruppo C=N



che assorbe alla lunghezza d'onda di 420 nm., per la transizione  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Tutte le misure sono state eseguite in derivata seconda con intervallo di derivazione 8, mediante uno spettrofotometro mod. 330 della Perkin-Elmer. Entro i limiti di sensibilità compresi tra  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  g/ml di dodecilammina, la precisione del metodo è risultata inferiore al 3,67% e l'errore percentuale inferiore al 2,22%.

Per quanto riguarda invece la cromatografia liquida si è

impiegata come fase mobile acqua; la colonna era di tipo Shodex S-801/S e il flusso era di 1 ml/min. E' stato utilizzato un apparecchio Perkin-Elmer serie 2 con un rivelatore LC85, alla lunghezza d'onda di 203 nm. In tali condizioni, sensibilità e precisione sono entrambe molto elevate: il limite inferiore di concentrazione determinabile è infatti di  $10^{-6}$  g/ml ed il coefficiente di variazione è del 2,23%. Il metodo cromatografico è più sensibile e rapido di quello colorimetrico, e può pertanto essere utilizzato per determinare concentrazioni di ammina 100 volte inferiori. La precisione dei due metodi è comparabile. Entrambi i metodi sono estendibili alla determinazione di ammine primarie di ogni tipo.

"CAMPIONATORI ATTIVI DIFFUSIONALI": ELIMINAZIONE DELL'INTERFERENZA  
DOVUTA ALLA FRAZIONE AEROSOLICA NEL CAMPIONAMENTO DEI VAPORI ORGANICI.

G. Bertoni, A. Febo, C. Perrino, M. Possanzini

Istituto Inquinamento Atmosferico C.N.R.  
Area della Ricerca di Roma  
Via Salaria km. 29,300 - C.P. 10  
00016 Monterotondo Stazione (Roma)

I dispositivi "attivi" di arricchimento dell'aria attualmente in uso, che presentano un'efficienza ottimale per il campionamento di vapori organici, risultano in grado di eseguire, con un'efficienza non trascurabile, anche il campionamento di specie presenti sotto forma di aerosoli.

Poiché vapori ed aerosoli sono responsabili di effetti nocivi di versi all'interno dell'organismo, la discriminazione tra le due frazioni, al di là del semplice rigore scientifico, riveste una notevole importanza ai fini dell'igiene ambientale. Soprattutto nei casi in cui, come in alcune lavorazioni industriali ed in molte emissioni, il materiale particolato è presente in elevata concentrazione, è quanto mai utile poter disporre di un campionatore in grado di operare una discriminazione fra le due frazioni.

In questo lavoro viene descritto un campionatore "attivo" che, basandosi sulla diversa velocità di diffusione di vapori e particelle e su di una particolare geometria, consente l'adsorbimento su di un adatto supporto esclusivamente della frazione vapore, mentre quella aerosolica fuoriesce inalterata e può eventualmente essere raccolta con i sistemi tradizionali.

Vengono inoltre valutate l'efficienza del dispositivo, che risulta in accordo con quanto previsto dalla teoria, e le prestazioni ottenibili utilizzando diversi materiali adsorbenti e diverse tecniche di deadsorbimento del campione.

## ANALISI DELLA STABILITÀ TERMICA DI MISCELE DIMETILFORMAMMIDE-TETRACLORURO DI CARBONIO

Paolo CARDILLO, Alberto GIRELLI

*Stazione sperimentale per i Combustibili, San Donato Milanese*

### Introduzione

La dimetilformamide (DMF) è molto impiegata quale mezzo di reazione grazie al suo eccellente potere solvente per numerosi composti organici e inorganici (1). Nell'industria del petrolio si impiega come solvente selettivo per l'estrazione degli idrocarburi aromatici.

La DMF accelera molte reazioni organiche esercitando un effetto catalitico. Con composti di elevata reattività si deve tenere conto di questo effetto, in quanto con la velocità di reazione aumenta la velocità di svolgimento del calore.

La letteratura riporta numerosi esempi di reazioni effettuate in presenza di DMF che hanno avuto un decorso esplosivo. Particolarmente pericolose risultano le reazioni con composti alogenati, soprattutto in presenza di ferro, che però non sembra siano state sufficientemente studiate (2).

In questo lavoro vengono presentati e discussi i risultati di prove di stabilità termica della miscela DMF/CCl<sub>4</sub> 1:1 ottenuti mediante calorimetria adiabatica.

### Apparecchiatura e modo di procedere

Calorimetro adiabatico ARC (Accelerating Rate Calorimeter della Columbia Scientific Industries) appositamente progettato per lo studio di reazioni esotermiche potenzialmente pericolose (3-4).

In portacampioni sferici di Hastelloy C (peso 20 g e volume 8 mL) sono stati introdotti circa 1,2 g di miscela DMF/CCl<sub>4</sub> 1:1 in peso. Si è così avuto un grado di riempimento di 0,15 g/mL e un'inerzia termica (3)  $\phi = 6,5$ , assumendo come calori specifici rispettivamente 1,439 J (g K)<sup>-1</sup> per la miscela e 0,418 J (g K)<sup>-1</sup> per l'Hastelloy C.

In figura sono riportate la velocità di autoriscaldamento e la velocità di aumento della pressione, unitamente all'aumento di pressione, in funzione della temperatura. La curva di autoriscaldamento in condizioni adiabatiche indica che la reazione esotermica inizia a 98 °C e termina a 120 °C. La massima velocità di reazione si ha a 113 °C.

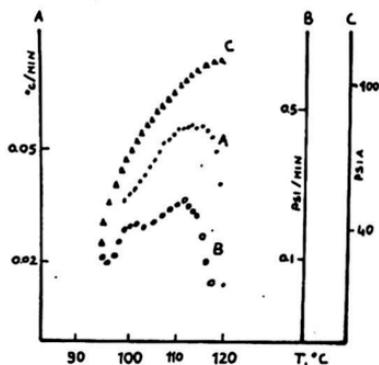
Tenendo conto di  $\phi = 6,5$  dal  $\Delta T$  strumentale ( $\Delta T_s$ ) si calcolano  $\Delta T$ ,  $T_f$  e  $\Delta H$  per il campione isolato (indipendente cioè dal portacampio

ne) mediante le equazioni seguenti:

$$\Delta T = \phi \Delta T_s = 6,5 \times 22 = 143 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_f = T_0 + \phi \Delta T_s = 98 + 143 = 241 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H = c_p \phi \Delta T_s = 1,439 \times 143 = 205,8 \text{ Jg}^{-1}$$



#### Conclusioni

Contrariamente a quanto finora ritenuto la DMF reagisce esotermicamente e con aumento di pressione con il  $\text{CCl}_4$  anche in assenza di ferro, a temperatura inferiore a  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Il calore svolto dalla reazione ( $205,8 \text{ Jg}^{-1}$ ) in condizioni adiabatiche è sufficiente a far aumentare la temperatura di  $143 \text{ } ^\circ\text{C}$ . In caso di perdita di controllo termico la temperatura finale può superare i  $240 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

- A) Velocità di autoriscaldamento  
B) Velocità aumento pressione  
C) Aumento pressione

#### Bibliografia

- (1) R.S. Kittila: Dimethylformamide Chemical Uses. Du Pont, Wilmington, Delaware, 1967
- (2) L. Bretherick: Handbook of Reactive Chemical Hazards, Butterworths, Londra, 1979. 2° Ed., pag. 444
- (3) D.I. Townsend, J.C. Tou: Thermochim. Acta 37, 3073 (1980)
- (4) P. Cardillo, A. Girelli: Chimica e Industria 64, 231 (1982)

**Determinazione di tracce di Molibdeno mediante spettrofotometria di assorbimento atomico in fiamma e mediante atomizzazione elettrotermica**

*Anna Maria Che, Daniela Carati e Claudio Stefanelli*

Istituto Chimico "G. Ciamician" dell'Università - Scuola di Specializzazione in Chimica Analitica - Via Selmi, 2 - 40126 Bologna (Italy)

E' stato messo a punto un metodo semplice, sensibile e rapido per la determinazione del Mo mediante AAS, sia in fiamma  $N_2O-C_2H_2$ , che mediante atomizzazione elettrotermica, utilizzando (a pH 2,6) come complessante-estrante dell'elemento in esame una miscela di acetilacetone + acetone (20% v/v) per la fiamma, ed acetilacetone puro per il fornello.

Sono stati studiati in particolare, sia in fiamma che in fornello, i fattori influenzanti la determinazione del Mo, le condizioni sperimentali ottimali, l'intervallo di linearità della curva di taratura, i limiti di rivelabilità, la deviazione standard relativa percentuale e l'errore percentuale.

E' stato esaminato altresì l'effetto di ioni eventualmente interferenti:  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$ , estraibili, se presenti in matrice, dall'acetilacetone insieme al Mo. Nel caso delle determinazioni in "ETA", non si sono riscontrate interferenze degne di rilievo, mentre nel caso della "fiamma", gli effetti dei pochi interferenti (Ti e V) sono facilmente eliminabili.

Senza preconcentrazione, i limiti di rivelabilità in fornello, permessi dal metodo, sono dell'ordine di grandezza del ng/ml, mentre con preconcentrazione dei campioni, arrivano al pg/ml.

Il metodo è stato applicato alla determinazione del Mo in acque potabili e minerali.

USO DI PARAMETRI CHIMICO-ANALITICI NELLA CLASSIFICAZIONE DI VINI D'ORIGINE. APPLICAZIONE DI METODI STATISTICI MULTIVARIATI.

I. Moret, G. Scarponi, P. Cescon

Cattedra di Chimica Analitica, Facoltà di Chimica Industriale  
Università di Venezia

Precedentemente è stata discussa l'applicabilità del metodo statistico dell'analisi discriminante multipla al problema della differenziazione di tre vini bianchi veneti (Soave classico, Prosecco di Conegliano-Valdobbiadene, Verduzzo del Piave) per mezzo dei seguenti parametri chimico-analitici: sodio, potassio, calcio, magnesio, cloruro, pH, acidità totale, fosforo, ceneri e alcalinità delle ceneri (1,2). E' stato anche mostrato che, a causa della variabilità del prodotto nelle annate, per ottenere risultati conclusivi è necessario disporre di dati relativi a vini provenienti da più vendemmie (3).

Seguendo questo programma sono stati analizzati campioni dei tre vini provenienti dalle vendemmie 1980 e 1981 ed i risultati aggiunti a quelli già disponibili. I risultati dell'analisi discriminante mostrano una classificazione corretta apparente complessiva dell'87,7% ed una stima del valore reale atteso dell'81,6%. Come dalle elaborazioni precedenti si evidenzia che i due vini Prosecco e Verduzzo non possono essere nettamente differenziati tra loro sulla base dei soli dieci parametri fin qui utilizzati e che una piccola incertezza nella classificazione dei due vini permane anche negli anni.

Per confronto è stato anche utilizzato il metodo di classificazione non parametrico dei k-più vicini (k-nearest neighbour, kNN) (4). In questo caso la classificazione corretta va da 82,5% (con k=1) a 87,7% (con k=5). L'ultimo valore, superiore alla stima corretta ottenuta mediante analisi discriminante, sembra essere influenzata dalla differente numerosità dei campioni.

Per migliorare la classificazione, nelle annate successive al 1977 sono stati presi in considerazione anche i seguenti parametri di natura prevalentemente organica: litio, densità ottica a 420 nm, polifenoli totali, alcoli superiori totali, 1-propanolo, 2-metil-1-propanolo, 2-metil-1-butanolo + 3-metil-1-butanolo, azoto totale, estratto netto. Inoltre sono stati anche analizzati ed introdotti nell'elaborazione statistica campioni di vino Tocai di Lison D.O.C.. Risultati preliminari mostrano un netto miglioramento della classificazione. In particolare si ottiene una classificazione corretta apparente del 100% nella differenziazione dei tre vini Soave, Prosecco e Verduzzo e del 97,8% nella differenziazione dei quattro vini.

#### Bibliografia

- 1) I. Moret, G. Scarponi, G. Capodaglio, S. Zanin, G. Camaiani, A. Toniolo, Am. J. Enol. Vitic., 31(1980)245.
- 2) G. Scarponi, I. Moret, G. Capodaglio, Riv. Vitic. Enol., 34(1981) 254.
- 3) G. Scarponi, I. Moret, G. Capodaglio, P. Cescon, J. Agric. Food Chem., 30(1982)11'ç.
- 4) B. R. Kowalski, C. F. Bender, Anal. Chem., 44(1972)1405.

METODI DI ESTRAZIONE DI SOSTANZE UMICHE DA FERTILIZZANTI ORGANICI OTTENUTI DA RESIDUI LIGNOCELLULOSICI.

E.Roletto, V.Zelano e P.Ottino  
Istituto di Analisi Chimica Strumentale  
Università di Torino

Sono sempre più numerosi i fertilizzanti organici ottenuti da residui lignocellulosici o da miscele di questi con fanghi di varia origine, ma non esiste alcun criterio di uniformità nella definizione delle loro caratteristiche. E' quindi di attualità il problema di valutare correttamente il valore chimico-agronomico di questi prodotti, tenendo presente che il loro effetto benefico sul suolo agricolo è da attribuire, più che alla presenza di macro e microelementi nutritivi, all'apporto di sostanze umiche. Abbiamo quindi affrontato il problema della estrazione dei materiali umici da due fertilizzanti ottenuti da cortecce di pioppo e da cortecce di abete.

Poiché da studi sulle sostanze umiche estratte da suoli organici (torbe) risulta che gli estraenti più interessanti sono costituiti da soluzioni di NaOH e di pirofosfato di sodio abbiamo preso in considerazione questi due estraenti. Si è studiata l'influenza, sulla qualità e sulla quantità delle sostanze umiche estratte, dei seguenti fattori: - tempo di estrazione; - rapporto prodotto-estraente; - numero di estrazioni; - grado di macinazione del prodotto. I materiali umici estratti sono stati caratterizzati, dal punto di vista qualitativo,

mediante gel-filtrazione su Sephadex.

L'elaborazione statistica dei risultati ottenuti permette di mettere in evidenza un effetto altamente significativo del tipo di estraente, del tempo di estrazione, del rapporto prodotto-estraente e del grado di macinazione del prodotto sulla quantità e sulla qualità delle sostanze umiche estratte. Inoltre risulta che per estrarre in modo quantitativo i materiali umici sono necessarie almeno tre estrazioni.

I risultati ottenuti permettono di concludere che la soluzione di pirofosfato di sodio (a forza ionica 0,5 M e  $\text{pH}=9,0$ ) è l'estraente più adatto per valutare la quantità e la qualità dei materiali umici presenti nei prodotti esaminati. Inoltre, dato l'effetto altamente significativo delle condizioni sperimentali sulla quantità di sostanze umiche estratte e sulla loro ripartizione in base alle masse molecolari nominali, risulta indispensabile definire delle norme per l'estrazione di queste sostanze.

APPROCCIO TEORICO, SPERIMENTALE E CENOMETRICO A PROBLEMI ACIDO-BASE AVANZATI

Elio Scarano, Riccardo Belli, Paolo Naggari  
 Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza", Roma

Si incontrano in letteratura una serie di problemi, interessanti svariati campi (inquinamento ambientale; oceanografia; chimica biologica, clinica, farmaceutica; etc.), che possono essere definiti come problemi acido-base di Brønsted-Lowry (BL) avanzati. I sistemi oggetto di indagine conoscitiva sono per lo più soluzioni acquose con le seguenti caratteristiche generali: -forza ionica (I) non nota, bassa (acqua piovana), media (acqua di estuari), alta (acqua marina); -metri da semplici a molto complesse (liquidi biologici); -contenenti specie chimiche acido-base BL in numero (n) imprecisato, a concentrazione non nota, in genere bassa (limite massimo 10-4M); -contenenti CO<sub>2</sub> in quantità non nota e facilmente variabile; -a pH maggiore di 4 (CO<sub>2</sub> interferisce), o minore di 4.

I problemi che si presentano al chimico analitico sono: -determinazione della concentrazione (IHI) e della attività (aH) idrogenionica; -definizione di scale di pH; -definizione di neutralità di soluzioni acquose; -determinazione di n, dei valori delle costanti acide (K<sub>H</sub>), delle concentrazioni analitiche (C<sub>i</sub>) ed attuali (I<sub>i</sub>), del contenuto di CO<sub>2</sub> libero (FCO<sub>2</sub>) e totale (CCO<sub>2</sub>), di I.

Per la soluzione di questi problemi occorre uno sforzo congiunto di avanzamento teorico, sperimentale e chemometrico.

La parte teorica riguarda: -trattazione rigorosa delle reazioni acido-base BL, e del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>; -criteri di definizione di scale di pH; -convenzioni sulle attività di ioni singoli; -calcolo dei potenziali di giunzione liquida (E<sub>j</sub>); -definizione di materiali di riferimento (MR).

La parte sperimentale comprende: -misure potenziometriche di alta affidabilità, precisione e sensibilità; -metodi di preparazione e di certificazione di MR; -apparecchiature e procedimenti adattati.

La parte chemometrica riguarda: -metodi matematici, algoritmi e programmi per lo sviluppo della parte teorica, per esperimenti simulati e per la ottimizzazione di esperimenti reali; -metodi matematici e statistici (stima dei parametri, lineare e non; metodi simplex), algoritmi e programmi per il computer per il trattamento dei dati sperimentali.

La complessità della ricerca ha portato alla necessità, per noi, di sviluppare autonomamente parti di essa, e di connettere successivamente queste parti. Pertanto solo dopo tempi lunghi si sono realizzate le condizioni per affrontare problemi reali, a partire dai più semplici. Ovviamente la ricerca continua. Nella impossibilità di riferire per esteso sulla ricerca, si elencano qui di seguito gli obiettivi conseguiti, alcuni già noti, altri inediti.

- Teoria e chemometria delle reazioni acido-base BL (1) e del sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (2).
- MRG-HCl, miscele gassose di HCl in aria o azoto, a livelli di concentrazione di ppm v/v (3).
- MRG-CO<sub>2</sub>, miscele gassose di CO<sub>2</sub> in aria o azoto, dal 100% a ppm v/v (4).
- MRL-HCl, soluzioni acquose di HCl in KCl, con I definita; precisione ed accuratezza migliori di 0.1% (titoli determinati in assoluta non dipendenza dalle interferenze di CO<sub>2</sub> e di indicatori acido-base).
- Influenza di I e di E<sub>j</sub> sui risultati analitici e su scale autonome di pH, per gli intervalli di pH 2.5-4 e 5-9.
- Analisi di piogge acide sintetiche (componenti: acidi forti ed altri acidi con pK<sub>B</sub> fino a 5; intervallo di pH di lavoro: 2.5-4; titolanti: MRL-HCl).
- Definizione teorica ed operativa di neutralità di soluzioni acquose, utilizzando MRG-CO<sub>2</sub> per l'indagine.
- Determinazione di componenti acido-base BL, con pK<sub>B</sub> fino a 10, in soluzioni a pH maggiore di 4 (intervallo di pH di lavoro: 5-9; mezzo di indagine: MRG-CO<sub>2</sub>).
- Determinazioni di PCO<sub>2</sub> e di COO<sub>2</sub> in ogni tipo di campione.

- (1) E. Scarano, L. Campanella, P. Naggari, R. Belli, *Ann. Chim. (Roma)*, **72**, 157 (1982).
- (2) E. Scarano, C. Calcagno, L. Cignoli, *Ann. Chim. (Roma)*, **68**, 747 (1978).
- (3) E. Scarano, C. Calcagno, L. Cignoli, *Anal. Chim. Acta*, **110**, 95 (1979).
- (4) E. Scarano, P. Naggari, R. Belli, "IV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica della SCI", Urbino, 6/9 settembre 1982.

OSSERVAZIONI SULL'IMPIEGO DELLA DIFFRAZIONE DI RAGGI X DA POLVERI  
PER LA CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI

M.Nardelli e A.Mangia

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università degli  
Studi di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica  
Diffrattometrica del C.N.R., Via M.D'Azeglio 85, 43100 Parma

La diffrazione dei raggi X da campioni policristallini (polveri) fornisce informazioni non ottenibili con altri metodi chimici e chimico-fisici. In particolare permette la caratterizzazione e la determinazione delle diverse forme di una stessa sostanza, che presenti polimorfismo. Da tempo impiegata per la caratterizzazione di materiali minerali ed inorganici, anche nel campo delle sostanze organiche ha trovato e trova applicazioni, come ad esempio in campo farmaceutico dove permette spesso anche di risolvere problemi di tecnica farmaceutica.

L'evoluzione nella strumentazione e nei mezzi di elaborazione dei dati, ha permesso di migliorare l'accuratezza degli spettri, l'ordinamento dei quali non è pertanto più un problema insormontabile. Le apparecchiature che permettono di ottenere la digitalizzazione degli spettri sono ormai entrate nell'impiego corrente, ma sono soprattutto i metodi a localizzazione (Guinier) che forniscono i dati più accurati. Notevole evoluzione si è avuta nei procedimenti di analisi del profilo dei picchi, con l'obiettivo di risalire da questo alla struttura della sostanza (analisi di Rietvelt). Anche limitando l'impiego di questi mezzi alla sola valutazione della posizione e della intensità dei picchi di diffrazione, con conseguente indicizzazione e determinazione delle costanti reticolari, i dati che si ottengono sono di rilevante importanza pratica.

Largamente diffuso è l'impiego di banche date (JCPDS) per l'identificazione delle varie fasi cristalline, identificazione che risulta notevolmente facilitata nella ricerca automatica, se basata sulle costanti reticolari. Per i riferimenti nei confronti è tuttavia necessario ricondurre i dati ad una cella univocamente definita (cella ridotta di Niggli); questo comporta non solo la massima accuratezza nei dati originali relativi alla posizione dei picchi di diffrazione, ma anche l'affinamento delle costanti reticolari. Sono stati elaborati programmi di calcolo per risolvere

questi problemi.

Anche l'analisi di sistemi a più componenti, che presenta un notevole interesse pratico, e' possibile in diversi casi.

DETERMINAZIONE DELL'EFFICIENZA DI TRASMISSIONE IN FAT PER LO SPETTROMETRO ESCA LHS 10: SUE IMPLICAZIONI IN DETERMINAZIONI DI TIPO QUANTITATIVO DI ELEMENTI IN SUPERFICIE.

L. Sabbatini, A.G. Cavinato, E. Desimoni, C. Malitesta, P.G. Zambonin  
 Dipartimento di Chimica - Laboratorio di Chimica Analitica  
 Università degli Studi - Via Amendola, 173 - 70126 B A R I

La spettroscopia di fotoelettroni a raggi X (ESCA o XPS) è una tecnica di superficie largamente impiegata per analisi di tipo qualitativo e di speciazione nonché per ottenere informazioni sull'influenza che diversi leganti possono avere sull'"atomo centrale". Un aspetto generalmente sottovalutato di questa tecnica è la sua capacità di fornire risultati quantitativi. L'area di un picco fotoelettronico, infatti, può essere messa in relazione con la concentrazione di un elemento presente su una superficie. Salvo alcuni casi (si veda come esempio il riferimento 1) però, è difficile, e talvolta impossibile, produrre degli standard superficiali; la strada della calibrazione interna è dunque interdetta e l'analisi quantitativa viene generalmente effettuata utilizzando i fattori di sensibilità relativa riportati in letteratura (2).

L'uso indiscriminato di questi fattori, in realtà, può portare ad errori grossolani se non si tiene presente che la quantificazione del dato spettroscopico dipende da una serie di parametri che vanno dalla geometria del sistema di analisi, alle caratteristiche dell'analizzatore rivelatore, etc.. La corrente dei fotoelettroni emessi per unità di tempo dall'elemento di volume  $dx dy dz$  intorno a  $(x, y, z)$  dal sottolivello,  $K$  è data infatti da (3):

$$dI_k = |\text{flusso raggi X a } (x, y, z)| \times |\text{numero di atomi in } dx dy dz| \times |\text{cross section differenziale del sottolivello K}| \times |\text{probabilità di fuga senza collisioni}| \times |\text{efficienza di trasmissione}| \times |\text{efficienza di rivelazione}|$$

Di questi parametri la densità, la sezione d'urto e la profondità di fuga dipendono dall'elemento e dalla matrice in cui esso si trova, l'intensità dei raggi X può considerarsi costante in ogni punto del campione e l'efficienza di rivelazione è pure generalmente costante nell'intervallo di energie cinetiche interessate. Ciò che varia con l'energia cineti-

ca, diversamente da strumento a strumento, è l'efficienza di trasmissione degli elettroni. La conoscenza della variazione di questo parametro in funzione dell'energia cinetica è dunque fondamentale per il trasferimento dei dati quantitativi da uno spettrometro ad un altro e quindi per un corretto uso dei fattori di sensibilità relativa. Per strumenti che operano in FRR (fixed retarding ratio) la teoria predice (4) una dipendenza lineare della trasmissione con l'energia cinetica. La situazione è meno chiara per gli strumenti che operano in FAT (fixed analyser transmission). L'applicazione delle leggi dell'ottica elettronica suggerirebbe una relazione inversa con l'energia cinetica ma le possibilità di deviazione da queste leggi sono tali e tante da richiedere una verifica specifica di tale dipendenza per ogni modello di spettrometro.

In questo lavoro l'efficienza di trasmissione degli elettroni come funzione cinetica in FAT per uno spettrometro LHS 10 della Leybold-Heraeus, è stata determinata per confronto diretto con quella (nota) in FRR (5). I risultati indicano che la trasmissione varia con  $E^{-0.93 \pm 0.02}$ , che rappresenta una dipendenza molto vicina al valore teorico  $E^{-1}$ . Sulla base di questo dato i fattori di sensibilità della letteratura possono essere opportunamente corretti: i risultati di alcune analisi quantitative vengono riportati come esempi di applicazione.

#### Bibliografia

- 1] a) R.W. Phillips, *J. Colloid Sci.* 47, 687 (1974).  
b) L. Sabbatini, T. Dickinson, P.M.A. Sherwood, *Annali di Chimica*, 70, 137 (1980).
- 2] a) C.D. Wagner, *Anal. Chem.*, 44, 1050 (1972)  
b) H. Berthou, C.K. Jorgensen, *Anal. Chem.*, 47, 482 (1975)  
c) C.D. Wagner, *Anal. Chem.*, 49, 1282 (1977)  
d) S. Evans, R.G. Pritchard, J.M. Thomas, *J. Phys. C.*, 10, 2483 (1977)  
e) J.M. Adams, S. Evans, P.I. Reid, J.M. Thomas, M.J. Walters, *Anal. Chem.*, 49, 2001 (1977)
- 3] C.S. Fadley, in "Electron Spectroscopy" vol. 2 - Brundlé Baker ed.; Academic Press London (1978)
- 4] A. Barrie, in "Handbook of X-ray and U.V. Photoelectron Spectroscopy" cap. 2 - D. Briggs ed.; Heyden, London (1977)
- 5] V.M. Cross, J.E. Castle, *J. Electr. Spectr.*, 22, 53 (1981)

PROBLEMI CONNESSI ALLA DETERMINAZIONE DELL'ARSENICO NELL'ARIA COL METODO EAFEAS (ELECTROSTATIC ACCUMULATION FURNACE FOR ELECTROTHERMAL ATOMIC SPECTROSCOPY).

G. Torsi, F. Palmisano, L. Sabbatini, A. Nardelli

Dipartimento di Chimica - Laboratorio di Chimica Analitica  
Università degli Studi - Via Amendola, 173 - 70126 B A R I

L'Arsenico, nelle sue varie forme chimiche, è un contaminante atmosferico comunemente riscontrabile in aree ad elevata industrializzazione. Dati<sup>(1)</sup> dell'Environmental Protection Agency (EPA) indicano che, nei soli Stati Uniti, le emissioni contenenti arsenico si aggirano sulle 10'000 tonnellate/anno e che circa 1'500'000 di persone sono potenzialmente esposte a rischi derivanti da composti arsenicali<sup>(1)</sup>.

Le varie forme chimiche in cui l'Arsenico può essere presente nella atmosfera possono essere grossolanamente suddivise, sulla base della loro tensione di vapore, in tre classi:

- a) composti ad alta o media tensione di vapore presenti nell'atmosfera allo stato gassoso (es.  $AsH_3$ ,  $AsCl_3$ , etc.)
- b) composti ad apprezzabile tensione di vapore (vedi  $As_2O_3$  che sublima a  $192^\circ C$ )
- c) composti a tensione di vapore bassissima o nulla presenti solo in forma di particolato.

E' pertanto evidente che nella determinazione dell'Arsenico totale nell'aria, lo stadio di campionamento diventa estremamente critico data l'inadeguatezza dei metodi tradizionali nel catturare simultaneamente forme chimiche diverse in stati fisici diversi. Un differente approccio a questo problema può essere dato dal metodo EAFEAS (Electrostatic Accumulation Furnace for Electrothermal Atomic Spectroscopy) che consente, come precedentemente dimostrato, la cattura di particolato<sup>(2)</sup>, vapori atomici<sup>(3)</sup>

e/o vapori molecolari<sup>(4)</sup>.

In questa comunicazione vengono riportati i dati ottenuti su campioni simulati (contenenti composti rappresentativi di ciascuna delle classi precedentemente citate) e vengono discussi i pregi e le limitazioni del metodo. Vengono pure presentati una serie di dati su campioni reali.

#### Bibliografia

- 1) M. Sitting Editor "Toxic metals: pollution control and worker protection" Noyes Data Corp. N.J. 1976 pp. 19-34.
- 2) G. Torsi, E. Desimoni, F. Palmisano, L. Sabbatini, Anal. Chem. 53 (1981) 1035.
- 3) G. Torsi, E. Desimoni, F. Palmisano, L. Sabbatini, Analyst 107 (1982) 96.
- 4) G. Torsi, F. Palmisano, R. Rinaldi, Analyst (in press).

IMPIEGO DI ATOMIZZATORI ELETTROTERMICI  
PER MISURE DI SPETTROMETRIA MOLECOLARE IN FASE VAPORE

Paolo Tittarelli, Tiziana Zerlia e Giovanna Ferrari

Stazione Sperimentale per i Combustibili Viale A. de Gasperi, 3  
20097 San Donato Milanese

Nella determinazione di elementi in tracce ha acquistato grande importanza la spettrometria di assorbimento atomico senza fiamma che, mediante atomizzatori elettrotermici, permette di raggiungere bassi limiti di rivelabilità.

Recentemente si è dimostrato che questi atomizzatori elettrotermici lavorano con ottime prestazioni in un ampio intervallo di temperature (25-2700°C) e costituiscono quindi una adatta sorgente di vapori molecolari per indagini spettrometriche (1,2,3,4).

In pratica la spettrometria ultravioletta molecolare in fase vapore si realizza introducendo il campione nell'atomizzatore elettrotermico e riscaldandolo secondo un opportuno programma termico. I vapori che evolvono dalla superficie della grafite possono assorbire radiazioni ultraviolette e l'assorbimento è funzione della temperatura e della radiazione incidente. Si ottengono quindi curve di assorbanza/temperatura operando a lunghezza d'onda costante o curve di assorbanza/lunghezza d'onda operando a temperatura costante. E' infine possibile ricavare con riscaldamento o scansioni successive grafici tridimensionali assorbanza/lunghezza d'onda/temperatura.

In questo lavoro è stato usato uno spettrofotometro di assorbimento atomico (Perkin-Elmer mod. 5000) equipaggiato con lampada a deuterio e fornito di grafite (HGA 76-B o HGA 500) e si sono esaminati diversi campioni, liquidi (2,3) o solidi (4), prodotti puri o miscele complesse.

Nell'ambito dei prodotti petroliferi si sono studiati oli grezzi (identificandoli sulla base del loro profilo di assorbimento a 200 nm), benzine, gasoli e frazioni leggere di oli grezzi. In quest'ultimo caso grafici tridimensionali hanno permesso di ottenere informazioni sulla aromaticità e distribuzione di composizione delle frazioni in esame. E' stata dimostrata l'efficienza dell'atomizzatore a bassa temperatura; operando infatti a temperatura costante (30-70°C) si sono registrati gli spettri ultravioletti di aromatici puri (benzene, etilbenzene, toluene, xileni e naftalene). Sono stati poi studiati a 200 nm i profili di assorbimento di pigmenti organici ed inorganici (introdotti allo stato solido) e resine, costituenti principali di inchiostri e vernici. I diversi pigmenti vengono identificati sulla base delle caratteristiche dei loro profili di assorbimento in fase vapore: posizione, forma e altezza. Lo studio dei pigmenti ha permesso

di sfruttare al massimo la capacità del fornetto di raggiungere temperature elevate, riscaldando i pigmenti inorganici fino a 2300°C.

Inoltre l'atomizzatore è stato usato in maniera non convenzionale come sorgente di vapori molecolari che vengono esaminati anche mediante spettrometria infrarossa. Infatti l'atomizzatore elettrotermico è stato inserito in uno spettrometro infrarosso a trasformata di Fourier (Nicolet 6000 C) e si è misurato "in situ" l'assorbimento infrarosso dei vapori che evolvono dalla superficie della grafite. Anche in questo caso si sono ottenute rappresentazioni tridimensionali che consentono di studiare fenomeni di evaporazione e pirolisi di composti che mostrano una notevole stabilità termica e che quindi non possono essere esaminati in fase vapore mediante gascromatografia.

I maggiori vantaggi della tecnica descritta consistono nella rapidità della misura e nell'uso di una strumentazione commerciale impiegata con lievi modifiche. In particolare con una sola sorgente di vapori è possibile investigare l'intero campo di lunghezze d'onda che vanno dall'infrarosso all'ultravioletto.

- (1) K.C. Thompson, K. Wagstaff *Analyst* **104**, 668 (1979)
- (2) P. Tittarelli, L. Turrio Baldassarri, T. Zerlia *Anal. Chem.* **53**, 1706 (1981)
- (3) P. Tittarelli, G. Ferrari, T. Zerlia *At. Spectrosc.* **3**, 157 (1982)
- (4) P. Tittarelli, T. Zerlia, A. Colli, G. Ferrari *Anal. Chem.* **55**, 220 (1983).

REALIZZAZIONE ED APPLICAZIONI ANALITICHE A MATRICI REALI DI UN NUOVO ELETTRODO A MEMBRANA LIQUIDA, SELETTIVO VERSO L'ANIONE COLATO.

L. Campanella, L. Sorrentino, M. Tomassetti, T. Ferri  
(Istituto di Chimica analitica-Università di Roma).

E' stato da noi costruito un nuovo elettrodo selettivo verso l'anione colato. Questo elettrodo é stato realizzato nell'ambito della ricerca che viene condotta negli ultimi anni dal nostro gruppo, volta allo sviluppo di nuove metodologie analitiche (elettrochimiche, spettrofotometriche, termogravimetriche), atte alla determinazione di specie chimiche di interesse biologico o farmacologico (<sup>1-3</sup>), che risultino di rapido ed agevole impiego e che richiedano tempi e costi di analisi molto limitati. In quest'ambito gli acidi colici sono sostanze di rilevante interesse, sia per l'industria farmaceutica, che li utilizza principalmente nella produzione di farmaci antilitogenici; sia per i laboratori chimico-clinici (determinazione dell'indice litogenico, prove di funzionalità epatica). Attualmente questi acidi possono essere determinati mediante metodi gascromatografici od HPLC, piuttosto laboriosi, o con metodi enzimatici, semplici ma molto costosi. L'elettrodo da noi realizzato permette invece il dosaggio dei colati con tempi e costi di analisi di gran lunga inferiori. L'elettrodo é del tipo a membrana liquida; per la sua realizzazione é stato

sintetizzato e purificato il colato di benzil dimetil cetil ammonio. Di questo composto, che viene solubilizzato in 1-decanolo, è stata effettuata una completa caratterizzazione mediante TLC, IR, NMR, TG, DTA, analisi elementare. Dell'elettrodo sono state determinate tutte le principali caratteristiche elettrochimiche ed analitiche: tempo di risposta, sensibilità, precisione, accuratezza, intervallo di linearità per i cinque principali acidi colici non coniugati. Sono stati inoltre ottenuti i valori delle costanti di selettività per la maggior parte degli anioni che possono interferire. Infine è stata valutata la possibilità di applicazione pratica dell'elettrodo, utilizzandolo nel dosaggio del contenuto in acidi colici di tutti i farmaci antilitogenici reperibili in commercio. Un confronto è stato effettuato dosando gli stessi farmaci con il metodo enzimatico di Talalay. Nelle determinazioni su questo tipo di matrici i due metodi risultano confrontabili per quanto riguarda l'accuratezza, la precisione, la possibilità di impiego, fornendo entrambi buoni risultati; ma il metodo elettrochimico è più vantaggioso sotto il profilo del costo, tempo, semplicità di analisi.

#### Bibliografia

- 1) L. Campanella, L. Sorrentino, L. Tomassetti; Anal. Lett. 15, 1515, 1982.
- 2) M. T. Benignetti, L. Campanella, F. Ferri; Fresenius Z. Anal. Chem., 296, 412, 1979.
- 3) M. Tomassetti, G. D'Ascenzo, R. Curini; Therm. Acta, 60, 1, 1983.

## DETERMINAZIONE DELL'ACIDITA' GASSOSA E AEROSOLICA NELL'ATMOSFERA

F. De Santis, A. Febo, M. Possanzini e A. Liberti

Istituto Inquinamento Atmosferico C.N.R.

Area della Ricerca di Roma

Via Salaria km. 29,300 - C.P. 10  
00016 Monterotondo Stazione (Roma)

Il fenomeno delle piogge acide è dovuto alla presenza nell'atmosfera di precursori costituiti da gas e da aerosoli.

In considerazione dello stato dinamico dell'atmosfera e della coesistenza di specie inquinanti acide e basiche in entrambe le fasi, i sistemi tradizionali di prelievo per la loro determinazione non forniscono risultati attendibili per la possibile formazione di artefatti.

L'introduzione di sistemi di campionamento costituiti da dispositivi di assorbimento selettivi, consente di discriminare la fase gassosa nei suoi singoli costituenti senza alterare la composizione della fase particellare, che viene raccolta per filtrazione.

Vengono descritti i procedimenti per il campionamento e l'analisi di HCl,  $\text{HNO}_3$  ed  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dopo eliminazione delle specie interferenti.

VALUTAZIONE DEI COMPOSTI ORGANOCOLORURATI NEI FANGHI BIOLOGICI E  
NEI PRODOTTI DI TRASFORMAZIONE

D. Brocco\*, F. Cecchini\*, A. Cecinato\* e L. Morselli\*\*

\*Istituto sull'Inquinamento Atmosferico C.N.R.

Area della Ricerca di Roma  
Via Salaria km. 29,300 - C.P. 10  
00016 Monterotondo Stazione (Roma)

\*\*Istituto di Tecnologie Chimiche Speciali

Viale del Risorgimento, 4  
Università degli Studi di Bologna

L'accumulo crescente dei fanghi residui della depurazione delle acque di scarico urbane e industriali, in seguito all'entrata in vigore della legge "Merli", suggerisce lo sviluppo di soluzioni di smaltimento alternative alla discarica a cielo aperto, al presente il metodo più seguito. Tra i sistemi di smaltimento, i più sperimentati sono l'utilizzo in agricoltura dopo trattamento biologico e l'incenerimento.

Qualunque sia il processo di smaltimento è di fondamentale importanza, sotto l'aspetto igienico-sanitario, valutare se e in che misura i fanghi e i prodotti di trasformazione o conversione possano dar luogo a manifestazioni secondarie di inquinamento ed avere, quindi, rilevanza sulla qualità dell'ambiente. Attualmente nello studio dell'inquinamento si dà molta importanza ai microinquinanti organoclorurati, caratterizzati da scarsa biodegradabilità e da elevata tossicità. A tale categoria di composti appartengono varie specie quali i pesticidi clorurati (CP), i policlorobifenili (PCB), le policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF).

In questo lavoro viene descritta una metodica di analisi per determinare i composti organoclorurati nei fanghi residui di un impianto di depurazione di acque urbane, nella vermicomposta ottenuta da un allevamento di lombrichi e nelle emissioni provenienti da un inceneritore.

Per la valutazione dei pesticidi e dei policlorobifenili: 10-20 g di fango o di prodotto di trasformazione, preventivamente seccati in stufa a 60°C, vengono estratti in soxhlet per 6 ore con 150 ml di solvente costituito da n-esano-cloruro di metilene-acetone (80 : 15 : 15). L'estratto, concentrato, viene ripreso con n-esano (15 ml) e dibattuto con acetonitrile (40 ml x 4). La frazione di acetonitrile aggiunta di 650 ml di acqua distillata viene nuovamente dibattuta con n-esano (100 ml). Con tale processo di purificazione vengono eliminate le cere. Il frazionamento dei pesticidi e dei policlorobifenili e la purificazione dalle altre specie interferenti vengono realizzati mediante cromatografia su florisil. Il recupero medio percentuale del processo di purificazione e frazio-

namento sviluppato per entrambi le classi di composti è maggiore del 90%.

Per l'analisi è stata impiegata la gascromatografia utilizzando un rivelatore a cattura di elettroni. I pesticidi sono identificati e dosati per confronto con miscela standard, mentre i PCB sono stati valutati sia per confronto con miscela standard di Arnochlor, sia mediante perclorazione con cloruro di solforile.

Per l'analisi delle PCDD e PCDF si è seguita la metodologia proposta in (1).

La tabella I riporta le concentrazioni di CP, PCB e PCDD riscontrati nei campioni presi in esame. Da un esame dei risultati si deduce che le classi di composti organoclorurati più rilevanti da un punto di vista ambientale sono i PCB e i pesticidi, mentre le diossine sono presenti in quantità non significative; la specie identificata e valutata è l'octaclorodibenzodiossina, notoriamente la meno tossica della numerosa classe. Il contenuto di pesticidi e PCB, a livello di ppb, nei fanghi non viene alterato in modo significativo dalla digestione dei lombrichi. L'incenerimento, invece, riduce il contenuto di PCB senza che si registri formazione di specie di tossicità elevata (PCDD e PCDF).

TABELLA I

Contenuto, in ppb, di CP, PCB e PCDD nei fanghi e prodotti di trasformazione.

Campione	CP	PCB	PCDD
- fango aerobico	268	180	2
- fango aerobico (*)	n.v.	70	10
- fango anaerobico	328	90	tracce
- vermicomposta da fango aerobico	245	170	tracce
- vermicomposta da fango anaerobico	312	70	ass.
- emissioni da incenerimento	ceneri fumi	n.v. n.v.	32 ass.
		ass.	ass.

(\*) = fango impiegato nell'incenerimento.

n.v. = non valutato.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A. Liberti, D. Brocco, A. Cecinato and M. Possanzini; Mikrochim. Act., 18, 271-280 (1981).

ISOLAMENTO E CARATTERIZZAZIONE DI ACIDI FULVICI PRESENTI IN UNA  
ACQUA DI FIUME.

L.Maggi, G.Ciceri, R.Stella.

Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica dell'Università di  
Pavia - Viale Taramelli 12 - 27100 Pavia.

Lo studio delle interazioni dei metalli con le frazioni di materia  
umica a più basso peso molecolare e più solubili (acidi fulvici)  
riveste particolare interesse per la comprensione delle modalità di  
trasporto e degli effetti prodotti dai metalli stessi sulle compo-  
nenti biologiche dei sistemi acquatici.

La difficoltà di separare le frazioni di acidi fulvici senza alte-  
rare gli equilibri ionici e di assorbimento di forme metalliche ren-  
de praticamente insolubile il problema della individuazione e ca-  
ratterizzazione delle associazioni metalli - acidi fulvici diret-  
tamente sul campione naturale.

Una alternativa interessante, seguita nel corso del presente lavoro,  
può essere quella di separare e caratterizzare il più estesamente  
possibile la sola componente organica, sulla quale eseguire in se-  
guito prove di interazione con ioni metallici, adottando cioè siste-  
mi controllati simulanti quelli naturali.

Campioni di acqua di fiume Po sono stati dapprima filtrati e carat-  
terizzati completamente attraverso l'analisi chimica; su di essi si  
è proceduto poi con l'ultrafiltrazione isolando la frazione conte-  
nente particelle di P.M.  $\leq 10^3$ , costituita essenzialmente dalla com-  
ponente fulvica del materiale umico.

La purificazione degli acidi fulvici è stata effettuata attraverso  
la seguente sequenza di operazioni:

- 1) passaggio su resina XAD-2 a pH2;
- 2) eluizione con NaOH 0,5 N e con CH<sub>3</sub>OH;
- 3) acidificazione con HCl a pH 1 per separare eventuali acidi umici ancora presenti;
- 4) ripetizione delle operazioni di cui al punto 1);
- 5) eluizione con NaOH 0,1 N;
- 6) passaggio su resina a scambio ionico Dowex 50 X 8;
- 7) liofilizzazione.

Per la caratterizzazione si è ricorsi all'analisi elementare e termogravimetrica, agli spettri UV e IR e all'analisi dei metalli presenti nel liofilizzato.

E' stata eseguita un'analisi critica delle diverse fasi del procedimento di separazione al fine di ottimizzare rese ed efficienza.

STUDIO SUL COMPORTAMENTO SPETTROFOTOMETRICO DELLA TORINA IN MISCELE IDROALCOLICHE. DETERMINAZIONE DEI SOLFATI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO.

P. Bruno, M. Caselli, A. Traini

Dipartimento di Chimica, Università di Bari

L'acido 1-(o-arsenofenilazo)-2-naftol-3,6-disolfonico (Torina) ha trovato larga applicazione come reagente analitico, principalmente per la sua proprietà di formare complessi con numerosissimi metalli(1-3).

Sfruttando la formazione di complessi della Torina con i metalli alcalino-terrosi, lo stesso acido è stato utilizzato come indicatore nella determinazione titrimetrica in ambiente idroalcolico dei solfati(4), per l'analisi dell' $\text{SO}_2$ (5),  $\text{SO}_3$ (6) e acido solforico(7). Nonostante sia stato ampiamente studiato l'effetto del pH e della concentrazione dell'alcol(8), il metodo titrimetrico dà risultati scarsamente attendibili per piccole quantità di solfato, inferiori a  $10^{-4}\text{M}$ .

Un metodo colorimetrico è stato proposto da Persson(9) e rivisto da Bertolaccini(10), ma entrambi hanno tralasciato di considerare l'effetto del pH e la concentrazione del  $\text{Ba}^{2+}$ , necessari per definire le condizioni ottimali per l'analisi.

Noi abbiamo studiato la complessazione del  $\text{Ba}^{2+}$  con la Torina nell'intervallo di pH fra 2.0 e 9.0 in miscele EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  15/10 v/v (54% in peso).

Sono state determinate per via spettrofotometrica le costanti di dissociazione della Torina in questo solvente, ottenendo i seguenti valori di pK:

pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	pK <sub>5</sub>
(acido forte) 4.20	5.40	10.05	13.25	

Le costanti apparenti di complessazione, determinate nell'intervallo di pH 2-9, aumentano da un valore di 560 a pH=2.0 a  $1.7 \times 10^6$  a pH=9.1 e non sono riconducibili ad una unica costante di complessazione riguardante una sola forma ionizzata della Torina. Pertanto i valori  $\alpha_i$ , corrispondenti alle frazioni presenti come differenti specie protonate  $\text{H}_{5-i}\text{T}^{-1}$ , sono stati usati per interpreta

re l'andamento della costante apparente di complessazione con il pH.

Nella zona tra pH=2 e pH=4.5 è largamente predominante il complesso  $BaH_3T$  corrispondente al sale neutro, come confermato dalla analisi elementare e dallo spettro IR del precipitato ottenibile ad elevate concentrazioni di  $Ba^{2+}$ .

L'effetto degli ioni  $SO_4^{2-}$  sull'assorbanza è stato calcolato e sono state individuate le condizioni per la determinazione analitica dei solfati, sulla base della costante trovata e del bilancio di massa.

Il metodo è stato applicato alla determinazione del solfato in campioni reali di particolato atmosferico. Quantità di solfato dell'ordine del 1  $\mu g$  possono essere rilevate.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Thomason P.F., Perry M.A., Byerly W.M., Anal.Chem.21, 1239, 1949.
- (2) Eristavi D.I., Eristavi V.D., Kekeliya Sh.A., Tr.Gruz.Politekh. Inst.5, 56, 1968.
- (3) Kina K., Toei K., Bull.Chem.Soc.Jap.44, 2416, 1971.
- (4) Fritz J.S., Yamamura S.S., Anal.Chem.27, 1461, 1955.
- (5) U.S.Dept. of Labor, OSHA: Sulfur Dioxide, Occupational Exposure Fed. Reg.40, 54520, 1975.
- (6) "Methods of Air Sampling and Analysis", 2nd ed., Katz M. Ed., Am.Pub.Health Ass., Washington, D.C. 20036, p.737, 1977.
- (7) "Criteria for a Recommended Standard...Occupational Exposure to Sulfuric acid", DHEW Pub. NIOSH p.74, 1974.
- (8) Haartz J.C., Eller P.M., Hornung R.W., Anal.Chem.51, 2293, 1979.
- (9) Persson G.A., Air Water Pollut.10, 845, 1966.
- (10) Bertolaccini M.A., Inquinamentoll, 49, 1978.

CONFRONTO FRA METODI DI PRECONCENTRAZIONE PER LA DETERMINAZIONE DI CLASSI DI FORME CHIMICHE DEL CADMIO IN ACQUA DI MARE COSTIERA MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO CON ATOMIZZAZIONE ELETTROTERMICA.

Franca BAFFI, Arduino DADONE, Roberto FRACHE

Istituto di Chimica Generale e Inorganica, Università di Genova.

E' noto che i metalli sono presenti, nell'acqua di mare di altura od oceanica, in diverse specie chimiche che vanno dai semplici ioni idratati ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ), agli ossianioni ( $\text{MoO}_4^{--}$ ,  $\text{WO}_4^{--}$ ), agli idrossocomposti ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), ai composti di coordinazione ( $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CoCl}^+$ ), alle coppie ioniche ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ ).

In presenza di elevate concentrazioni di sostanza organica, come può verificarsi per acque costiere, può essere rilevante la presenza di chelati (1,2). Inoltre si deve tenere presente, per alcuni elementi quali il Fe ed elementi del III e IV gruppo, la possibilità di esistere in acqua come idrossocomposti colloidali, presenti anche nella fase filtrata a  $0.45 \mu\text{m}$ .

L'importanza degli studi di "speciazione", cioè delle varie forme chimico-fisiche in cui si possono trovare gli elementi in tracce, deriva dal fatto che il comportamento chimico di un elemento ed il grado in cui partecipa ai processi biogeochimici, nell'ambiente marino, dipende dalla sua forma.

La necessità di una migliore comprensione sul trasporto e sulle interazioni biologiche dei metalli pesanti in acqua di mare ha fatto dello studio della loro speciazione chimica un campo di alta priorità nella ricerca riguardante gli elementi in tracce.

Nell'ambito di questa tematica è stato da noi iniziato uno studio riguardante il confronto fra metodi di preconcentrazione per la separazione di metalli pesanti in classi di composti con successiva determinazione in assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica.

A tutt'oggi sono stati confrontati i risultati ottenuti per il Cd mediante impiego di una resina chelante microporosa (Chelex-100, Bio-Rad), di una resina complessante macroporosa (Lewatit TP 107, Bayer), di cellulosa Hyphan con leganti 1-2 idrossifenilazo-2-naftolo superficiali, usati secondo una tecnica di "batch-equilibration", ed ancora mediante estrazione con solvente, col sistema APDC- $\text{CCl}_4$ , nel filtrato con porosità  $0.45 \mu\text{m}$  in campioni naturali di acque marine costiere.

I suddetti metodi di preconcentrazione sono stati inoltre utilizzati per determinare il Cd in acque di mare costiere arricchite di acidi unici a basso peso molecolare 600-1000 (Fluka).

Particolare cura è stata usata onde ottenere alta riproducibilità sia in relazione ai fenomeni di contaminazione positiva e negativa, sia in relazione alla influenza della matrice salina in fase di determinazione strumentale.

Dai risultati da noi ottenuti abbiamo potuto mettere in evidenza differenze significative(2s) tra le concentrazioni di Cd determinate su uno stesso campione di acqua di mare filtrata, analizzata al suo pH naturale( es.:Chelex 100  $1,150 \pm 0,009$ ; Estrazione APDC-CCl<sub>4</sub>  $0,650 \pm 0,035$ ; Hyphan  $0,280 \pm 0,005$  ; Lewatit TP 207  $0,200 \pm 0,008$  ug/l). Abbiamo potuto inoltre rilevare che in presenza di acidi umici la frazione di Cd trattenuta dalla Chelex 100 e dalla Lewatit TP 207 si riduce a circa un terzo. L'acido umico sembra quindi formare complessi metallo organici in quantità in accordo con quanto riportato in letteratura (3,4), che non sono trattenuti dagli scambiatori né per spostamento di equilibri, né per effetto di setaccio molecolare.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) Stumm W., Brauner P.A., 1975. "Chemical Speciation". In "Chemical Oceanography". Eds. Riley J.p. and Skirrow G., Academic Press, New York, Vol.1, pp. 173-239.
- (2) Mantoura R.F.C. 1981. "Organo metallic interactions in natural waters". In "Marine Organic Chemistry". Eds. Duursma E.K. and Dawson R., Elsevier Oceanographic Series, 31, Elsevier, Amsterdam.
- (3) Allen H.E. 1973. "Studies of trace metals in aquatic environments using Anodic Stripping voltametry". In Modern analytical Polarography, Workshop Manual by PAR Corporation, New Jersey, ppVIII 1-14.
- (4) Bruegmann L., 1974 Acta Hydrochim. Hydrobiol. 2, 123-138.

## UN METODO DI DOSAMENTO NEFELOMETRICO DELLO IONE NITRATO

R. Aruga, C. Baiocchi, E. Campi, M.C. Gennaro, E. Mentasti.

Istituto di Chimica Analitica dell'Università  
via P. Giuria 5, Torino.

Lo ione nitrato forma una specie poco solubile con il catione bis(1,10-fenantrolina)argento(I).<sup>1</sup>

E' stato da noi messo a punto un metodo che applica la formazione del suddetto composto per il dosamento nefelometrico dello ione nitrato in un intervallo di concentrazioni compreso tra 4,5 e 30 mg dm<sup>-3</sup> di azoto nitrico in campioni liquidi.

La torbidità delle sospensioni di tale specie poco solubile è funzione di numerosi parametri, quali il trattamento termico durante la formazione del precipitato, la concentrazione di prodotti disperdenti, la presenza di solventi a bassa costante dielettrica, la concentrazione del catione complesso precipitante, il tempo di incubazione della sospensione.

L'ottimizzazione dei suddetti parametri consente di ottenere misure di torbidità relativa (unità standard FTU) che mostrano andamento rettilineo con la concentrazione di azoto nitrico nel suddetto intervallo di concentrazioni. La precipitazione viene condotta in mezzo idroalcolico in presenza di un polielettrolita (polivinilpirrolidone) che stabilizza la dispersione, in un intervallo di pH compreso tra 2 e 9. L'errore medio sulla determinazione è di  $\pm 4,5\%$  nel suddetto campo di concentrazioni.

Si è inoltre esaminata l'interferenza di una serie di cationi, quali Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Da parte dei cationi esaminati non si è notata interferenza se non, in alcuni casi, a concentrazioni alte: soltanto Mg<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, sotto forma di solfato, interferiscono a 50 mg dm<sup>-3</sup> di metallo. E' possibile comunque eliminare tali interferenze mediante un passaggio preliminare dell'analita attraverso una resina a scambio cationico (resina Bio-Rad AG 50W-X8, forma sodica).

E' stato studiato anche l'effetto della presenza di anioni. Gli ioni solfato e acetato non danno interferenza fino a concentrazioni rispettivamente di ca. 750 e 1500 mg  $\text{dm}^{-3}$  di anione nella soluzione campione. Gli ioni citrato, tartrato e salicilato interferiscono per concentrazioni superiori a 18, 40 e 50 mg  $\text{dm}^{-3}$  rispettivamente. L'interferenza da parte degli ioni cloruro si manifesta ad iniziare da circa 150 mg  $\text{dm}^{-3}$  e può essere eliminata mediante precipitazione preliminare con  $\text{Ag}^+$  (con eliminazione concomitante di ioni bromuro e ioduro). L'interferenza da parte degli ioni nitrito viene eliminata mediante la loro riduzione con acido solfamico.

L'ossidazione quantitativa dello ione nitrito a nitrato (in fase di studio) consentirà il dosamento selettivo di questi ioni in presenza contemporanea.

Il metodo proposto mostra notevoli vantaggi di semplicità, selettività, scarse ed eliminabili interferenze. La sua rapidità di esecuzione e la semplicità della strumentazione richiesta lo pone in valida alternativa agli altri metodi descritti per il dosamento dello ione nitrato nell'intervallo di concentrazioni esaminato. <sup>2</sup>

- 1) I. Hayashida, M. Taga, H. Yoshida, *Talanta*, 28, 349 (1981).
- 2) APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" 14 ed., Ed. APHA, Washington, D.C. (1976).

INDIVIDUAZIONE DI METABOLITI IN TESSUTI TUMORALI TRAMITE SPETTROSCOPIA NMR DEL  $^{31}\text{P}$ .

L. Bellitto, M.P. Colombini, P. Masiello, C.A. Veracini.

La spettroscopia NMR del  $^{31}\text{P}$  può rappresentare un valido ausilio allo studio del metabolismo in tessuti intatti. Ciò, in quanto consente di: -valutare la reale situazione energetica cellulare (livelli di adenosintrifosfato, adenosindifosfato, fosfocreatina...); -individuare alcuni metaboliti fosforilati e determinare il pH intracellulare senza che venga alterata la situazione iniziale. Attraverso queste informazioni è possibile ottenere indicazioni accurate dello stato metabolico del tessuto stesso.

Rispetto alle altre tecniche analitiche, la tecnica NMR fornisce, inoltre, una indicazione della presenza dei diversi metaboliti "liberi", cioè effettivamente disponibili per le reazioni biochimiche, e della loro distribuzione dentro le cellule (citoplasma, sarcoplasma, mitocondri...).

Questa comunicazione riguarda i risultati ottenuti studiando il metabolismo di un particolare tumore di ratto a rapida crescita, produttore insulinico. In particolare sono stati evidenziati nello spettro NMR di frammenti di tessuto tumorale incubato in tampone fisiologico, alcuni zuccheri fosfati presenti in quantità elevata rispetto a tessuti non tumorali e probabilmente dovuti ad una aumentata attività glicolitica. Sono, inoltre, stati trovati livelli relativamente bassi di adenosintrifosfato e di fosfocreatina, ed un elevato contenuto di fosforo inorganico dal cui shift chimico è stato possibile determinare il pH intracellulare. Questi dati suggeriscono uno stato ischemico del tessuto tumorale che non dipende dalla sua permanenza in incubazione.

Impiego di resine nella forma ferro(III) per il recupero di composti fenolici.

B.M. Petronio, A. Laganà

Dipartimento di Chimica, Università Roma

L'eliminazione ed il recupero di composti fenolici da acque è oggetto di studio da parte di numerosi ricercatori e, tra i vari metodi descritti, quelli più comunemente usati si basano sull'impiego di matrici solide quali resine macroreticolari (1,2) o carboni attivi (3).

In un precedente lavoro è stata da noi messa in evidenza la possibilità di impiegare resine chelanti, quali la Chelex 100, nella forma ferro(III); tali scambiatori sono in grado di trattenere composti fenolici con un processo cromatografico che coinvolge il ferro legato alla fase stazionaria con formazione di complessi ferro(III)-fenolo. Con un processo di scambio di legante, impiegando leganti competitivi quali, ad esempio, ioni ossidrili, è possibile spiazzare i fenoli tratti e, in alcuni casi, effettuarne la separazione (4) (5).

In questa prospettiva, formazione di complessi ferro-fenolo su matrici solide, abbiamo proseguito i nostri studi focalizzando l'attenzione sulla preparazione di scambiatori che, oltre ad avere un elevato contenuto in ferro, presentassero una certa selettività nei

confronti dei fenoli rispetto ad altri inquinanti di natura organica e sui quali l'ordine di eluizione dei diversi fenoli fosse di volta in volta diverso. A tale scopo sono state studiate resine anioniche pretrattate con l'acido 1,2-diidrossi-3,5 benzendisolfonico e quindi poste nella forma ferro(III) e resine chelanti ottenute per funzionalizzazione di resine anioniche con acido etilendiamminotetraacetico poste anche esse nella forma ferro(III). Le matrici delle resine anioniche di base erano del tipo stirene-divinilbenzene, di tipo acrilico e di tipo fenolo-formaldeide. Sono state inoltre prese in esame resine cationiche a matrice diversa .

- (1) G.A. Junk, J.J.Richard, M.D.Grieser, D. Witiac, J. L. Witiac, M.D.Arguello, R.Vick, H.J. Svek, J.S. Fritz, G.V. Calder: *J. Chromatogr.* 99, 745 (1974)
- (2) R.F.C. Mantoura, J.P. Riley: *Anal. Chim. Acta* 76, 97 (1975)
- (3) P. van Rossum, R.G. Webb: *J. Chromatogr.* 150, 381 (1978)
- (4) B.M. Petronio, A. Laganà, M.V. Russo: *Talanta* 28, 215 (1981)
- (5) B.M. Petronio, E. De Caris, L. Iannuzzi: *Talanta* 29, 691 (1982)

ANIDRIDE CARBONICA LIQUIDA QUALE ELUENTE PER CROMATOGR-  
FIA SU STRATO SOTTILE.

Giorgio NOTA e Carlo IMPROTA

Istituto Chimico - Università degli Studi di Napoli  
Via Mezzocannone, n° 4 - 80134 NAPOLI

L'anidride carbonica liquida può essere usata a temperatura ambiente, come un conveniente eluente per cromatografia su strato sottile. Idrocarburi saturi, acidi grassi, esteri, alcoli, aldeidi e chetoni su strati sottili di gel di silice e su strati sottili a fase inversa ( $C_{18}$ ), eluiti con anidride carbonica liquida, a temperatura ambiente, non migrano mentre idrocarburi polinucleari come fluorene, fenantrene, fluorantrene, pirene, benzopirene, ecc. migrano.

Pertanto la  $CO_2$  liquida pura si comporta come un eluente particolarmente selettivo. L'anidride carbonica liquida in miscela con piccole quantità di acido formico rappresenta un eluente di tipo generale, facendo migrare sia su strati di gel di silice che di  $C_{18}$ , almeno tutte le classi di composti sopra citati. Composti analoghi di acidi grassi, esteri ed alcoli vengono separati su strati sottili di gel di silice eluiti con anidride carbonica liquida in miscela con piccole quantità di  $HCOOH$ , a differenza di quanto si verifica con eluenti convenzionali che separano per classi di composti.

## INDICE DEGLI AUTORI

ABATE L.	118
AMICO P.	17
ANTONELLI M.L.	21
ARENA G.	15
ARUGA R.	163
BAFFI F.	32, 161
BAIOCCHI C.	25, 89, 163
BALZAMO S.	21
BARBARO M.	132
BARTOCCI V.	59, 123
BELLI R.	142
BELLITTO L.	165
BELLOMO A.	70, 71, 72
BELLOMO M.L.	56
BENFENATI L.	34
BERTONI G.	134
BETTI A.	128
BIAVATI A.	95
BIGHI C.	34, 36, 79, 128
BLO G.	34, 79, 128
BLOTTA I.	52
BOMBI G.G.	56
BONTEMPELLI G.	42, 44
BORDI F.	116

BORGHESANI G.	120
BOSELLI T.	85
BRAIBANTI A.	13
BROCCO D.	155
BRUNER F.	114
BRUNO P.	159
BRUSCHI C.	13
BUCCI R.	23
CALCAGNO C.	111
CAMPANELLA L.	65, 81, 83, 152
CAMPI E.	89, 163
CAPODAGLIO G.	38
CAPONE W.	50
CARATI D.	137
CARDARELLI E.	65
CARDILLO P.	135
CARINI M.	112
CARTONI G.P.	31
CARUNCHIO V.	21, 23, 27
CASALE A.	70, 71, 72
CASELLI M.	159
CASTELLANI F.	59, 123
CASTELLO G.	101
CASTOLDI D.	112
CATALDI T.R.I.	29
CAVINATO A.G.	146
CECCHINI F.	155
CECINATO A.	155
CERNIA E.	21

CESCON P.	38, 138
CHISARI A.	118
CICERI G.	157
CIPRIANI C.	52, 75
CIZZA L.	40
COCCIOLI F.	31
COLLECCHI P.	91
COLOMBINI M.P.	165
COPPI S.	128
CORIGLIANO F.	54, 77
COZZA C.	132
CRESCENTINI G.	115
CUCINOTTA V.	15
DADONE A.	32, 161
DANIELE P.G.	17, 63
DANIELE S.	44
D'ASCENZO G.	81, 105
DE ANGELIS G.	83
DE BATTISTI A.	120
DE MARCO D.	70, 71, 72
DE ROBERTIS A.	61
DE SANTIS F.	154
DESIDERI P.G.	57
DESIMONI E.	146
DI PASQUALE S.	54, 77
DONDI F.	34, 79
ESPOSITO M.	91
ESPOSITO M.A.	132

FABBRI A.	114
FAGIOLI F.	36
FEBO A.	134, 154
FERRARI G.	150
FERRI T.	83, 152
FIORANI M.	44
FORNARI SPOTTI M.B.	13
FRACHE R.	32, 91, 161
FREZZA L.	27
GAETANI E.	116
GALLELLI G.	101
GANZERLI VALENTINI M.T.	93
GARAY T.	36
GENIRAM G.	125
GENNARO M.C.	25, 89, 163
GHE A.M.	137
GIRAUDI G.	48, 87
GIRELLI A.	135
GIRELLI A.M.	23
GIROMINI V.	38
GRAGLIA R.	46
GRIFONE L.	40
GUSTERI M.	59, 123
HEIMLER D.	57
IMPROTA C.	168

LAGANA' A.	105,166
LANDI S.	36
LA NOCE T.	65
LAURERI C.F.	116
LEPRI L.	57
LIBERATORI A.	65
LIBERTI A.	154
LICASTRO F.	72
LOCATELLI C.	36
LODI G.	34
LUGARI M.T.	99
MACCA' C.	130
MAFFEI FACINO R.	112
MAGGI L.	157
MAGGIORE R.	118
MAGNO F.	42,44
MALITESTA C.	146
MANGANI F.	114
MANGIA A.	68,85,99,144
MANNA F.	65
MANNI G.B.	52,75
MARINO A.	105
MASCIA C.	50
MASCINI M.	40,103
MASELLA R.	52
MASIELLO P.	165
MAUCERI G.	70,71
MAVILIA L.	54
MAZZUCOTELLI A.	32,91

MELIS M.	50
MENTASTI E.	25, 87, 89, 163
MESSINA A.	23
MILANI V.	99
MONCALVO E.	34
MORET I.	38, 138
MORSELLI L.	155
MUSUMECI S.	15
NAGGAR P.	142
NARDELLI A.	148
NARDELLI M.	144
NEBULONI M.	99
NICOLETTI I.	27
NOTA G.	168
OSTACOLI G.	17
OTTINO P.	140
PALLA G.	68
PALLESCHI G.	103
PALMA P.	115
PALMISANO F.	29, 148
PAPPALARDO G.	105
PARI C.	87
PASSAMONTI P.	59
PASSARIELLO B.	132
PEDRIALI R.	120
PELIZZETTI E.	46
PELIZZI C.	85

PERRINO C.	134
PESAVENTO M.	19, 73
PETRONIO B.M.	166
PORCU M.	50
POSSANZINI M.	134, 154
PRAMAURO E.	46
PREDIERI G.	68, 85
PRIMERANO P.	54, 77
PROFUMO A.	73
PUCCIARELLI F.	59, 123
PULIDORI F.	120
PURRELLO R.	15
RIGANO C.	61, 63
RIOLO C.	19
RIZZARELLI E.	15
ROLETTO E.	140
ROMEO G.	118
RONI C.	50
ROTATORI M.	105
SABBATINI L.	97, 146, 148
SAMMARTANO S.	61, 63
SANTOPADRE P.	65
SANTORO E.	125
SARZANINI C.	25, 89
SCARANO E.	142
SCARPONI G.	38, 138
SCHIAVON G.	42
SEEBER R.	109

SHUKLA S.K.	52,75
SINIBALDI M.	27
SIRACUSA G.	118
SOLDI T.	19
SORRENTINO L.	81,152
SPANEDDA L.	50
STEFANELLI C.	137
STEFANI S.	109
STELLA R.	93,157
STOCCHI V.	115
TESSARI G.	97
TITTARELLI P.	150
TOFANETTI O.	112
TOMASSETTI M.	81,152
TORSI G.	148
TRAINI A.	159
VANNI A.	107
VERACINI C.A.	165
VITTO M.	116
ZAMBONI V.	125
ZAMBONIN P.G.	29,146
ZELANO V.	140
ZERLIA T.	150





*Stampato*  
*dal Centro Grafico dell'Università di Parma*  
*Giugno 1983*

SCI-DCA