

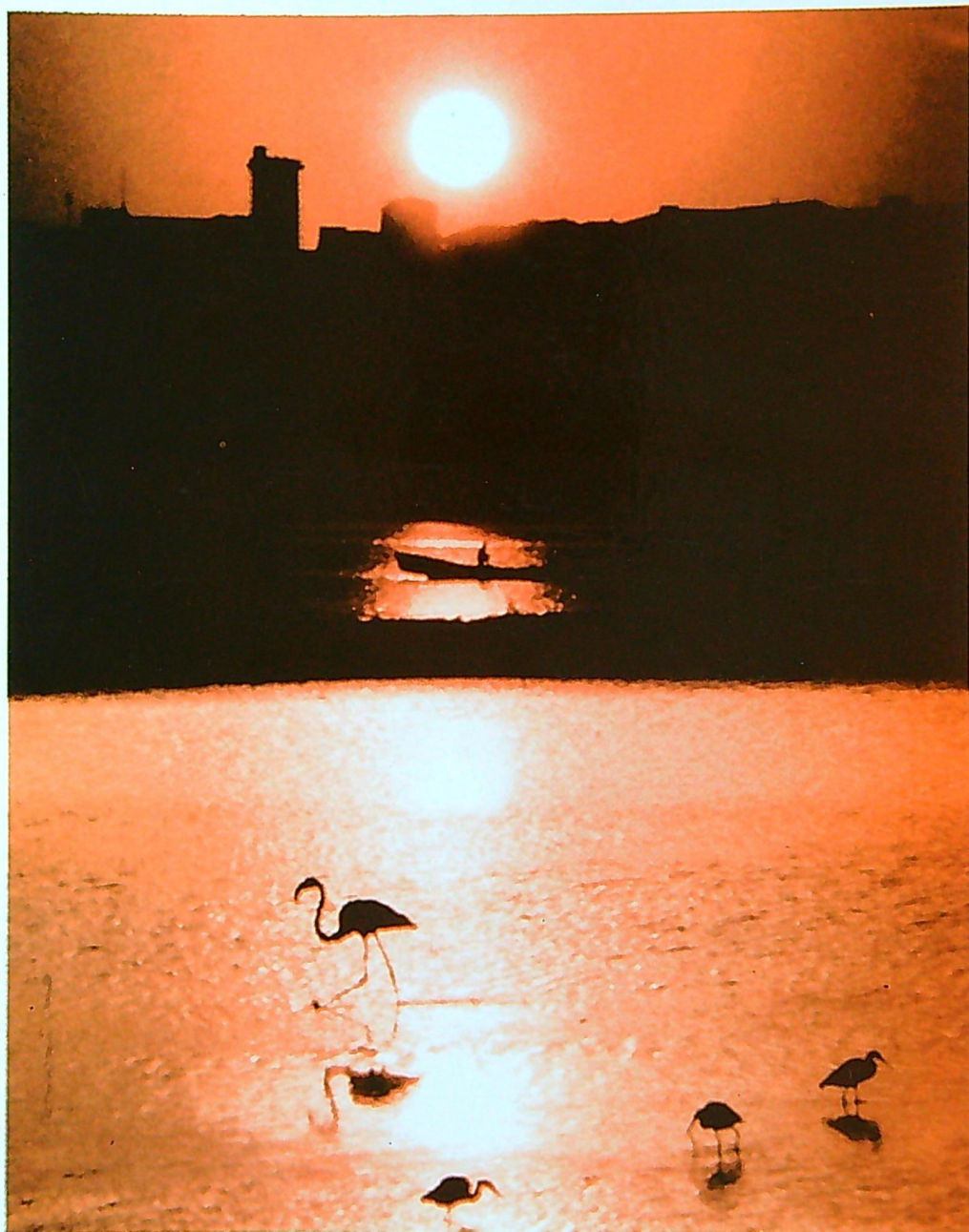


Società Chimica Italiana
Divisione di Chimica Analitica



Università di Cagliari
Dipartimento di Chimica e Tecnologie
Inorganiche e Metallorganiche

XI Congresso Nazionale di Chimica Analitica



12-16 settembre 1994

Domus de Maria • Cagliari • Centro Congressi Chia Laguna

SCI-DCA



Società Chimica Italiana
Divisione di Chimica Analitica



Università di Cagliari
Dipartimento di Chimica e Tecnologie
Inorganiche e Metalorganiche

XI CONGRESSO NAZIONALE DI CHIMICA ANALITICA

ATTI

Domus De Maria
Centro Congressi di Chia Laguna
12-16 Settembre 1994

SOMMARIO

COMUNICAZIONI SCIENTIFICHE

<u>Conferenze plenarie</u>	CP 1 - 3
<u>Archeometria e Chimica dei Beni culturali</u>	
comunicazioni orali :	Ar 1 - 3
posters :	Ar 4 - 8
<u>Chemiometria</u>	
comunicazioni orali :	Ch 1 - 2
posters :	Ch 3 - 4
<u>Elettroanalitica</u>	
comunicazioni orali :	EI 1 - 11
posters :	EI 12 - 24
<u>Metodi analitici per lo studio degli alimenti</u>	
comunicazioni orali :	AI 1 - 5
posters :	AI 6 - 11
<u>Metodi analitici per lo studio dell'ambiente</u>	
comunicazioni orali :	Am 1 - 8
posters :	Am 9 - 24
<u>Metodi cromatografici</u>	
comunicazioni orali :	Cr 1 - 11
posters :	Cr 12 - 31
<u>Spettroscopia analitica (ISA 5)</u>	
comunicazioni orali :	Sp 1 - 12
posters :	Sp 13 - 28
<u>Termodinamica dei complessi</u>	
comunicazioni orali :	Te 1 - 6
posters :	Te 7 - 15
<u>Chimica analitica clinica</u>	
comunicazioni orali :	Cc 1 - 3
posters :	Cc 4 - 12

Conferenze Plenarie

- Prof. C.A.Cramers : *"Fast Capillary Gas-Chromatography : possibilities and limitations"*
- Prof. P.Gans : *"The importance of experimental errors with regard to data fitting"*
- Prof. N.D.Spencer : *"Surface Analysis of Complex Systems: Beyond the Single-Crystal Approach"*

Comunicazioni

Archeometria e Chimica dei beni Culturali

- Ar 1 M.P.Colombini, R.Fuoco, A.Giacomelli, B.Muscattello
"Determinazione di amminoacidi in leganti pittorici"
- Ar 2 G.Chiavari, D.Fabbri, G.C.Galletti, R.Mazzeo
"Possibilities of analytical pyrolysis in the characterization of aegyptian painting layers"
- Ar 3 A.Casoli, P.C.Musini, G.Palla
"A GC/MS approach to the problem of characterizing ancient painting media"

Chemiometria

- Ch 1 E.Marengo, M.C.Gennaro
"Applicazioni di tecniche di disegno sperimentale allo studio dell'effetto di 5 fattori in HPLC ad interazione ionica"
- Ch 2 M.C.Pietrogrande, M.H.Bollain Rodriguez, M.A.Carro Diaz, L.Pastri, F.Dondi
"Separazione di PCB mediante HRGC-MS. Valutazione del cromatogrammi mediante analisi di Fourier"

Elettroanalitica

- EI 1 C.Bocchi, A.Casnati, G.Mori, R.Ungaro
"Elettrodi ionoselettivi per potassio e cesio a ionofori calixarenici con catena polieterea"
- EI 2 D.Centonze, F.Palmisano, M.Quinto, P.G.Zambonin
"Determinazione in FIA del lattato nel siero mediante un biosensore amperometrico elettrosintetizzato in situ"
- EI 3 L.Torsi, E.De Giglio, L.Sabbatini, P.G.Zambonin
"Indagine elettroanalitica su elettrodi modificati con film polimerici conduttori"
- EI 4 S.Zamponi, J.Chlistunoff, P.Conti, R.Tossici, R.Marassi
"Twin Elettrodi di RVC per self-induced redox-cycling"
- EI 5 D.Allegri, G.Mori, R.Seeber
"Risoluzione di responsi mediante filtro a sfasamenti successivi"
- EI 6 L.M.Moretto, P.Ugo, G.A.Mazzocchin
"Voltammetria di scambio ionico su campioni di interesse ambientale"
- EI 7 S.Daniele, M.A.Baldo, M. Corbetta, G.A.Mazzocchin
"Studio dei fattori sperimentali che influenzano la preparazione di microelettrodi di mercurio"
- EI 8 L.Pospisil
"Electrochemical properties of some heterocyclic herbicides and their inclusion complexes"
- EI 9 L.Campanella, G.Favero, M.P.Sammartino, M.Tomassetti
"Biosensori operanti in solventi non acquosi e proprietà del solvente organico"
- EI 10 L.Campanella, G.Favero, M.Tomassetti, A.Torresi
"Sensori ad inibizione per lo studio di inquinanti"
- EI 11 L.Ricci, P.Lanza, E.Lanzoni
"Dosaggio del Boro in leghe Ni-B"

Metodi analitici per lo studio degli alimenti

- AI 1 G.Procida, G.Pertoldi Marletta, L.Gabrielli Favretto, L.Ceccon
"Procedimento di estrazione con eptano-isopropanolo per la determinazione degli acidi grassi liberi nel formaggio"
- AI 2 A.Sturaro, G.Parvoli, R.Rella, L.Doretti
"Caratterizzazione analitica degli isomeri del diisopropilnaftalene"

- AI 3 R.Pedriali, E.Giuliani, G.Blo, A.Margutti, E.Degli Umberti
"Determinazione dello iodio nelle urine e nel latte. Valore diagnostico e nutrizionale della ricerca"
- AI 4 F.Tateo, G.Russo, L.Panza
"Caratterizzazione HRGC-MS/NMR e cinetiche di formazione di acetali derivati da vanillina e 1,2-propilenglicole"
- AI 5 G.Palleschi, M.C.Messia, D.Compagnone, G.Volpe, E.La Notte, M.Esti
"Determinazione dell'acido lattico e malico nei vini con biosensori elettrochimici"

Metodi analitici per lo studio dell'Ambiente

- Am 1 C.Bighi, C.Locatelli, F.Fagioli
"Determinazione di metalli in sedimenti della Laguna di Venezia"
- Am 2 C.Capodaglio, C.Barbante, G.Scarponi, P.Cescon
"Speciazione di metalli pesanti nelle acque della Laguna di Venezia"
- Am 3 R.Fuoco, M.P.Colombini, C.Abete, S.Carmignani
"Ottimizzazione di procedure analitiche per la determinazione di policlorobifenili in matrici reali"
- Am 4 F.Bruner, F.Mangani, A.R.Mastrogiacomo, E.Pierini, L.Sampaolo
"Valutazione comparativa di adsorbenti usati nel campionamento di sostanze organiche volatili, nell'atmosfera esterna e negli ambienti di lavoro"
- Am 5 L.Campanella, G.Crescentini, S.Militerno
"Fotodegradazione di monoclorofenoli e pesticidi assistita da pollanilina e TiO₂ immobilizzati"
- Am 6 A.Profumo, G.Spini, C.Riolo, M.A.Flori, E.Zecca
"Speciation of cadmium in atmosphere"
- Am 7 Q.Zini, M.A.Raggi
"Determinazione spettrofluorimetrica di Al nelle acque naturali"
- Am 8 C.Baqqianj, G.Giraudi, A.Vanni
"A strategy to develop antisera suitable for the immunoassay of p,p-DDT"

Metodi cromatografici

- Cr 1 F.Dondi, L.Pastl, S.Roccasalvo, P.Reschiglian
"Analisi di polietilene e polistirene mediante frazionamento in campo termico-flusso (thermal FFF)"

- Cr 2 S.Zappoli, L.Morselli, D.Tonelli
"Interpretazione dei meccanismi di ritenzione di metalli in cromatografia di interazione ionica "
- Cr 3 P.Carnevali, A.Ceccarini, P.Papoff
"Meccanismi di eluizione cromatografica di cationi in presenza di agenti complessanti "
- Cr 4 P.Carnevali, N.Fanelli, P.Papoff
"Ottimizzazione di modelli previsionali per la separazione cromatografica di metalli in tracce "
- Cr 5 F.Mangani, R.Cenciarini, L.Lattanzi, P.Palma
"Una nuova tecnica di preconcentrazione per l'analisi GC e GC-MS di composti organici volatili da matrici ambientali e biologiche"
- Cr 6 M.C.Gennaro
"In RP-HPLC ad interazione ionica la ritenzione dipende da diversi fattori spesso interdipendenti "
- Cr 7 G.Cartoni, F.Coccioli, T.Leone
"Colonne microbore per HPLC : preparazione ed applicazioni "
- Cr 8 M.Careri, M.T.Lugari, A.Mangia, P.Manini, S.Spagnoli
"Impiego della tecnica particle beam HPLC-MS nell'analisi di vitamine liposolubili"
- Cr 9 M.Vincenti, C.Minero, E.Pelizzetti, M.Fontana, R.De Maria
"Sub-PPB detection of nitro-PAH in air particulate and soil by gas-chromatography -negative chemical ionization-tandem mass spectrometry"
- Cr 10 C.Minero, M.Vincenti, E.Pelizzetti, E.Dalcanale
"Selective HOST-Guest complexation and desorption in a purge-and-trap cartridge using supported macrocyclic cavitands"
- Cr 11 L.Zoccolillo, M.Conti, A.Magri
"Determinazione computerizzata del contenuto di zolfo nei carburanti mediante gas-cromatografia capillare con rivelatore fotometrico "

Spettroscopia analitica

- Sp 1 E.Desimoni, A.M.Salvi
"Caratterizzazione di gruppi funzionali azotati sulla superficie di fibre di carbonio trattate in scariche a corona "
- Sp 2 I.G.Casella, E.Desimoni
"Caratterizzazione XPS-SEM ed elettrochimica di un elettrodo di platino polidisperso su grafite "

- Sp 3 I.Losito, C.Malatesta, L.Sabbatini, P.G.Zambonin
"La derivatizzazione chimica nella caratterizzazione XPS di matrici complesse. Caso dei polimeri elettrosintetizzati"
- Sp 4 C.Dossi, A.Fusi, S.Recchia, R.Psaro
"Coupling a drift reaction chamber to a programmable temperature/ GC system : analytical consideration"
- Sp 5 F.Cariati, S.Bruni, L.Valentini
"La spettroscopia SERS : applicazioni analitiche"
- Sp 6 B.Elsener, A.Rossi
"Passive film of a highly corrosion resistant stain-less steel with 6% molybdenum"
- Sp 7 A.Torrisi
"Quantitative analysis of Al_xGa_{1-x}As/GaAs heterostructures : a combined SIMS and SNMS study"
- Sp 8 A.Rossi
"A model for non-destructive quantitative XPS analysis of thin films on multicomponent systems"
- Sp 9 G.Torsi, S.Valcher, P.Reschiglian, L.Patauner, L.Cludi
"A new power supply and control system for standardless analysis in ETA-AAS"
- Sp 10 M.Aceto, O.Abollino, E.Mentastì, C.Sarzanini
"Determinazione mediante FIAAS di Al(III) in tracce in campioni ad elevata salinità"
- Sp 11 F.Cariati, A.Ori, S.Polesello
"Caratterizzazione spettroscopica FTIR di perossiacilnitrati"
- Sp 12 M.Vincenti, R.D.Blackledge
"Identification by DCI-MS of polymethylsiloxane lubricant traces from latex condoms in cases of sexual assault"

Termodinamica dei complessi

- Te 1 A.De Robertis, C.De Stefano, C.Foti, A.Gianguzza, S.Sammartano
"Complessi di ammine protonate con polianioni in soluzione acquosa"
- Te 2 R.Porto
"Lo ione diidrogenofosfato come legante : complessazione con gli ioni Ba²⁺, Ca²⁺ e Co²⁺"
- Te 3 M.Remelli, S.Rossi, F.Pulidori
"Studio potenziometrico e spettrofotometrico dei complessi di rame(II) ed L-spinacina"

- Te 4 F.Corradini, A.Marchetti, M.Tagliazucchi, L.Tassi, G.Tosi
"Thermodynamic and transport properties of alkali-metal bromides in ethane-1,2 -diol "
- Te 5 M.Pesavento, R.Biesuz
"Sorption of metal ions on an iminodicarboxylic resin in the presence of complexing substances "
- Te 6 L.Ciavatta, M.Iuliano
"Sulla formazione di complessi mononucleari fra ioni ferro(III) e fosfato "
- Te 7 P.Deplano, M.L.Mercuri, A.Sabatini, E.F.Trogu, A.Vacca
"Evaluation of thermodynamic parameters on highly correlated systems : the case of bidentate thione donors with diiodine "

Chimica analitica clinica

- Cc 1 I.Rosso, G.Giraudi
"Cinetica e meccanismo del saggio immunochimico del TSH su micropietra e microparticelle magnetiche "
- Cc 2 G.Giraudi, C.Baggiani, C.Marletto
"Sintesi e caratterizzazione di proteine funzionalizzate con chelanti metallici : 8-idrossichinolina - albumina bovina "
- Cc 3 A.Roda, S.Girotti, A.Suozzi, C.Polimeni, P.Pasini, M.Musiani, R.Aldini, E.Ferri
"Luminescent imaging analysis of substrates and enzymes in tissue and single cells "

Prima sessione poster

- Ar 4 A.Berzero, S.Milani, P.Cavagna, V:Caramella Crespi
"Datazione di resti faunistici mediante spettrometria gamma a basso fondo"
- Ar 5 S.Lorusso
"Monitoraggio ambientale e conservazione dei beni culturali "
- Ar 6 G.Alessandrini, F.Carlati, S.Iacopini, S.Polesello, A.Pozzi
"Applicazione delle tecniche analitiche e spettroscopiche allo studio di dipinti murali "

- Ar 7 A.Tapparo, G.G.Bombi, A.Paganelli
"Caratterizzazione chimica dell'unguento contenuto nel "Vasetto con la Manna" rinvenuto nella cassa con le reliquie di San Nicola il Grande, Vescovo di Myra, nella Chiesa di S.Nicola al Lido di Venezia"
- Ar 8 P.Bruno, M.Caselli, M.L.Curri, P.Favla, A.Mangone, A.Traini, C.Laganara
"Archeometria della ceramica medievale nell'Italia Meridionale: caratterizzazione di rivestimenti e pigmenti"
- Ch 3 T.Zerla, A.Mascherpa, C.Vecchi
"Contenuto di asfaltini nei bitumi : determinazione mediante analisi PLS di dati strutturali e reologici"
- Ch 4 G.Carta
"Design sperimentale nella determinazione di costanti di formazione di complessi"
- Cr 12 S.Zappoli, C.Tomba, F.Govoni
"Adsorption of surfactans on chromatographic reversed stationary phase. Effect of eluent composition"
- Cr 13 M.C.Bruzzoniti, G.Sacchero, C.Sarzanini, E.Mentasti
"Cromatografia ad interazione ionica : Andamenti "anomali" dei fattori di capacità"
- Cr 14 D.Tonelli, R.Dragoni, P.Lanza, S.Zappoli
"Determinazione del boro nell'arseniuro di gallio mediante cromatografia ad interazione ionica"
- Cr 15 M.V.Russo
"Colonna capillare per campionare e analizzare microinquinanti organici. Aspetti teorici e risultati sperimentali"
- Cr 16 P.Reschiqlian, G.Torsi
"Applicazione della tecnica GFFF alla caratterizzazione di silici in sospensione"
- Cr 17 G.Raspi, A.Lo Moro, M.Spinetti
"Interazione biospecifica. Metodi cromatografici e radiomarcatori nell'analisi di biomolecole"
- Cr 18 A.Laganà, G.Fago, A.Marino, B.Pardo Martinez, R.Ricciarelo
"Hydrolysis method using microwaves. Determination of silicic acids in biological systems"
- Cr 19 F.Dondi, M.Ramelli, P.Munari
"Simulazione numerica della cromatografia non-lineare con metodo Monte Carlo"
- Cr 20 D.Giacosa, C.Abrigo, M.C.Gennaro
"Applicazioni della tecnica HPLC a interazione ionica nell'analisi ambientale"

- Cr 21 C.Abrigo, D.Giacosa, M.C.Gennaro, C.Baldin, M.T.Martelletti, F.Bogetto, P.Prolo, U.Albert, L.Ravizza
"La tecnica HPLC a interazione ionica nell'analisi farmacologica e chimico-clinica-diagnostica"
- Cr 22 M.Vincenti, C.Minero, S.Lago, E.Pelizzetti
"Determination of trace amounts of highly hydrophilic compounds in water by direct derivatization and GC-chemical ionization MS"
- Cr 23 C.Minero, E.Pelizzetti, M.Sega, M.Vincenti
"Formation of condensation products in advanced oxidation technologies. The photocatalytic degradation of dichlorophenols on TiO₂"
- Cr 24 P.Piccinini, C.Minero, M.Vincenti, E.Pelizzetti
"Occurrence of oxidative and reductive pathways in the photocatalytic degradation of aromatics with nitrogen-containing substituents"
- Cr 25 G.Carlucci, P.Mazzeo
"Determinazione simultanea di Rufloxacin e Teofillina in plasma umano mediante HPLC"
- Cr 26 M.La Sorsa, F.Palmisano, T.Rotunno
"Determinazione simultanea di Neopterin e Pseudouridina urinarie mediante HPLC. Risultati preliminari di uno screening su pazienti affetti da cancro"
- Cr 27 P.De Filippis, G.Giavarini, M.Scarsella, M.Sorrentino
"Determinazione rapida di metilesteri in carburanti diesel ottenuti da oli vegetali"
- Cr 28 A.Guerrieri, F.Palmisano, C.G.Zambonin
"Sviluppo di metodi HPLC e GC-MS per lo studio della biotrasformazione di fluoropirimidine ad attività antineoplastica"
- Cr 29 G.Raspi, A.Lo Moro, M.Spinetti, G.A.Elmi
"Preconcentrazione e separazione di analiti a livello di tracce mediante tecniche di flottazione"
- Cr 30 F.Petrucci, N.Violante, F.La Torre, S.Caroli
"On-line speciation of arsenical compounds in fish and mussel extracts using an HPLC-ICP-MS system"
- Cr 31 S.Canepari, V.Carunchio, A.M.Girelli, A.Messina
"New method for guanase activity measurement by high performance liquid chromatography"
- Am 9 M.Gallorini, A.Profumo, M.Speziali
"Inquinamento atmosferico : Indagine sul rilascio nell'aria di elementi in traccia"
- Am 10 L.Morselli, G.Quattroni, G.Varallo, M.Sabbioni, S.Zappoli
"Estrazione di PCB mediante SFE da matrici di suolo. Studi preliminari"

- Am 11 A.Cagnini, I.Palchetti, M.Mascini
"Disposable ruthenized screen printed biosensors for pesticides determination"
- Am 12 A.Bacaloni, S.Materazzi, M.A.Lupini
"Tecniche termoanalitiche applicate allo studio di particolato urbano aerodisperso"
- Am 13 F.Bocci, C.Festa, P.Papoff
"Procedure per la distruzione di sostanze organiche interferenti la determinazione di metalli in tracce in acque naturali"
- Am 14 F.Bocci, M.Terme, P.Papoff
"Determinazione accurata di Se(IV) e Se(VI) a livello di 0.1 nM in acque naturali"
- Am 15 F.Bocci, M.Onor, P.Papoff
"Caratterizzazione di un sistema lagunare"
- Am 16 G.Sferlazzo, S.Zappoli
"Differentiation of sardinian granites by principal component analysis"
- Am 17 M.Galletti, E.Ghiara, M.Kuneshka
"Impiego e confronto di differenti metodologie analitiche per la determinazione del mercurio in sedimenti marini e lacustri"
- Am 18 L.Maggi, R.Magnani, G.Mariani, M.Toloni
"Impiego della micro-estrazione in fase solida per l'individuazione di inquinanti organici volatili in matrici ambientali"
- Am 19 F.Corradini, G.C.Franchini, C.Preti, P.Zannini
"I test di cessione sui fanghi ceramici : uno studio cinetico"
- Am 20 L.Campanella, F.Cervone, P.Ercole, R.Grossi, A.Bartoli
"Bioaccumulo su licheni e degradazione di inquinanti"
- Am 21 L.Campanella, E.Cardarelli, M.Cordatore, L.Patrolecco
"I funghi quali sistemi bioaccumulatori di inquinanti"
- Am 22 A.Di Corcia, R.Samperi
"A reversible GCB extraction cartridge for monitoring phenols in water at NG/L level"
- Am 23 S.Degetto, G.Sbrignadello, M.Schintu, A.Cianchi, F.Valdarnini
"Distribution and annual fluxes of PAH in dated sediments from Portovesme (Sardinia)"
- Am 24 F.Ruggeri, S.Zappoli, L.Minelli, V.Rubini, G.Raffaelli
"Indagine sulla qualità delle acque del fiume Reno"
- Te 8 P.Piu, M.A.Zoroddu, G.Sanna, R.Dalfochio, R.Seeber
"Ternary complexes of copper(II) with phenanthrolines and oxidized glutathione"

- Te 9 G.Arena, V.Cucinotta, G.Maccarrone, G.Vecchio
"The copper(II) complex of histamine 6-derivative of b-cyclodextrin as a chiral discriminating agent"
- Te 10 A.Napoli, R.Bucci, A.D.Magri, A.L.Magri
"Homo- and Hetero- binuclear complexes of oxovanadium(IV) with DTPA and chromium(III) ion"
- Te 11 V.Maurino, C.Minero, E.Pelizzetti
"Acid - Base equilibria in micellar solutions : pH - dependent CMC of weak acid surfactants"
- Te 12 C.Ciatto, F.Secco, M.Venturini
"Kinetic and thermodynamic properties of the interactions of intercalators with nucleic acids"
- Te 13 F.Alba, G.Crisponi, F.Cristiani, F.A.Devillanova, V.Lippolis, F.Isaia, R.Pinna
"Spectrophotometric and potentiometric study of Pd(II) complexes with thio- and seleno- hydantoins"
- Te 14 A.Tapparo, G.G.Bombi
"Indagine sull'idrolisi del complesso $K[Al(malo)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ e studio della speciazione dell'alluminio(III) in soluzione acquosa"
- Te 15 M.C.Aragoni, M.Arca, G.Crisponi, V.Nurchi
"A Computer program for the contemporary decomposition of spectra in gaussian peaks"

Seconda sessione poster

- EI 12 N.Fanelli, L.Pospisil, S.Zalis
"Simulazione Montecarlo di processi elettrochimici su superfici irregolari o frattali"
- EI 13 Z.Samec
"Dynamic ion selective electrode"
- EI 14 M.Corbetta, M.A.Baldo, S.Daniele, G.A.Mazzocchin
"Equazione empirica della carica coinvolta nella preparazione di microelettrodi di mercurio"
- EI 15 I.G.Casella, R.Marchese, E.Desimoni
"Rivelazione amperometrica e spettrofotometrica di solfiti ed acido ascorbico in matrici reali"

- EI 16 L.Doretto, P.Gattolin, S.Lora
"Sensore amperometrico per colina con enzima immobilizzato in membrane biocompatibili"
- EI 17 T.R.I.Cataldi, D.Centozze, E.Desimoni
"Elettrodo modificato a base di NiO intrappolato in pasta di grafite/PVC per la rivelazione elettroanalitica di composti poliossidrilati"
- EI 18 L.Campanella, G.Crescentini, A.Falcioni, M.Tomassetti
"Valutazione di un elettrodo potenziometrico come rivelatore nell'analisi FIA e HPLC di acidi biliari"
- EI 19 M.R.Guascito, C.Malatesta, L.Sabbatini
"Sviluppo di un sensore amperometrico costituito da specie del rame disperse in poli-3-metiltilofene"
- EI 20 G.Sanna, G.Minghetti, R.Seeber, F.Laschi
"Studio elettrochimico e spettroelettrochimico di composti organometallici di platino(II) con 2,2' biperidina 6-sostituite"
- EI 21 F.Corradini, A.Marchetti, M.Tagliacuzzi, L.Tassi, G.Tosi
"Dielectric behaviour of N,N-dimethylformamide + 2-methoxyethanol + 1,2-dimethoxyethane ternary mixtures"
- EI 22 W.Martinotti, P. Morelli, G.Mori
"Interferenza di tensioattivi ed acidi fulvici nella determinazione elettrochimica di metalli pesanti"
- EI 23 F.Malatesta
"Attività di elettroliti ad alta carica (2-3, 3-2 e 3-3) : Associazione ionica od interazioni diffuse?"
- EI 24 S.Zamponi, R.Marassi, P.Conti, G.Gambini, R.Tossici, M.Berrettoni
"Studio di processi EE reversibili in celle a strato sottile"
- AI 6 A.Laganà, F.Cavicchioni, G.Fago, A.Marino, B.Pardo Martinez
"Analysis of triazine herbicides in milk"
- AI 7 P. Avino, L.Campanella, G.Crescentini
"Caratterizzazione di prodotti di interesse merceologico dall'alga spirulina platensis"
- AI 8 F.Corradini, G.C.Franchini, A.Marchetti, C.Preti, C.Biancardi
"Determination of some heavy metals in the "aceto balsamico tradizionale di Modena" by AAS technique"
- AI 9 M.Careri, A.Mangia, S.Spagnoli, G.Barbleri, L.Bolzon, G.Parolari, R.Virgili, G.Panari, M.Zannoni
"Definizione della qualità del formaggio parmigiano-reggiano mediante analisi PLS e PCA"
- AI 10 E.Perri, M.V.Parlati, A.Palopoli, M.Pellegrino, S.P.Morrone
"Composizione polifenolica dell'olio d'oliva della Cultivar "Carolea"

- AI 11 E.Perri, M.V.Parlati, A.Palopoli, F.Zaffina
"Caratterizzazione varietale dell'olivo mediante analisi multivariata: osservazioni triennali"
- Cc 4 O.Senofonte, N. Violante, S.Caroli
"Valori di riferimento per gli elementi di interesse tossicologico ed ambientale presenti nei capelli di soggetti urbani"
- Cc 5 R.Curini, G.D'Ascenzo, S.De Angelis Curtis, S.Materazzi, G.Vinci
"Correlazioni tra le modificazioni dell'attività dell'ATP-ASI e le modificazioni dell'interazione acqua-matrice nel morbo di Jacob-Creutzfeld indotto sperimentalmente"
- Cc 6 G.Giraudi, C.Baggiani, C.Giovanoli, D.Zanin
"Effetto della struttura sulla reattività di coniugati progesterone-perossidasi di rafano con un antisiero anti-progesterone"
- Cc 7 A.Laganà, G.Fago, A.Marino, P.Pardo Martinez, R.Ricciarello
"Hydrolysis method using microwaves. Determination of sialic acids in biological systems"
- Cc 8 S.Materazzi, R.Curini, G.D'Ascenzo
"Modificazioni delle interazioni acqua-matrice biologica a livello ematico indotte da anticoagulanti e/o patologie. Effetto sul dato chimico analitico clinico"
- Cc 9 R.Curini, G.D'Ascenzo, M.L.Antonelli, A.D.Magri, S.Materazzi
"Effetto dell'interazione acqua-enzima sulla attività della lipasi da candida cilindracea"
- Cc 10 G. Crisponi, G. Faa, V. Nurchi, R. Silvaqni
"ICP-AES Determination of various elements in human livers: evaluation of analytical procedures and clinical results"
- Cc 11 M.Speziali
"Elementi in traccia e ambiente - Concentrazioni nell'epifisi e nell'ipofisi di soggetti umani normali - Dati della letteratura"
- Cc 12 M.Minunni, M.Mascini
"A direct affinity biosensor using a piezoelectric crystal"
- Sp 13 V.Concudu, D.Corongiu, A.Diaz, R.Pinna
"Studio spettrale in soluzione di complessi di Pd(II) con leganti azobenzenici"
- Sp 14 A.Laj, M.Casu, G.Saba, F.P.Corongiu, M.A.Dessi
"NMR Investigation on the intramolecular distribution of deuterium in naturally occurring triacylglycerols"
- Sp 15 D.De Filippo, A.Rossi
"X-ray induced Auger lines for quantitative analysis of surface layers on zinc"

- Sp 16 G.Sterzi, M.Soregotti
"Determinazione di olio minerale in materiali stirenici mediante spettroscopia FTIR"
- Sp 17 A.Rossi, H.H.Strehblow
"Surface composition of Fe-Ni alloys by means of ISS - a semiquantitative approach"
- Sp 18 G.Montanaro, T.Rotunno, L.Sabbatini, M.Corrente
"Validazione della spettroscopia ESCA come tecnica di analisi di bulk per la caratterizzazione chimica e la classificazione di reperti ceramici canosini"
- Sp 19 G.Blo, C.Contado, F.Fagioli, F.Dondi, P.Reschiglian, M.Bollain Rodriguez
"Accoppiamento AAS-SdFFF per la caratterizzazione di argille sospese in acque naturali"
- Sp 20 T.Arбуghi, D.Dal Fiume, S.Sillari, V.Lorusso, P.Tirone
"HPLC assay of the MRI contrast agent gadobenate (Gd-BOPTA²⁻) in plasma, urine and bile"
- Sp 21 T.Arбуghi, M.P.Bartolomeo, G.Costa, V.Lorusso, P.Tirone
"XRF determination of gadolinium in biological tissue"
- Sp 22 L.Corda, G.Delogu, G.Podda, R.Seraglia, P.Traldi
"Electron impact mass spectrometry of bis(monoaza crown ethers). Comparison with analogue bis(oligoethylene)amino derivatives"
- Sp 23 C.Dossi, D.Roberto, E.Cariati, L.Garlaschelli
"Infrared and thermoanalytical investigation on behaviour of Ir₄(CO)₁₂ and Ir₆(CO)₁₆ supported on silica"
- Sp 24 S.Calmotti, C.Dossi, A.Fontana, G.M.Zanderighi
"Determinazione di Rh in matrici di silice : confronto fra metodi analitici"
- Sp 25 A.Galtieri, C.Vecchi
"Biodiesel nei gasoli : determinazione quantitativa mediante ¹H-NMR"
- Sp 26 J.M.Blanco, E.Uriarte, M.Teijeira, G.Delogu, G.Podda, D.Favretto, P.Traldi
"A mass spectrometric investigation of some new 9,10-anthracenedione"
- Sp 27 D.Atzei, D.De Filippo, A.Rossl, B.Elsener
"Quantitative XPS analysis of surface layers on molybdenum"
- Sp 28 P.G.Daniele, E.Prenesti, G.Ostacoli
"Dicroismo circolare nell'UV per lo studio di complessi metallici in soluzione acquosa"

CONFERENZE PLENARIE

FAST CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY. POSSIBILITIES AND LIMITATIONS

C.A. Cramers, P. Van Ysacker, H. Snijders, P.A. Leclercq and H.-G. Janssen

Laboratory of Instrumental Analysis, Department of Chemical Engineering, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, NL, telephone * 31 40 473024, telefax * 31 40 453762.

An overview will be given of the existing possibilities to reduce the analysis time for a given required plate number in capillary (gas) chromatography.

Under laminar flow conditions, as normally encountered, the analysis time is proportional to H/\bar{u} . This ratio H/\bar{u} is for thin film columns and high gas velocities proportional to the C_m term of the Golay plate height equation. This leads to the conclusion that the analysis time can be reduced by a reduction of the column diameter and a low mobile phase density (H_2 , He and vacuum outlet GC).

The foregoing approach lowers the contribution of the laminar flow profile (C_m term) to the chromatographic dispersion. This contribution can also be lowered by changing the velocity profile.

In principle three possibilities exist for capillary chromatography in general.

Minimizing H/\bar{u} by changing the flow profile:

- Coiling induced secondary flow.
- Turbulent flow.
- Electroosmotic flow (in electrically driven chromatography).

The experimental plate height in tightly coiled metal or fused silica columns departs from the Golay theory for laminar flow, due to the induced secondary flow

patterns. However, the effect is limited to capillary SFC and open tubular LC. Another way is to create turbulent flow. With turbulent flow the velocity profile is largely flattened, thus decreasing flow inequalities. Experiments show that low plate heights can be obtained under very high speed conditions ($u \approx 15$ m/s; $Re \approx 10^4$). Unfortunately, the dependence of the plate height on the capacity factor is significantly higher than under laminar flow conditions, limiting the use of turbulence to solutes of low capacity ratio.

In electrodriven capillary separations (electro-osmotic flow) the flow profile is largely flattened. This leads to fast separations and high plate numbers in electrochromatography and micellar electrokinetic capillary chromatography.

Of the various methods available for increasing the speed of analysis in capillary gas chromatography the use of narrow-bore columns is without any doubt the most effective method. State-of-the art narrow-bore columns enable the separation of up to twenty components per second. Typically, a ten-fold reduction in the analysis time can be obtained if columns with an inner diameter of $50 \mu\text{m}$ are used instead of conventional $320 \mu\text{m}$ columns. The use of these columns, however, imposes stringent requirements on the instrumentation. Special sampling systems are required. Moreover, the detection devices employed should be sufficiently sensitive and fast to accurately detect the minute sample quantities eluting from narrow-bore columns. Examples will be shown of the compatibility of FID, PID and TCD with narrow-bore capillary gas chromatography.

In this report special attention is paid to the combination of high-speed narrow-bore capillary GC with electron capture detection. The make-up gas flow rate is a key parameter in the successful coupling of narrow-bore columns on ECD detection. The make-up flow has to be as high as possible to eliminate peak tailing caused by the large detection cell volume. The sensitivities at these elevated make-up flow rates (400 to 1000 ml/min) were even better than those obtained with normal make-up flow rates. Detection limits of 0.1 pg were obtained, resulting in minimum detectable concentrations of approximately

0.2 ppb.

Furthermore, the compatibility of various types of mass spectrometers with narrow-bore columns has been investigated. Obviously, the application of scanning magnetic sector instruments is ruled out because the scanning speed of these instrument is limited to a maximum of some two to three spectra per second. Bench-top quadrupole mass spectrometers generally have maximum scanning frequencies of approximately five spectra per second. The detection limits of scanning quadrupoles is approximately 100 pg. As the maximum sample capacity of narrow-bore capillary columns in GC is in the low nanogram range, the resulting working range, being the ratio of the maximum amount at which overloading of the GC column starts to occur over the minimum detectable amount, is too low for many practical applications.

For use in combination with high-speed narrow-bore capillary GC non-scanning mass spectrometers which can detect an array of masses at (virtually) the same time have to be used as only these instruments can provide the speed and the sensitivity required. Two possibilities have been studied: *i*) ion trap detection and *ii*) time-of-flight MS. These two approaches are based on time-array detection. With low-cost bench top ion-trap detectors up to 20 complete mass spectral scans can be collected per second. The mass detection limit of the technique is approximately 1 picogram which results in a reasonable working range. Library searchable spectra can be obtained even for low picogram quantities. With time-of-flight MS even higher mass sampling frequencies can be obtained. Experimental work on coupled narrow-bore GC-TOF shows that with this technique up to 100 high mass-resolution spectra can be acquired per second, while low-picogram amounts suffice to yield interpretable spectra. To process the vast amount of data generated, dedicated purpose-built data-processing facilities are required.

THE IMPORTANCE OF EXPERIMENTAL ERRORS WITH REGARD TO DATA FITTING

Peter Gans

School of Chemistry, The University of Leeds, Leeds LS2 9JT, U.K.

Tel. +44 532 336409

Fax. +44 532 336565

E-mail. INC6PG@Leeds.ac.uk

Data fitting is the process whereby a mathematical model of a chemical system is defined with some adjustable parameters and the parameters are varied so as to obtain an optimal accord between the values calculated from the model and the values measured experimentally. The errors in the experimental values are crucial to the question: does the model fit the data within experimental error? Another way of putting this question is: is the chemical interpretation consistent with the experimental facts?

This presentation will address all aspects of experimental error in regard to data fitting.

- Measurement of random errors: variance, covariance and probability distributions.
- Systematic errors
- Reduction of errors by experimental means
- The Least-Squares method and underlying assumptions
- Weighted and unweighted optimisations
- Error propagation from data to calculated values, residuals and parameters
- Criteria for accepting a model or choosing between models

To illustrate these points reference will be made to the new HYPERQUAD suite of programs which are concerned with models of equilibria in solution.

Bibliography

- A. SABATINI, A. VACCA and P. GANS, *Coord. Chem. Revs.*, **120**, 389 (1992).
P. GANS, *Data Fitting in the Chemical Sciences*, Wiley, Chichester, 1992.

Surface Analysis of Complex Systems: Beyond the Single-Crystal Approach

Nicholas D. Spencer
Chair of Surface Technology, ETH-Zentrum, Zürich, Switzerland

The last decade has seen the widespread adoption of surface analytical methods for the characterization of systems with a high degree of complexity. While reduction to a single-crystal model system, studied under ultrahigh vacuum (UHV) conditions is in many ways ideal for a fundamental understanding of a given problem, it becomes less feasible as the multifunctionality of the system increases. As a result, imaging surface spectroscopic systems have been increasingly applied in the areas where single-crystal modeling is particularly difficult (e.g. corrosion) and in the surface study of devices or multicomponent materials.

In the last half of the 1980s the invention of the scanning tunneling and atomic force microscopes has provided a new surface-sensitive window onto the nanomorphology of materials. However, methods for nanochemical imaging are in urgent need of development. Currently, the technique with the highest-available chemical imaging spatial resolution is scanning Auger microscopy (SAM). Using field-emission electron guns, resolutions of 15nm have been reported. This is proving to be an indispensable tool for troubleshooting in the microelectronics fabrication industry, where conductors are frequently of submicron dimensions, and the identification of nanoscale foreign materials can often be key to the resolution of costly production problems. SAM has also been used for many years in metallurgy, where submicron-resolved chemical analysis can provide valuable insights into grain-boundary segregation mechanisms. The technique also has the bonus of being extremely quantitative. Unfortunately, even with field emission electron guns, charging of the sample limits the spatial resolution of SAM to $\approx 1\mu\text{m}$ when the sample is electrically insulating.

Imaging time-of-flight SIMS (ToF-SIMS) has come of age within the last few years, and submicron spatially resolved mass spectroscopy is now routinely carried out with a number of commercial instruments. ToF-SIMS displays an extraordinary mass range, such that macromolecules can be detected and, in principle, imaged, providing they can be desorbed from the surface. ToF-SIMS has extraordinary sensitivity, although this is strongly influenced by the particular element being detected and the chemical matrix. Therein lies the primary disadvantage of the method, namely its inherently non-quantitative nature.

Imaging x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a far more quantitative technique than ToF-SIMS, and recent developments, both in lens and detector/analyzer design, have led to spatial resolutions that approach one micron. XPS, however, is far less sensitive than ToF-SIMS, and provides chemical state data, rather than the molecular interconnection information that is characteristic of ToF-SIMS. The two techniques are therefore highly complementary.

Scanning methods have also been used to provide more than morphological information. Scanning tunneling spectroscopy (STS) has been used to analyze conducting surfaces as a function of electronic energy, allowing both the unoccupied and occupied electronic states to be imaged, with Ångström resolution! The lateral force microscopy variant of AFM yields images of the effective coefficient of friction between tip and sample surface. This offers a method for chemically differentiating surface species, whose morphologies are very similar (e.g. a polymer blend film), with near-atomic resolution. This may be a promising avenue for the future development of nanochemical imaging, especially when the chemistry is known and it is only the spatial distribution that is to be analyzed.

One of our major projects at ETH is the extension of AFM/LFM in the direction of nanochemical imaging. There are two ways with which to control the tip-sample interaction:

- 1) changing the tip chemistry itself, which we vary with a variety of approaches, including CVD, PVD and self-assembled monolayer methods
- 2) carrying out imaging under a liquid, varying a parameter (such as pH) and monitoring the induced changes in the tip-sample interaction.

The approach appears promising, and other groups have already demonstrated that biological receptor interactions can be readily observed in such a system, suggesting that selective chemical imaging of biomolecules is, in principle, possible. We are currently using the method to probe charge distribution on mixed oxide surfaces as a function of changing pH.

An area where charge distribution is of great importance is in protein adsorption. We are involved in an investigation of the early stages of acceptance of a titanium hip implant, using ToF-SIMS and XPS to characterize the species that initially adsorb on a titanium surface and pave the way for the adhesion of bone to the implant. Once the species are identified, we intend to carry out patterning and imaging experiments in order to monitor the adsorption/reaction sequence at the surface. We are also hoping to carry out some *in situ* experiments in this project, using both

fluid-cell AFM and FTIR-ATR methods to monitor the growth of protein layers on a titanium surface.

Tribology is another field where spatial distribution is important. In a project that is aimed at unravelling the mechanism of certain additives and their effect on stick-slip behavior and wear, we are combining traditional, pin-on-disk tribological experiments with AFM, ToF-SIMS and XPS measurements. The aim is to detect surface reactions that may have taken place, and to correlate these with the observed tribological phenomena. AFM/LFM is a very appropriate method for many tribological studies, since with a coated tip and a lubricant-containing fluid cell, “real-life” tribological conditions can be achieved, and effects measured *in situ* on a nanometer scale. While accelerated aging in tribological systems is fraught with problems, early detection of wear by means of AFM/LFM can provide information that is much more safely extrapolated in time.

The surface functionalization of high-surface-area (HSA) materials is a field that has always been of interest to the catalytic chemist, but is also a critical issue in many other areas, including that of composite materials. Frequently it is desirable to combine the bulk properties of one materials (e.g. strength, pore structure) with the surface properties of another (e.g. hydrophobicity or suitability for a particular catalytic reaction). We have a number of projects in this area, and our general philosophy is to use the methods of surface science to characterize flat, 2-dimensional models of various systems in parallel with more conventional 3-D characterization (e.g. mercury porosimetry, chemisorption, FTIR) of the respective HSA system. In one example, the adsorption of methylene blue (MB) on mica, we used near-edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) of MB on a flat mica surface to show that, contrary to dogma, methylene blue adsorbs without any specific orientation. This is important, since MB is used to determine the surface area of mica and other materials, and a distribution of “footprints” means an unknown value for the actual surface area.

ARCHEOMETRIA
E
CHIMICA DEI
BENI CULTURALI

DETERMINAZIONE DI AMMINOACIDI IN LEGANTI PITTORICI

M.P.Colombini, R.Fuoco*, A.Giacomelli, B.Muscatello

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

*Istituto di Chimica Analitica Strumentale del CNR

via Risorgimento 35 - 56126 Pisa. tel 050-918305; fax 050 502589

Lo studio dei materiali organici impiegati nei dipinti antichi per scopi diversi (preparazione, leganti, vernici) è di fondamentale importanza nel settore dei Beni Culturali per la conoscenza storica e conservativa dell'opera. Per questa ragione esso ha ricevuto negli ultimi anni un'attenzione sempre maggiore, soprattutto in seguito allo sviluppo di nuove strumentazioni analitiche, quali la spettrometria di massa e la spettrometria FT-IR accoppiate con tecniche cromatografiche diverse, che hanno consentito di risolvere i problemi legati alla identificazione e determinazione dei composti d'interesse in matrici molto complesse, quali quelle dei materiali pittorici, e in quantità di campione dell'ordine di pochi milligrammi. Ciò ha portato questi studi ad assumere la stessa importanza di quelli classici che vengono in genere condotti su un dipinto (individuazione dei pigmenti e analisi stratigrafica), fornendo quindi uno strumento ulteriore di indagine per una migliore e più completa caratterizzazione del dipinto stesso.

Uno degli aspetti di notevole interesse in questo settore riguarda lo studio dei leganti organici di natura proteica. La caratterizzazione di queste sostanze è legata alla individuazione e quantificazione degli amminoacidi che li compongono: dalla presenza di particolari amminoacidi e dai loro rapporti relativi e' possibile infatti risalire al tipo di legante utilizzato in origine dall'autore o verificare un suo possibile stato di degrado.

In questa comunicazione vengono illustrati i risultati più significativi ottenuti nell'ambito di queste ricerche, relativi, in particolare, al confronto di due tecniche di derivatizzazione degli amminoacidi contenuti in alcuni tipi di leganti pittorici (caseina, uovo e colla animale). Le procedure esaminate sono basate rispettivamente sulla derivatizzazione con tert-metilsililtrifluoroacetammide (MTBSTFA) ed analisi mediante GC-MS (procedura A) e con 4-dimetilamminoazobenzene,4-solfonil cloruro (DABS-Cl) ed analisi mediante HPLC/UV-VIS (procedura B).

POSSIBILITIES OF ANALYTICAL PYROLYSIS IN THE CHARACTERIZATION OF AEGYPTIAN PAINTING LAYERS.

G. Chiavari¹, D. Fabbri², G. C. Galletti³ and R. Mazzeo⁴

¹ Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, Via G. Selmi n.2, 40126 Bologna, Italy. Telefono 051/259533 Fax 051/259456.

² Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" and Laboratorio di Chimica Ambientale, Università di Bologna, Via G. Marconi 2, 48100 Ravenna, Italy.

³ Istituto di Microbiologia e Tecnologia Agraria e Forestale, Università di Reggio Calabria, P.zza S. Francesco 4, 89065 Gallina (Reggio Calabria), Italy.

⁴ Museo Civico Archeologico, Via de' Musei 8, 40124 Bologna, Italy.

We have shown the potential of analytical of analytical pyrolysis in the field of study and conservation of artistic materials through a number of publication in the last few years [1-4].

In the present work, we used pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry (PY/GC/MS) to contribute to the investigation about two aegyptian archaeological objects conserved in the Civic Archaeological Museum in Bologna. Aim was to characterize organic binding media and pigments in order to better understand the ancient production technology.

Samples of painting layers (100 ug) were pyrolyzed at 700°C for 20 secs and the fragments were separated and directly swept into a GC/MS for separation and analysis.

Results show that the direct recognition of organic binding media and, in the case of a yellow layer, the identification of the inorganic painting salt are possible.

1. G. CHIAVARI, S. FERRETTI, G. C. GALLETTI AND R. MAZZEO, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **20**, 253 (1991).
2. G. CHIAVARI, G. C. GALLETTI, G. C. LANTERNA AND R. MAZZEO, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **24**, 227 (1992).
3. G. CHIAVARI, P. BOCCHINI AND G. C. GALLETTI, *Science and Technology for Cultural Heritage* **1**, 153 (1992).
4. G. C. GALLETTI AND R. MAZZEO, *Rapid Com. Mass Spectr.* **7**, 646 (1993).

A GC/MS APPROACH TO THE PROBLEM OF CHARACTERIZING ANCIENT PAINTING MEDIA

Antonella Casoli* , Patrizia C. Musini , and Gerardo Palla****

* Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica,
Chimica Fisica, Università degli Studi
Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italia, tel. 0521/905425, fax 0521/905557
** Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Università degli Studi
Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italia, tel. 0521/905407, fax 0521/905472

One of the most difficult questions addressed to an analytical chemist by an art conservator or restorer is the identification of binding media in paintings. The basic problem lies in the small amount of sample generally available and in its low purity. Usually, the sample is not homogeneous: it is a complicated mixture of materials, which have changed in the process of the aging or during conservation treatments. The organic materials used as ancient painting media are drying oils, waxes, gums, resins, egg, milk, animal glues, and various combinations of these (1, 2).

Several analytical techniques have been proposed for the painting media characterization such as spot-and-staining tests (3), infrared absorption spectroscopy (4), chromatographic techniques (5, 6), thermometric analyses (7).

In the present paper an analytical methodology to characterize ancient painting media is proposed. The methodology is based on the determination of the amino acids, fatty acids and sugars content, by using capillary gas chromatography - mass spectrometry after a derivatization procedure. The choice of this technique has been suggested by the high resolution of the capillary columns, and by the reliability of the MS detector, favouring the identification and the quantification of the analytes. Moreover, the high sensitivity, the low detection limit, and the fast speed of the analysis offer a great advantage when very small amounts of samples are available.

A standard mixture of selected amino acids, fatty acids and sugars has been treated with acid isopropanol and trifluoroacetic anhydride. In this way, it was possible to obtain, at the same time, the derivatization of all the

compounds considered: the amino acids were transformed into N-trifluoroacetyl-O-isopropyl esters, the fatty acids into isopropyl esters and the sugars into trifluoroacetyl esters. By employing fused-silica capillary columns coated with low polar (OV-1) or polar (Carbowax 20M) stationary phases, it was possible to separate the amino acid, fatty acid and sugar derivatives in a single analytical run, with satisfying resolution. Their MS spectra were collected and used to create a specific library for the identification of unknown samples.

To verify the effectiveness of this method, ancient paint samples were analyzed in order to characterize their binding media. A preliminary acid hydrolysis was required to transform proteins, oils and polysaccharide, into amino acids, fatty acids and sugars, respectively. The identification of the GC/MS signals obtained from the derivatized samples was done by using the library previously prepared.

It was demonstrated that with careful sampling and small sample size it is possible to obtain analytical parameters which reflect the type of medium used.

- 1) L. MASSCHELEIN-KLEINER: Ancient binding media, varnishes and adhesives, ICCROM, Rome, 1985.
- 2) J. S. MILLS, R. WHITE: The organic chemistry of museum objects, Butterworths-Heinemann, Oxford, 1994 - 2nd ed.
- 3) L. MASSCHELEIN-KLEINER: PACT, 13, 185-207, 1986.
- 4) H. SCHULZ, B. KROPP: Fresenius J. Anal. Chem., 346, 114-122, 1993.
- 5) J. S. MILLS, R. WHITE: National Gallery Technical Bulletin, 6, 3-18, 1982.
- 6) A. CASOLI, G. PALLA: Science and Technology for Cultural Heritage, in press.
- 7) M. ODLYHA: J. Thermal Anal., 37, 1431-1440, 1991.

DATAZIONE DI RESTI FAUNISTICI MEDIANTE SPETTROMETRIA GAMMA A BASSO FONDO

A. Berzero*, S. Milani*, P. Cavagna, V. Caramella Crespi***

* Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia, Viale Taramelli 12, 27100 Pavia, Tel. 0382-507325, Fax 0382-528544

**Istituto di Antropologia, Università di Firenze, Via del Proconsolo 12, 50122 Firenze, Tel. 055-214049, Fax 055-283358

* Centro CNR per la Radiochimica e l'Analisi per Attivazione, c/o Dip. di Chimica Generale, 27100 Pavia, Tel 0382-526252, Fax 0382-423578

Lo studio dell'evoluzione dell'uomo e degli ambienti in cui esso è vissuto non può prescindere da una datazione dei "siti" preistorici. In quest'ottica la datazione di reperti ossei è di primaria importanza per scienze quali l'archeologia e la paleontologia, sia per l'abbondanza di questo tipo di reperti, che per la disponibilità di tecniche adatte a tale scopo.

La maggior parte di queste tecniche rende tuttavia indispensabile la distruzione del campione. Ciò introduce la necessità di una scelta comunque svantaggiosa: sottoporre all'analisi quantità di campione troppo esigue per garantire omogeneità e rappresentatività, al fine di preservare il più possibile l'integrità del reperto in esame, oppure privilegiare l'accuratezza dell'analisi con la conseguente perdita di reperti di grande interesse.

La spettrometria gamma diretta risulta essere una tecnica non distruttiva, che appare molto promettente e degna di approfondimento.

In un animale vivente le ossa contengono quantità trascurabili di uranio (meno di 0,1 mg/Kg di osso). Durante la permanenza nel terreno, però, un osso inumato assorbe rapidamente uranio dalle acque percolanti, che ne contengono anche se in quantità minima, mentre non contengono, generalmente, apprezzabili quantità dei prodotti di decadimento a vita lunga. Le ossa fossili vengono allora a contenere molto più uranio di quelle fresche, da 5 a 10 mg/Kg di osso. Durante la fossilizzazione il tessuto osseo si comporta, in pratica, come una trappola per l'uranio che, quando viene incorporato, origina i suoi discendenti. Tra questi ultimi c'è il ^{230}Th , che deriva dal ^{234}U ed ha un tempo di dimezzamento lungo 75.200 anni contro i 250.000 anni del progenitore. Quindi in un osso fossile più il tempo passa e più aumenta il rapporto $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, fino al raggiungimento dell'equilibrio. La misura di tale rapporto permette di datare l'osso. Analogamente la misura del rapporto fra le attività del ^{231}Pa e del ^{235}U permette la datazione del reperto, anche se con

MONITORAGGIO AMBIENTALE E CONSERVAZIONE DEI BENI CULTURALI

**Salvatore Lorusso, Dipartimento di Scienze Ambientali,
Università della Tuscia, Viterbo.**

Sono in corso di svolgimento presso la Sezione: "Tutela e valorizzazione dei beni culturali e ambientali" del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università della Tuscia ricerche, a carattere sperimentale ed interdisciplinare, i cui obiettivi sono diretti a:

- definire lo stato di conservazione dei beni culturali esposti (archeologici, architettonici) e riposti (museali) ovvero "caratterizzare" mediante metodologie analitiche appropriate, anche diagnostiche, i materiali costituenti i beni culturali in rapporto alle condizioni ambientali (micro e macro) e ai fenomeni di inquinamento atmosferico di origine antropica e/o naturale;
- definire il modo in cui il degrado dei suddetti beni si manifesta;
- analizzare le cause che lo hanno prodotto.

Lo studio della "fascia di benessere" coinvolge non solo i materiali di interesse storico-artistico, ma anche i fruitori in relazione anche agli scambi indoor-outdoor nell'ambito dei siti di indagine scelti.

APPLICAZIONE DELLE TECNICHE ANALITICHE E SPETTROSCOPICHE ALLO STUDIO DI DIPINTI MURALI

G. Alessandrini*, F. Cariati, S. Iacopini, S. Polesello e A. Pozzi

**Centro CNR "Gino Bozza", Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci, 20133 Milano*

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica, Università di Milano, via Venezian 21, 20133 Milano, tel.02-266 805 54

La chimica analitica, normalmente utilizzata come supporto diagnostico all'intervento conservativo, può fornire anche un notevole contributo all'approfondimento delle conoscenze sulle tecniche esecutive delle opere pittoriche, in particolare dei dipinti murali.

L'oggetto del nostro studio è stato un ciclo pittorico della fine del '400 che ricopre la zone absidale di un oratorio in Melzo di probabile committenza sforzesca.

L'interesse di questo ciclo nasceva dal fatto che vi erano larghe zone di caduta di colore che scoprivano una preparazione molto fine dell'intonaco su cui era graffito il disegno: questi aspetti facevano sospettare l'uso di una pittura a secco con legante organico.

Come lavoro preliminare sono state preparate le sezioni trasversali lucide dei prelievi, su cui sono state applicate le tecniche analitiche e di microscopia tradizionalmente utilizzate in questo campo: la microscopia ottica e la microscopia elettronica abbinata alla microsonda EDS. In questo modo sono state ottenute informazioni sulle successioni stratigrafiche del dipinto e sugli elementi che costituiscono i pigmenti. Per giungere all'identificazione della composizione chimica dei pigmenti si deve ricorrere all'ausilio di deduzioni basate sulle fonti storiografiche: per avere un'informazione chimica completa abbiamo sperimentato l'uso della microscopia FTIR sulle stesse sezioni trasversali. Questa tecnica ci ha permesso di identificare univocamente la natura di alcuni pigmenti e ci ha fornito indispensabili informazioni sulla distribuzione di eventuale sostanza organica presente come legante.

Il confronto con standard di tipici leganti organici appositamente invecchiati non è stata però sufficiente all'identificazione degli stessi: si è perciò utilizzata come tecnica analitica di verifica e di confronto la gascromatografia abbinata

alla spettrometria di massa.

In questo caso i campioni in polvere sono stati soggetti a idrolisi acida e successiva derivatizzazione per l'analisi di aminoacidi e acidi grassi.

Il confronto tra le due tecniche ha permesso di evidenziare con sicurezza la presenza di parti pittoriche eseguite con tecniche diverse, che vanno dall'affresco alla tempera su muro con legante proteico o oleoso in funzione anche del tipo di pigmento e di resa ottica dello stesso: altre parti sono risultate costituite da rifacimenti di restauro con stucco costituito da gesso e colla.

La microscopia FTIR si è dimostrata perciò tecnica utile a dare informazioni chimiche non distruttive sulle sezioni trasversali e richiede perciò di essere applicata ad una casistica più vasta.

**Caratterizzazione chimica dell'unguento contenuto nel
"Vasetto con la Manna" rinvenuto nella cassa con le reliquie
di San Nicola il Grande, Vescovo di Myra,
nella chiesa di S. Nicolò al Lido di Venezia**

Andrea Tapparo^a, G. Giorgio Bombi^a e Arturo Paganelli^b

Università degli Studi di Padova

^aDipartimento di Chimica Inorganica Metallorganica ed Analitica, via Marzolo 1, 35131 Padova, tel. 049.831367, fax 049.831249.

^bDipartimento di Biologia, via Trieste 75, 35121 Padova; tel. 049.8286246, fax 049.8286220.

Nella chiesa di S. Nicolò al Lido di Venezia¹ sono conservate, in un'urna posta al di sotto dell'altare maggiore, tre casse contenenti le reliquie dei Santi Patroni, i Vescovi di Myra S. Nicola Magno (III-IV sec.), S. Nicola "Zio" e S. Teodoro (V-VI sec.). Le reliquie furono trafugate nel giugno del 1100 dagli originali sepolcri presso la Cattedrale di Myra (attuale Kale in Anatolia) dai soldati veneziani impegnati nella Prima Crociata (1096-1099) e giunsero a Venezia il 6 dicembre dello stesso anno. I Veneziani furono però preceduti nel loro intento dai 62 Baresi che nel 1087 erano riusciti a trafugare la maggior parte delle spoglie di S. Nicola Magno, tuttora custodite a Bari.

A partire dalla quarta ricognizione canonica dell'urna (anno 1399) viene riferito della presenza, all'interno della cassa relativa a S. Nicola Magno, di un vasetto di ceramica contenente la "Manna" (myron = olio profumato). Si tratta, secondo le descrizioni originali, di un "...pignatellum pulchrum quasi plenum odorifero liquore....." che si può supporre contenesse una parte dell'allora celebre unguento, "licore odoroso", che trasudando dall'urna delle reliquie tanto a Bari quanto a Venezia (ma sembra anche a Myra) aveva da sempre attirato un gran numero di pellegrini. Durante l'ultima ricognizione canonica dell'urna (1992) tale vasetto venne puntualmente ritrovato intatto ed una parte del contenuto venne prelevata per determinarne la composizione.

Risultati analitici

Il campione a nostra disposizione (alcuni grammi) si presenta come una massa compatta oleosa di scarsa consistenza, inodore e di colore bruno-rossiccio, completamente solubile nei più comuni solventi organici e praticamente insolubile in acqua. Dall'analisi elementare (C = 68.6%, H = 10.3%), che ha evidenziato l'assenza di composti azotati, e dall'esame dello spettro di as-

sorbimento IR, che appare relativamente semplice, è stato possibile ipotizzare che il campione fosse costituito quasi esclusivamente da acidi carbossilici a catena alifatica (o loro esteri).

Si è pertanto proceduto alla determinazione degli acidi grassi per via gascromatografica, determinando le abbondanze relative dei singoli componenti; i principali risultano essere l'acido palmitico (53%), l'acido oleico (12%) e l'acido stearico (9%). Sono inoltre state individuate quantità minori degli acidi arachidico ed eicosenoico e tracce di componenti più leggeri quali gli acidi caprilico, caprinico e miristico. Significativa risulta infine la presenza di una modesta quantità di acido nonandioico (1% ca.), che può essere stato prodotto dall'ossidazione dell'acido oleico.

L'unguento è stato successivamente esaminato al fine di evidenziare l'eventuale presenza di particellati biologici. L'esame al microscopio ottico ha messo in evidenza la presenza di strutture esclusivamente vegetali. In particolare è stata rilevata la presenza di polline di Betulla, di Ginepro e di Chenopodiacee; è stato inoltre rinvenuto un frammento di una fibrotracheide (tessuto di conduzione) con punteggiature areolate e del tipo uniseriato, tipico delle Gimnosperme.

Conclusioni

Sulla base delle analisi chimiche effettuate si può affermare che il campione in esame era originariamente costituito da un olio (vegetale e/o animale) e che i naturali processi di ossidazione degli acidi insaturi, con produzione di acidi dicarbossilici e monocarbossilici a catena più corta, ne hanno modificato la composizione a favore degli acidi grassi saturi. La presenza di apprezzabili quantità di acido oleico e dei suoi prodotti di ossidazione fa supporre che l'oleico e il palmitico fossero i principali acidi grassi che costituivano i trigliceridi nell'unguento originale.

Le informazioni ottenute dall'esame palinologico, pur nella loro limitatezza, consentono di trarre alcune deduzioni sulla provenienza dell'unguento. Trattasi infatti di materiale vegetale comunemente presente nella flora indigena veneta, il che esclude la possibilità che l'unguento facesse parte delle originali reliquie provenienti da Myra. È quindi probabile che esso sia stato introdotto nella cassa dopo l'arrivo a Venezia oppure durante una delle ricognizioni canoniche antecedenti il 1399. Infine, si può avanzare l'ipotesi che l'olio fosse stato aromatizzato con delle oleoresine, ricavate probabilmente da qualche Conifera (appartenente appunto alle Gimnosperme): la presenza della fibrotracheide non sarebbe altrimenti compatibile con la natura dell'unguento.

Più precise risposte potranno venire sia dalla specifica ricerca dei componenti principali delle resine vegetali di cui si è ipotizzata la presenza, che dalla datazione mediante l'esame del radiocarbonio.

Bibliografia

- 1 L.G. PALUDET. *Venezia, Lido di San Nicolò*. LIEF, Vicenza, 1990.

ARCHEOMETRIA DELLA CERAMICA MEDIEVALE NELL' ITALIA MERIDIONALE: CARATTERIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI E PIGMENTI.

P. Bruno, M. Caselli, M.L. Curri, P. Favia, A. Mangone, A. Traini

Dip. Chimica-via Orabona, 4 70126 Bari Tel 080/5442022,Fax 080/5442129

C. Laganara

Ist. Storia dell'Arte Medievale, Univ. di Bari-Piazza Umberto, 1 70121 Bari

La produzione fittile medievale è stata oggetto di studio al fine di indagare le tecnologie di produzione e le caratteristiche composizionali di reperti provenienti da diversi siti dell'Italia meridionale. Sono stati esaminati frammenti di ceramica invetriata del tipo RMR¹ e dipinta in rosso, provenienti dal Castello e dalla Cattedrale di Bari, dal sito archeologico di Castel Fiorentino in Capitanata e dallo scavo di Torre di Mare in Basilicata, nonché di ceramica dipinta "ad uccelli" proveniente dalla raccolta di superficie di Gallanà (BR).

Durante la nostra indagine particolare interesse è stato rivolto ad alcuni rilevanti problemi in campo artistico e storiografico, la cui soluzione può fornire all'archeologo nuovi parametri di valutazione ai fini della classificazione del materiale.

Grande importanza riveste il problema della natura del colore rosso per la sua frequente presenza nelle decorazioni di varie classi di prodotti, con e senza rivestimento vetroso, in un ampio arco cronologico, dall'alto Medioevo all'età moderna. Come ribadito recentemente da diversi storici dell'arte² sembra che fosse pratica remota l'impiego del bolo, argilla purificata particolarmente ricca di composti di ferro, per le decorazioni in rosso. La stessa composizione è stata attribuita anche al rosso della ceramica policroma ormai nota come ceramica RMR. Gli esiti ottenuti da una nostra precedente indagine, sulla base di un ridotto numero di frammenti di tipo RMR e di ceramica dipinta, hanno evidenziato la presenza peculiare di minio nel pigmento rosso ed esclusa l'attribuzione di tale colorazione a composti del ferro^{3,4}. Si è inteso pertanto verificare tale risultato su una campionatura più vasta per i diversi siti archeologici già menzionati. I risultati, pur non confermando per tutto il materiale esaminato l'attribuzione del rosso esclusivamente al minio, possono

indurre a formulare una ipotesi di differenziazione nelle decorazioni dei reperti. Un altro aspetto problematico è la composizione dei rivestimenti vetrosi che non possono essere facilmente classificabili per semplice ispezione. Dai pochi dati riportati in letteratura è evidenziabile la componente piombifera ma non si può comunque escludere la presenza di una percentuale sia pur minima di stagno. L'accertamento della natura della vetrina, limitato alla ceramica RMR, effettuato su un numero significativo di reperti provenienti da diversi siti di scavo, può perciò confermare o smentire la eventuale presenza di stagno nel rivestimento, problema strettamente connesso alla classificazione stessa dei reperti, alcuni dei quali inseriti per mero esame visivo addirittura nella protomaiolica. Contestualmente si è condotta l'analisi dei corpi ceramici per una caratterizzazione degli impasti, in attesa di poter indagare su eventuali scarti di fornace o frammenti sicuramente provenienti dai luoghi di produzione.

Le tecniche analitiche utilizzate sono state diverse in dipendenza degli obiettivi da raggiungere. La caratterizzazione dei rivestimenti e delle decorazioni è stata effettuata avvalendosi di una tecnica propriamente di superficie, quale la Spettroscopia di Elettroni (XPS), che permette tra l'altro la speciazione degli elementi, unitamente alle Spettroscopie in Emissione di Plasma (ICP) e di Assorbimento Atomico con fornetto di grafite (AAS), avendo cura di campionare in maniera selettiva le zone diversamente colorate. Per quanto riguarda la caratterizzazione dei bulk oltre alle citate Spettroscopie Atomiche è stata effettuata una indagine morfologica mediante Microscopia Elettronica a Scansione (SEM). I numerosi risultati analitici da misure ICP e AAS sono stati sottoposti ad indagine statistica mediante metodi di analisi multivariata al fine di individuare insiemi di oggetti correlati con caratteristiche simili.

Riferimenti

1. D. WHITEHOUSE: *Faenza LXVIII 3-4*, 185 (1982)
2. A. RAGONA, "Il rosso nella decorazione ceramica medievale pugliese", *Atti Convegno di Ricerca Storica "La Ceramica in Puglia" (Latiano 14-15 Maggio 1983)*, 57 Brindisi 1983
3. P. BRUNO, M. CASELLI, M.L. CURRI, A. TRAINI et al., *Archeologia Medievale* (1994), in press
4. P. BRUNO, M. CASELLI, M.L. CURRI, C. LAGANARA, A. TRAINI et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* (1994), in press

CHEMIOMETRIA

SCI-DCA

APPLICAZIONI DI TECNICHE DI DISEGNO SPERIMENTALE ALLO STUDIO DELL' EFFETTO DI 5 FATTORI IN HPLC A INTERAZIONE IONICA.

E.Marengo, M.C.Gennaro

Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino,
Via P.Giuria, 5 - Torino, Italia tel. 011/6707626 fax 011/6707615

Mediante tecniche di disegno fattoriale frazionario e di disegno centrale composito è stato studiato l'effetto del pH, della lunghezza della catena alchilica e della concentrazione del reagente di interazione ionica, della velocità di flusso e della concentrazione di modificatore organico (metanolo) sulla ritenzione di simazina e atrazina in cromatografia HPLC con reagente di interazione ionica.

Un primo disegno fattoriale ridotto (soltanto 8 esperimenti) ha indicato che gli effetti più rilevanti sono dovuti alla concentrazione del modificatore organico, alla concentrazione del reagente di interazione e al flusso di eluizione.

Al fine di stabilire l'eventuale effetto degli altri fattori e per chiarire l'importanza delle interazioni tra i fattori, che non poteva essere valutata mediante i risultati del precedente gruppo di esperimenti, si è successivamente realizzato un disegno fattoriale a minor riduzione (16 esperimenti). Inoltre alcuni livelli dei fattori sperimentali sono stati leggermente ampliati, per ottenere un effetto più evidente e misurabile.

Il risultato di questa sperimentazione ha suggerito l'esistenza di andamenti non lineari rispetto ad alcuni fattori, ma, soprattutto, l'esistenza di un effetto drastico di cambiamento del meccanismo di ritenzione, esplicito dal modificatore organico. Sembra che, a seconda della sua concentrazione, prevalga nella ritenzione un meccanismo di fase inversa convenzionale, un meccanismo di interazione ionica ovvero un meccanismo misto.

Questa ipotesi, che emerge molto chiaramente dall'analisi dei risultati ottenuti mediante la sperimentazione effettuata secondo lo schema fattoriale frazionario e la conseguente analisi dei risultati, è stata confermata calcolando un modello di regressione, previa aggiunta degli esperimenti richiesti da un disegno a stella, per ottenere quindi in definitiva un disegno sperimentale centrale composito.

In questo modello ha un'importanza molto rilevante una variabile mista in cui la concentrazione del modificatore organico agisce come peso per l'effetto degli altri fattori. Questo peso compare nell'equazione finale in modo tale per cui alcuni fattori hanno un effetto significativo sui tempi di ritenzione soltanto a basse concentrazioni di metanolo, quando cioè sembra predominare il meccanismo di interazione ionica. Quando invece la concentrazione di metanolo viene portata ai livelli massimi investigati, il ruolo giocato per esempio dal pH o dai parametri collegati al reagente di interazione ionica viene notevolmente ridotto se non completamente annullato, sempre per effetto della funzione di peso esplicitata dalla concentrazione di metanolo. Conferma questa del predominare del meccanismo classico di fase inversa convenzionale.

Interessante il fatto che senza lo studio fattoriale sarebbe stato probabilmente difficile giungere a queste conclusioni che invece emergono con chiarezza ed evidenza organizzando la sperimentazione secondo lo schema descritto.

SEPARAZIONE DI PCB MEDIANTE HRGC-MS. VALUTAZIONE DEI CROMATOGRAMMI MEDIANTE ANALISI DI FOURIER.

M. C. Pietrogrande¹, M. H. Bollain Rodriguez², M. A. Carro Diaz², L. Pasti³, F. Dondi¹.

¹Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara,
Via L. Borsari, 46, 44100 FERRARA.

²Dipartimento di Chimica Analitica, Facoltà di Chimica,
Santiago de Compostela, SPAGNA.

³EniChem Polimeri, P.le Donegani, 12, 44100 FERRARA.

L'analisi di policlorobifenili (PCB) è un problema analitico di grande interesse per il controllo ambientale. In totale sono possibili 209 isomeri di questi composti e parte di essi sono i costituenti delle miscele commerciali (Aroclor) utilizzate e disperse nell'ambiente. Quando vengono estratti dall'ambiente per l'analisi, i PCB si accompagnano a numerose altre specie chimiche risultando così miscele molto complesse. Pertanto, anche con tecniche separative ad elevata efficienza e selettività (GC-MS), l'analisi di questi composti risulta molto complessa a causa della mutua sovrapposizione sul cromatogramma, e perciò è difficile sia identificare il tipo di Aroclor specifico, sia ricercare e quantificare isomeri particolari, per esempio quelli dotati di elevata tossicità.

Il grado di separazione raggiunto nel cromatogramma, il grado di contaminazione dei picchi di specifici componenti e le possibili strategie per migliorare l'attuale separazione possono essere definiti caratterizzando il cromatogramma con metodi statistici.

Recentemente sono stati proposti numerosi avanzamenti nella caratterizzazione di miscele complesse multicomponente e, fra queste, si configura promettente il metodo dell'analisi di Fourier [1- 5], impiegato in questo lavoro per la caratterizza-

zione delle miscele di Aroclor.

Gli Aroclor 1242, 1248, 1254 e 1260 sono stati analizzati mediante gas cromatografia capillare accoppiata a spettrometria di massa. I cromatogrammi ottenuti sono stati registrati come corrente ionica totale (TIC) e monitorando un singolo ione (SIM). A questi cromatogrammi è stata applicata l'analisi di Fourier: tale metodo, basato sullo studio della Funzione di Autocovarianza (ACVF) del cromatogramma, ha permesso sia di caratterizzare statisticamente il pattern di ritenzione, valutando il numero di componenti, il grado di saturazione, la capacità di picco del cromatogramma, sia di evidenziare specifiche relazioni struttura-ritenzione tipiche di uno specifico Aroclor.

I risultati ottenuti si possono così riassumere:

- a) è stato possibile descrivere tutti i cromatogrammi di Aroclor mediante una funzione matematica che rappresenta il modello delle interdistanze tra picchi successivi. Queste funzioni mostrano che la ritenzione dei PCB presenta un certo grado di ordine: tale ordine è crescente all'aumentare del grado di clorurazione dei diversi congeneri;
- b) per ogni Aroclor studiato si è calcolata la funzione di autocovarianza. Il grafico di questa funzione mostra un andamento caratteristico per ogni miscela, pertanto lo studio di tale grafico permette di identificare la natura dei diversi Aroclor;
- c) specifiche relazioni struttura-ritenzione possono essere messe in evidenza dal grafico della funzione di autocovarianza: alcuni picchi, particolarmente evidenti nel caso di cromatogrammi SIM, sono stati attribuiti a specifiche variazioni strutturali della molecola di PCB, addizione o isomerizzazione di un atomo di cloro;
- d) i risultati ottenuti sono stati confrontati con i dati disponibili di letteratura e hanno mostrato un buon accordo con essi.

- [1] A. FELINGER, L. PASTI, F. DONDI, *Anal. Chem.*, **62**, 1846, (1990).
- [2] A. FELINGER, L. PASTI, P. RESCHIGLIAN, F. DONDI, *Anal. Chem.*, **62**, 1854, (1990).
- [3] A. FELINGER, L. PASTI, F. DONDI, *Anal. Chem.*, **63**, 2627, (1991).
- [4] A. FELINGER, L. PASTI, F. DONDI, *Anal. Chem.*, **64**, 2164, (1992).
- [5] F. DONDI, A. BETTI, L. PASTI, M. C. PIETROGRANDE, A. FELINGER, *Anal. Chem.*, **65**, 2209, (1993).

CONTENUTO DI ASFALTENI NEI BITUMI: DETERMINAZIONE MEDIANTE ANALISI PLS DI DATI STRUTTURALI E REOLOGICI

T. Zerlia, A. Mascherpa, C. Vecchi

Stazione sperimentale per i Combustibili

Viale Alcide De Gasperi, 3

20097 San Donato Milanese, tel. 02/510031, fax 02/514286

L'analisi statistica multivariata è stata spesso utilizzata per caratterizzare prodotti petroliferi (1-4). Applicata a 20 bitumi di 1^a distillazione (SR), termici (VB) ed ossidati ha consentito di differenziare 3 gruppi di campioni corrispondenti alla diversa origine e di individuare, per ciascun gruppo, dei modelli matematici che permettono di riconoscere la classe di appartenenza di campioni ignoti (5). Poichè sono state evidenziate delle correlazioni fra asfaltene e proprietà reologiche e strutturali dei bitumi, si è voluto utilizzare la chemiometria per calcolare il contenuto di asfaltene in questi prodotti petroliferi mediante l' algoritmo PLS incluso nel programma SIMCA/MACUP.

Il metodo PLS fornisce un modello matematico che da un blocco di variabili indipendenti (X), che caratterizzano un set di campioni "simili", consente di ricavare il valore di altre variabili indipendenti (Y).

In questo studio le variabili X sono rappresentate dai parametri reologici e strutturali, questi ultimi ottenuti mediante risonanza magnetica nucleare (NMR), e la Y dalla quantità di asfaltene.

I bitumi SR e VB hanno fornito diversi modelli PLS.

Il contenuto di asfaltene nei bitumi VB considerati, varia dal 13% al 17% e dipende sia da parametri strutturali che reologici. Per questi bitumi si sono ottenuti due modelli: uno utilizza entrambi i tipi di variabili, l'altro solo 4 parametri strutturali. Nel primo caso i campioni usati per testare il modello hanno fornito valori che si discostano meno del 7% da quelli sperimentali ottenuti con il metodo standard IP143, nel secondo caso, per due campioni, sono state osservate differenze del 20%.

Per ottenere modelli significativi di bitumi SR, in cui la quantità di asfaltene varia dall'1% al 18%, è necessario suddividere i campioni in sotto classi più omogenee che tengano conto dell'origine del grezzo. In questo modo il

contenuto di asfalteni calcolato si differenzia da quello sperimentale meno del 10% in tutti i casi considerati.

Bibliografia

- (1) O.M. KVALHEIM, D.W. AKSNES, T. BREKKE, M.O. EIDE, E. SLETTEN, *An. Chem.* **57**, 2858 (1985)
- (2) T. BREKKE, T. BARTH, O.M. KVALHEIM, E. SLETTEN, *Anal. Chem.* **62**, 49 (1990)
- (3) T. ZERLIA, *Riv. Comb.* **44**, 131 (1990)
- (4) T. ZERLIA, G. PINELLI, *Fuel* **72**, 505 (1993)
- (5) A. MASCHERPA, C. VECCHI, T. ZERLIA, *Int. Symp. "Chemistry of bitumens"*, **1**, 93, Giugno (Roma) 1991

DESIGN SPERIMENTALE NELLA DETERMINAZIONE DI COSTANTI DI FORMAZIONE DI COMPLESSI.

Gino Carta

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche, Università di Cagliari, Via Ospedale 72, 09124 Cagliari, Italy.

Nella determinazione di costanti di formazione di complessi una procedura largamente diffusa prevede la raccolta dei dati sperimentali, tutti insieme all'inizio dello studio, prima che si abbiano delle informazioni attendibili sul modello in questione. Un simile approccio può essere criticato sia per quanto riguarda l'efficacia della discriminazione tra eventuali modelli concorrenti, sia per quanto riguarda la bontà della determinazione dei parametri del modello risultante [1,2]. Una procedura alternativa raccoglie parte dei dati in sequenza, parallelamente all'avanzamento della ricerca, prima concentrandosi soprattutto sulla eventuale discriminazione e da ultimo sulla bontà della determinazione dei parametri del modello prescelto.

Sono stati proposti diversi criteri per la scelta dei punti sperimentali nella determinazione ottimale dei parametri di un modello. Il criterio più diffuso (D-ottimalità) sceglie i punti sperimentali (ossia un design) cui corrisponde una matrice informazione a determinante massimo: $\max \det|X'X|$. Un altro criterio, che potrebbe essere molto utile nella determinazione di costanti di formazione, è quello di scegliere i punti sperimentali che rendono minima la varianza del parametro peggio stimato (A-ottimalità). Il design a D-ottimalità minimizza, per un dato livello di fiducia, il volume della regione di fiducia per i parametri del modello in questione e tende a privilegiare punti capaci di rimuovere o meglio attenuare le più forti correlazioni tra i parametri, perciò favorendo la stima dei parametri peggio determinati. Questo fatto mostra che il criterio a D-ottimalità è abbastanza equilibrato e quindi da utilizzare, a meno che non si abbia uno specifico interesse nella determinazione di un particolare parametro, nel qual caso si potrebbe preferire il criterio A-ottimale.

Noto $R(J)$, il coefficiente di correlazione multipla di un parametro J , si può calcolare il fattore di inflazionamento della varianza (VIF) di un parametro J : $VIF(J)=1/(1-R(J)^2)$. Si può vedere che VIF(J) è uguale 1 quando $R(J)=0$ ossia quando il parametro J è completamente indipendente da tutti gli altri e questo significherebbe che è stato determinato secondo un design ortogonale (caso impossibile nella determinazione di costanti di formazione). VIF(J) è proporzionale alla varianza del parametro J , ed è un indice sia della correlazione multipla del parametro che del suo discostamento da un design ortogonale, che sarà tanto più pronunciato quanto maggiore è VIF(J). Il suo monitoraggio, nella aggiunta sequenziale di punti sperimentali a un design preesistente, si rivela molto utile nella valutazione dell'impatto del punto in questione sulla varianza dei diversi parametri.

[1] G. CARTA, G. CRISPONI *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 371,(1986).

[2] G. CARTA *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1219,(1992).

ELETTROANALITICA

SCI-DCA

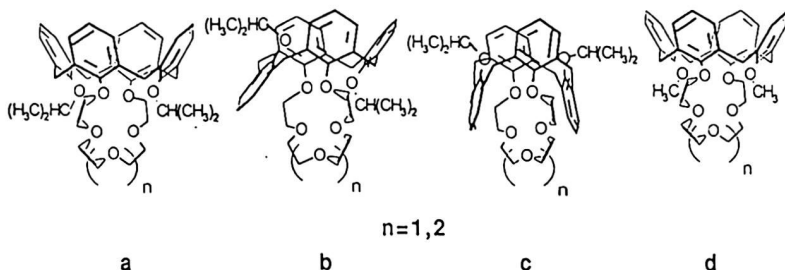
ELETTRODI IONOSELETTIVI PER POTASSIO E CESIO A IONOFORI CALIXARENICI CON CATENA POLIETEREA

Carlo Bocchi, Alessandro Casnati, Giovanni Mori, Rocco Ungaro

Dipartimenti di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, e di Chimica Organica e Industriale, Viale delle Scienze, Università di Parma, 43100 PARMA

tel. 0521-905427, fax 905557

Sono stati sintetizzati nuovi leganti calix[4]arenici con ponti polieterici a 5 o 6 atomi di ossigeno (crown-5 o crown-6) fra fenili opposti con diverse conformazioni nell'*upper rim* calixarenico: a cono (a), cono parziale (b) 1-3 alternato (c) e mobile (d)



I composti ottenuti, che presentano cavità adatte alla inclusione di K^+ per i crown-5, e di Cs^+ per i crown-6, sono stati utilizzati come ionofori nella preparazione di elettrodi ionoselettivi a membrana liquida. Le membrane, con matrice in PVC, sono state preparate secondo il metodo classico⁽¹⁾. Come sale lipofilo è stato usato il potassio tetra(4-clorofenil)borato, e come solventi dibutylsebacato (DBS) e ortonitrofenil-ottil-etero (ONPOE).

Le risposte degli elettrodi così realizzati risultano pressochè nernstiane per lo ione potassio per i crown-5, e per lo ione cesio per i crown-6.

Gli elettrodi ionoselettivi a membrana liquida realizzati con i crown-5 sono stati studiati usando il potassio come ione primario. I limiti di rivelazione vanno

da 10^{-5} M a $10^{-5,7}$ M, mentre le sensibilità sono comprese tra 57 e 61 mV/pK. Le costanti di selettività $pK_{K/Na}^{pot}$ variano da $10^{-1,85}$ per il legante d in DBS a $10^{-4,33}$ per lo ionoforo c in DBS, valore inferiore a quello riportato per la valinomicina.

Gli ionofori crown-6 sono stati studiati usando il cesio come ione primario, ottenendo limiti di rivelazione compresi tra $10^{-4,5}$ e $10^{-6,3}$ M, sensibilità nell'intervallo 56 - 62 mV/pCs. Le costanti di selettività rispetto allo ione potassio sono dell'ordine di 10^{-2} , mentre rispetto al sodio si è ottenuto, con lo ionoforo 1-3 alternato, un valore di $10^{-4,5}$ in ONPOE.

Sono inoltre state studiate le selettività degli otto ionofori nei due solventi verso tutti i metalli alcalini e alcalino terrosi, e i risultati sono stati elaborati mediante l'analisi della varianza con interazioni considerando quali fattori di classificazione i parametri strutturali dei leganti, il solvente e la natura dello ione interferente. I risultati hanno consentito di formulare ipotesi sul meccanismo della selettività e sul comportamento dei complessi nella membrana, come la solvatazione del complesso di cesio nella membrana per leganti crown-6, a differenza dei complessi di potassio con leganti crown5, e lo stabilirsi di interazioni π in complessi di leganti a fenili mobili o 1,3-alternati, in accordo con dati di stabilità termodinamica e strutturali.

1) M. Careri, A. Casnati, A. Guarinoni, A. Mangia, G. Mori, A. Pochini, R. Ungaro *Anal. Chem.* 65, 3156 (1993)

DETERMINAZIONE IN FIA DEL LATTATO NEL SIERO MEDIANTE UN BIOSENSORE AMPEROMETRICO ELETTROSINTETIZZATO "IN-SITU"

D.Centonze*, F.Palmisano, M.Quinto, P.G.Zambonin

*Laboratorio di Chimica Analitica, Dipartimento di Chimica dell'Università, 85100 Potenza, tel-fax 474237-474223

Laboratorio di Chimica Analitica, Dipartimento di Chimica dell'Università, 70126 Bari, tel-fax 5442016-2026

L'immobilizzazione elettrochimica di enzimi (GOx) in film polimerici non-conduttori (poliortofenilendiamina e polipirrolo overossidato), proposta per la prima volta [1] e successivamente affinata [2-5] dal nostro gruppo di ricerca, ha portato alla realizzazione di sensori per il glucosio liberi da interferenze e con un veloce tempo di risposta. L'estensione di tale tecnica alla lattato-ossidasi ha consentito la preparazione in un solo stadio e con una procedura completamente chimica, di un biosensore amperometrico per la determinazione del lattato. Il sensore è stato preparato "in-situ" direttamente in un sistema di analisi in flusso (FIA) mediante iniezione di una soluzione contenente il monomero e l'enzima. Ad un flusso di $50\mu\text{L}/\text{min}$ il biosensore mostra un limite di rivelabilità di $2\mu\text{M}$ ed una risposta lineare fino a 0.2mM .

Le interferenze faradiche causate [5,6] da ascorbato, urato, cisteina e paracetamolo sono sufficientemente ridotte al punto da consentire la determinazione in FIA del lattato contenuto in campioni diluiti di siero.

I risultati ottenuti con il sistema FIA a rivelazione amperometrica sono in buon accordo (confrontati con un appropriato t-test al 95% di livello di confidenza) con quelli ottenuti con il metodo standard enzimatico-colorimetrico.

Ad una velocità di flusso di $1\text{mL}/\text{min}$ è stato possibile analizzare oltre 70 campioni/h. Il tempo di vita del biosensore usato in continuo nel sistema FIA è tipicamente di una settimana. Il sensore può essere rigenerato nel sistema in flusso mediante un nuovo stadio di elettropolimerizzazione "in-situ", senza smontare la cella amperometrica.

- [1] C.MALITESTA, F.PALMISANO, L.TORSI, P.G.ZAMBONIN, *Anal. Chem.*, **62**, 2735, (1990); [2] D.CENTONZE, A.GUERRIERI, C.MALITESTA, F.PALMISANO, P.G.ZAMBONIN, *Fresenius J.Anal.Chem.*, **342**, 729, (1992); [3] D.CENTONZE, A.GUERRIERI, C.MALITESTA, F.PALMISANO, P.G.ZAMBONIN, *Annali di Chimica*, **82**, 219, (1992); [4] F.PALMISANO, D.CENTONZE, A.GUERRIERI, P.G.ZAMBONIN, *Biosensors & Bioelectronics*, **8**, 393, (1993); [5] P.G.ZAMBONIN and F.PALMISANO *Anal. Chem.*, **65**, 2690, (1993); [6] D.CENTONZE, A.GUERRIERI, F.PALMISANO, L.TORSI And P.G.ZAMBONIN, *Fresenius J.Anal.Chem.*, (1994) in corso di stampa

INDAGINE ELETTROANALITICA SU ELETTRODI MODIFICATI CON FILM POLIMERICI CONDUTTORI

L.Torsi, E.De Giglio, L.Sabbatini, P.G.Zambonin

Dipartimento di Chimica - Università di Bari, via Orabona, 4 70126 Bari;
tel.080-5442020, FAX 080-5442026

Tra i polimeri conduttori il polibitiofene (PBT) e' certamente uno dei piu' studiati in quanto le sue caratteristiche di stabilita' e processabilita' lo rendono particolarmente idoneo per le applicazioni piu' svariate nel campo della sensoristica, della microelettronica, delle batterie, etc. Nonostante cio', non esiste, ad oggi, nessuno studio relativo alle reazioni di trasferimento di carica tra tale polimero e coppie redox in soluzione che sarebbe, invece, di estremo interesse sia da un punto di vista fondamentale, perche' permetterebbe di avere informazioni sugli stati elettronici del PBT, sia da un punto di vista applicativo, in tutti quei sistemi in cui il PBT funge da elettrodo di lavoro (sensori amperometrici, batterie, elettrodi modificati, etc.).

La presente comunicazione descrive il comportamento voltammetrico di due coppie redox, il ferrocene (FeCp_2) ed il p-benzochinone (p-BQ), su elettrodi di platino modificati mediante la deposizione di un film di PBT (Pt/PBT). I due sistemi sono stati selezionati opportunamente sulla base del loro potenziale di equilibrio redox che, per il primo, cade nella regione di potenziali in cui il polimero e' parzialmente allo stato ossidato e, quindi, conduttore, per il secondo invece cade nella zona in cui il PBT e' allo stato ridotto e, quindi, non conduttore.

Il comportamento voltammetrico del ferrocene su Pt/PBT e' risultato molto complesso e, comunque, tipico di un processo redox su elettrodo semiconduttore. Per il p-BQ, come atteso, non si e' ottenuto alcun responso corrente-potenziale. Sottoponendo, pero', il PBT ad un processo di ossidazione spinto (+1.6V vs. Ag/Ag^+ in acetonitrile 0.1M) e' stato possibile registrare un voltammogramma reversibile della specie p-BQ su tale elettrodo modificato.

I risultati sono stati interpretati sulla base di un confronto fra la struttura a bande del PBT e la distribuzione della densita' degli stati del FeCp₂ e del p-BQ, mostrato in Fig.1.

L'introduzione e l'uso di tale schema interpretativo rappresentano l'aspetto innovativo di maggior interesse del presente lavoro; questo approccio, infatti, consente di razionalizzare, come pure di prevedere, il comportamento elettrodico dei polimeri conduttori; viceversa, indagini elettroanalitiche del tipo di quelle descritte possono fornire utili indicazioni sulla struttura elettronica di materiali conduttori e semiconduttori, la cui conoscenza e' un requisito fondamentale per la messa a punto di dispositivi efficienti ed affidabili.

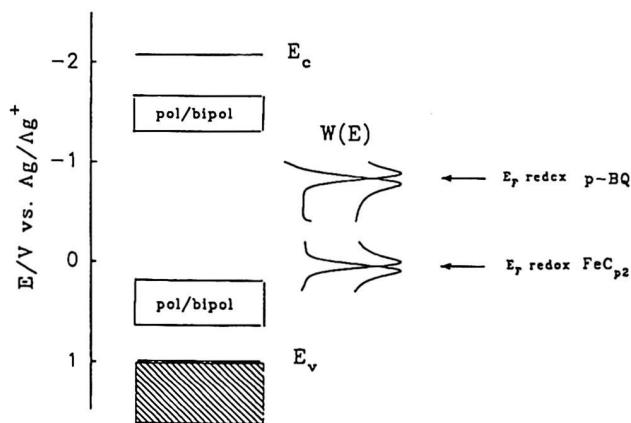


Fig. 1

"TWIN" ELETTRODI DI RVC PER "SELF-INDUCED REDOX-CYCLING"

S. Zamponi, J. Chlistunoff, P. Conti, R. Tossici, R. Marassi.

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Camerino, via S. Agostino, 1
62032 Camerino (MC). Tel. 0737/40316, Fax 0737/37345

Recentemente sono apparsi in letteratura alcuni lavori¹⁻³, ad opera di autori giapponesi, nei quali è stato sviluppato un nuovo tipo di analisi di stripping denominato "substitutional stripping voltammetry (SSV)". La tecnica permette di determinare indirettamente una specie solubile dal picco di stripping di metallo che viene depositato su un macroelettrodo. L'analisi richiede un elettrodo IDA (Interdigitated Array) immerso in una cella contenente la specie solubile. La cella è collegata mediante un ponte salino a una seconda cella con un macroelettrodo immerso in una soluzione contenente un metallo che può essere depositato reversibilmente. La carica generata dal fenomeno di redox-cycling del campione all'elettrodo IDA viene trasmessa al macroelettrodo ed accumulata come metallo depositato.

Questo lavoro descrive un sistema capace di funzionare secondo il principio del redox-cycling che utilizza al posto dell'elettrodo IDA due elettrodi semicilindrici di RVC impregnati di resina epossidica montati affacciati in una configurazione di tipo thin-layer. Lo spessore di soluzione tra i due elettrodi (ordine di grandezza 100 μm), è fissato mediante opportuni spaziatori. L'elettrodo utilizzato in un sistema di celle come quello sopra descritto, funziona come l'elettrodo IDA ed è molto più facile da costruire poco costoso.

Come esempio la Fig. 1 mostra l'effetto del redox-cycling ottenuto in soluzioni contenenti ioni ferricianuro e ferrocianuro. Le curve *a* e *b* rappresentano i cronoamperogrammi in assenza di redox-cycling (un semicilindro usato come parete isolante) e con redox-cycling per la riduzione di Fe^{3+} l'ossidazione di Fe^{2+} .

Per questi tipi di elettrodi sono state ricavate le equazioni che descrivono il regime di diffusione e stessi sono stati utilizzati per la determinazione indiretta SSV di Fe^{2+} e Fe^{3+} usando come tecnica stripping la PSA (Potentiometric Stripping Analysis).

BIBLIOGRAFIA

1. T. HORIUCHI, O. NIWA, M. MORITA, H. Tabei: J. Electrochem. Soc., **138**, 3549 (1991).
2. T. HORIUCHI, O. NIWA, M. MORITA, H. Tabei: Anal. Chem., **64**, 3206 (1992).
3. T. HORIUCHI, O. NIWA, H. Tabei: Anal. Chem., **66**, 1224 (1994).

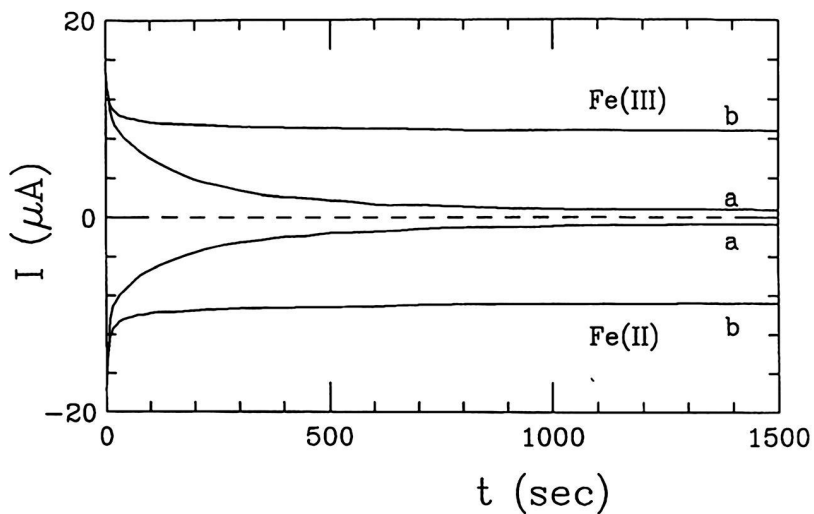


Fig. 1. Cronoamperogrammi di una soluzione di Fe^{2+} e Fe^{3+} : a) assenza di redox-cycling. b) presenza di redox-cycling. Concentrazione: 1.83 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 1.72 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0.2 M NaClO_4 , $\text{pH} \approx 2.5$.

RISOLUZIONE DI RESPONSI MEDIANTE FILTRO A SFASAMENTI SUCCESSIVI.

Davide Allegri^{a)}, Giovanni Mori^{a)}, Renato Seeber^{b)}

^{a)}Dipartimento di Chimica Generale e Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Parma, Viale delle Scienze, 43100 PARMA , tel. 0521-905427; fax 905557

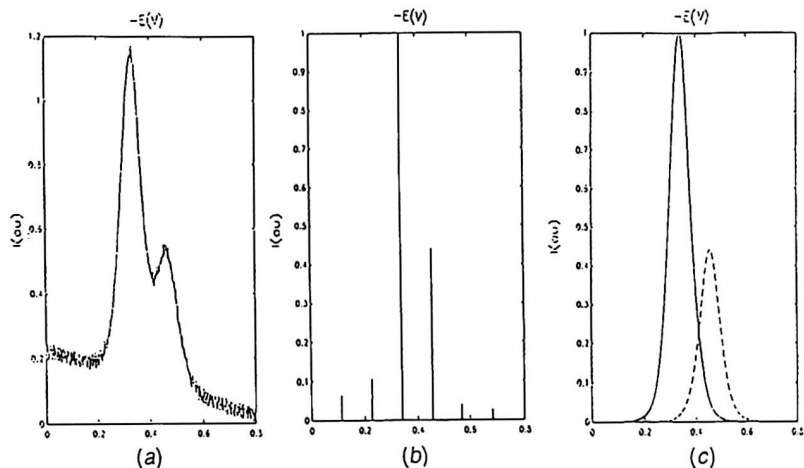
^{b)}Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Università di Bologna, Viale del Risorgimento, 4 40136 BOLOGNA , tel. 051-6443257; fax 6443654

Il problema della risoluzione di responsi parzialmente sovrapposti è da tempo oggetto di studio, con riferimento a segnali di natura molto diversa. Altrettanto vari sono gli strumenti matematici impiegati. In particolare, può essere usata la procedura di deconvoluzione mediante trasformata di Fourier. Quando la sequenza di deconvoluzione rappresenta un profilo adatto, può essere ottenuto un responso i cui diversi componenti sono assai meno slargati che nel segnale originario: ne risulta un corrispondente miglioramento della risoluzione. Al limite, l'autodeconvoluzione di un segnale è nota portare all'impulso unitario.

Tuttavia, uno stadio non particolarmente robusto dell'operazione di deconvoluzione così compiuta è costituito dalla divisione dei vettori complessi. E' facile verificare come la presenza di un minimo rumore sovrapposto ad una delle due sequenze, quand'anche per il resto identiche tra di loro, causi l'insorgere di frequenze spurie, che possono anche assumere ampiezze tanto grandi da oscurare il segnale utile. Peraltro, l'informazione è contenuta nelle prime armoniche dello spettro di deconvoluzione; allo scopo di isolare tali prime armoniche, è qui proposto un metodo alternativo all'utilizzo di un filtro passa-basso di ordine elevato che, anche secondo quanto riportato in letteratura, non sempre risulta di efficienza soddisfacente. La ricostruzione del segnale è basata sulle proprietà di simmetria nel piano complesso della trasformata di Fourier di un segnale risultante della deconvoluzione di due sequenze con analoga struttura. L'informazione utile per la corretta e completa ricostruzione del segnale è infatti contenuta nelle armoniche che descrivono un periodo $[0 - 2\pi]$ nel piano complesso, con incrementi di fase costanti.

Applicando tale trattamento a coppie di segnali simulati per polarografia DPP, con separazione tra picco e picco inferiore all'ampiezza a semialtezza

degli stessi, si ottengono segnali ottimamente risolti che mantengono con buona approssimazione il valore della posizione e dell'altezza relativa. Le Figure illustrano il responso originario (a), il risultato della deconvoluzione (b) ed i picchi componenti (c), come vengono ricostruiti sulla base della convoluzione di singoli impulsi individuati in (b) con la tipica sequenza di deconvoluzione.



Primi risultati egualmente positivi sono stati ottenuti anche con segnali sperimentali - polarogrammi DPP e ASV.

VOLTAMMETRIA DI SCAMBIO IONICO SU CAMPIONI DI INTERESSE AMBIENTALE

Ligia M. Moretto, Paolo Ugo e Gian Antonio Mazzocchin

Dipartimento di Chimica Fisica, S. Marta 2137, 30123 Venezia

Il recente impiego di elettrodi modificati con polimeri scambiatori di ioni per la preconcentrazione e determinazione di analiti elettroattivi ha portato allo sviluppo di una nuova metodologia elettroanalitica denominata voltammetria di scambio ionico [1]. Tale metodologia risulta particolarmente vantaggiosa soprattutto per l'analisi di tracce di sostanze non preconcentrabili ricorrendo ai tradizionali metodi di stripping anodico; ad esempio è stata impiegata per la determinazione di concentrazioni submicromolari di alcuni cationi di elementi del blocco "f" [2, 3]. Inoltre, per quegli ioni determinabili anche con metodi tradizionali (ad es. Pb^{2+} , Cu^{2+} o Hg^{2+}) l'impiego di elettrodi modificati ha dimostrato di poter fornire interessanti informazioni sulla speciazione degli ioni sia per quanto riguarda la loro carica che l'interazione con diversi leganti [4].

Recentemente, le ricerche svolte dal nostro gruppo sono state orientate verso l'applicazione degli elettrodi modificati con scambiatori di ioni per la determinazione di alcuni metalli pesanti in acque marine superficiali ed interstiziali.

In questa comunicazione viene esaminata l'influenza della natura del film polimerico sulle prestazioni analitiche degli elettrodi modificati sia per quanto riguarda l'effettiva capacità di preconcentrazione che la selettività nei riguardi di possibili interferenti. In particolare verranno descritti il comportamento elettrochimico e le prestazioni analitiche di elettrodi modificati con diversi polimeri quali la polivinilpiridina ed i polimeri fluorurati Tosflex IESA 48 e Nafion.

Nell'analisi di cationi di metalli pesanti su elettrodi modificati, si è osservato che, per ottenere segnali voltammetrici riproducibili e facilmente quantificabili (ad es. mediante aggiunta standard), è opportuno far seguire alla fase di preconcentrazione per scambio ionico una riduzione faradica a metallo che, a sua volta, precede la fase di rivelazione vera e propria (scansione anodica).

Nei casi esaminati, la presenza del film polimerico ha dimostrato di esercitare una significativa influenza sia sul meccanismo che sul potenziale di elettrodeposizione.

Lo studio di specie cationiche (Pb^{2+}) incorporate su Nafion e di complessi anionici ($BiCl_6^{3-}$, $HgCl_4^{2-}$) incorporati su Tosflex, ha rivelato che, sugli elettrodi modificati, la

riduzione a metallo avviene a potenziali molto meno negativi che su elettrodi non modificati, con uno spostamento anodico del potenziale di riduzione di almeno 200 mV.

Questo effetto trova in parte spiegazione nella notevole capacità di preconcentrazione propria del film polimerico e nel fatto che il prodotto della riduzione è una fase metallica; in queste condizioni, il potenziale di riduzione all'elettrodo modificato risulta funzione della concentrazione di analita all'interfaccia elettrodo/polimero e non della concentrazione in soluzione, come invece avviene ad un elettrodo non modificato. Lo spostamento anodico dei potenziali di riduzione osservato agli elettrodi modificati sarà quindi correlato e proporzionale ai valori dei coefficienti di selettività che caratterizzano l'equilibrio di scambio ionico coinvolto. Dai dati sperimentali raccolti, appare comunque evidente che un ruolo importante in tale anticipo dei potenziali di riduzione sia giocato anche dall'influenza del film polimerico sul meccanismo di nucleazione della fase metallica depositata.

In ogni caso, tale effetto riveste una notevole importanza pratica in quanto consente di determinare i metalli studiati mediante scansioni anodiche che iniziano da valori di potenziale molto meno negativi di quelli normalmente impiegati per la loro determinazione mediante stripping anodico su elettrodi non modificati. In questo modo è possibile ridurre drasticamente il numero di sostanze che si codepositano assieme all'analita e che interferiscono nell'analisi a vari livelli (formazione di composti intermetallici, sovrapposizione di picchi ecc.). Tale miglioramento nella selettività delle determinazioni mediante voltammetria di scambio ionico è suffragata dai risultati ottenuti operando su matrici reali particolarmente complesse quali le acque di porosità di sedimenti lagunari, dove è stato possibile determinare quantitativamente il mercurio anche in presenza di un largo eccesso di rame e di leganti interferenti.

Bibliografia

- 1) J.WANG in A.J.Bard (Ed.), "Electroanalytical Chemistry", Vol.16, M.Dekker, New York, 1989, p.53.
- 2) P.UGO, B.BALLARIN, S.DANIELE AND G.A.MAZZOCCHIN, Anal.Chim.Acta, 244, 29, (1991).
- 3) P.UGO, B.BALLARIN, S.DANIELE AND G.A.MAZZOCCHIN, J.Electroanal.Chem., 324, 145, (1992).
- 4) P.UGO, L.M.MORETTO AND G.A.MAZZOCCHIN, Anal.Chim.Acta, 273, 229, (1993).

STUDIO DEI FATTORI SPERIMENTALI CHE INFLUENZANO LA PREPARAZIONE DI MICROELETTRODI DI MERCURIO

S. Daniele, M.A. Baldo, M. Corbetta, G.A. Mazzocchin

Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Venezia, Calle Larga

S. Marta 2137, 30123 Venezia

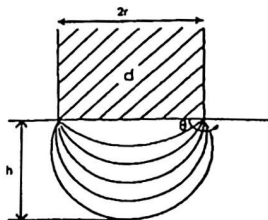
Le numerose e vantaggiose proprietà dei microelettrodi rendono il loro impiego unico in elettroanalisi. Tra le proprietà che rendono vantaggiose tali microsonde voltammetriche rispetto agli elettrodi convenzionali, vanno ricordate la possibilità di ottenere profili di corrente di stato stazionario in tempi brevi, la bassa caduta ohmica e la bassa corrente capacitiva dei responsi voltammetrici.

Quando il processo elettrodico è controllato solo dalla diffusione, la corrente limite di stato stazionario i_d è data dalla equazione:

$$i_d = KnFDCr$$

dove K è una costante dipendente dalla particolare geometria elettrodica; n , D , C e r sono rispettivamente il numero di elettroni scambiati nel processo, il coefficiente di diffusione, la concentrazione della specie elettroattiva in soluzione e il raggio elettrodico.

Per microelettrodi solidi a disco $K = 4$; per altre geometrie elettrodiche, come quella a segmento di sfera (vedi figura), K varia tra i valori limite di 4 e 4π , quest'ultimo relativo al caso di una microsfera. Elettrodi a segmento di sfera vengono realizzati sperimentalmente mediante elettrodeposizione di mercurio su substrati elettrodici costituiti da microelettrodi solidi (platino, grafite, oro, etc.).



I microelettrodi di mercurio, sono di particolare utilità, ad esempio, nell'analisi di tracce di metalli pesanti mediante stripping anodico. In letteratura sono riportate numerose applicazioni in questo settore. Tuttavia scarsa attenzione è stata dedicata alle

condizioni sperimentali impiegate nella preparazione del deposito di mercurio e alla loro influenza sulla geometria e comportamento voltammetrico dell'elettrodo stesso.

In questa comunicazione vengono esaminati in dettaglio tali aspetti sperimentali. In particolare è stato studiato l'effetto della concentrazione della soluzione di elettrodeposizione e la natura degli ioni di mercurio impiegati nella soluzione stessa.

Come substrato elettrodico, è stato utilizzato un microelettrodo di platino a disco di $10\mu\text{m}$ di raggio, e nell'elettrodeposizione sono state impiegate soluzioni contenenti $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ e HgCl_2 nell'intervallo di concentrazioni compreso tra 10^{-4}M e 10^{-2}M . Gli elettrodi sono stati preparati *ex situ* e *in situ*.

Il comportamento voltammetrico dei microelettrodi di mercurio così ottenuti è stato esaminato sulla base dei voltammogrammi di stato stazionario registrati su soluzioni contenenti la molecola "probe" $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$.

I risultati sperimentali ottenuti hanno indicato che la natura dello ione della soluzione di elettrodeposizione non influisce sulla qualità e forma del deposito ottenuto. La concentrazione della soluzione influisce invece sulla fase iniziale della formazione dell'elettrodo, in quanto in soluzioni concentrate il processo di nucleazione è "esplosivo" e ciò porta a depositi probabilmente meno omogenei rispetto a quelli ottenuti dalle soluzioni più diluite. In quest'ultimo caso i tempi di preparazione dell'elettrodo sono ovviamente più lunghi.

Nel caso della preparazione del microelettrodo *in situ*, è stato anche eseguito uno studio per verificare l'influenza della presenza di cationi di metalli pesanti che codepositano con il mercurio.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME HETEROCYCLIC HERBICIDES AND THEIR INCLUSION COMPLEXES

L. Pospíšil¹

Department of Chemistry, University of Pisa,
via Risorgimento 35, 56100 Pisa

The present study was motivated by controversial reports on stability and degradation products of the *difenzoquat*, 1,3-dimethyl-3,5-diphenyl-pyrazolium cation which has been used under trade names Finaven and Avenge (American Cyanamid Co.) [1]. Pesticides are applied to starch-rich plants and hence the possibility of their inclusion as guests in oligosaccharides may be one of many ways of hazardous accumulation. The formation of an inclusion complex can alter the redox reaction pathways by stabilizing radical intermediates, as was observed by us in the case of methylviologen [2]. In respect to these circumstances, we have undertaken a detailed study of charge-transfer reactions of difenzoquat and triazine-type herbicides with the aim to investigate the host-guest interactions. The present communication deals mainly with the properties of difenzoquat.

The experimental approach for the elucidation of the reduction mechanism used a computer controlled cyclic voltammetry, adsorptive stripping voltammetry, AC polarography, and exhaustive electrolysis followed by the analysis of products. Voltammetric data were evaluated in a form of semiintegrated waves.

The pyrazolium ring was found to be reduced by two electrons and yields a corresponding pyrazoline derivative. The redox process is accompanied by the cleavage of a methyl group. In low proton-donor media the one-electron radical intermediate can dimerize [3,4].

The formation of an inclusion complex with three cyclodextrins (α -CD, β -CD and γ -CD) has been investigated [5] by the shift of voltammetric waves and by conductivity measurements. The results have been complemented by UV-VIS and fluorescence spectra. A considerable enhancement of the fluorescence

¹ On leave of absence from The J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, Prague

intensity in the presence of β -CD is an additional proof of complexation. Contrary to this, the other two cyclodextrins exert almost no influence on observed signals. The results confirm the formation of a weak complex of difenzoquat and β -CD characterized by a 1:1 stoichiometry and the formation constant $70 \pm 12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (an average of electrochemical and spectroscopic determination). The negligible interaction with other CD's is due to less favorable internal dimension of the host cavity. The product of reduction of difenzoquat exerts slightly higher stability of the cyclodextrin complex which is attributed to the loss of one methyl group yielding a better size match for entry into the cavity. The mode of inclusion has been deduced on the basis of NMR spectra [6]. The most probable configuration is with the pyrazol ring inside the cyclodextrin cavity. A similar approach to problems of contamination is currently being applied to the class of herbicides based on the triazine ring.

ACKNOWLEDGEMENT

The presented results have been obtained in cooperation with professor P. Papoff, Dr. R. Fuoco and Dr. M.P. Colombini of University of Pisa and C.N.R. Pisa and constitute the basis of a long-term joint research between corresponding institutes in Pisa and in Prague.

REFERENCES

1. C.R. WOTHING, S.B. WALKER, (Eds.) The Pesticide Manual, 8th edition, British Crop Protection Council, p.286, 1987.
2. L. POSPÍŠIL, R. FUOCO, P. PAPOFF, J. Electroanal. Chem., 256, 83 (1988).
3. L. POSPÍŠIL, M.P. COLOMBINI, R. FUOCO, V.V. STRELETS, J. Electroanal. Chem., 310, 169 (1991).
4. L. POSPÍŠIL, J. HANZLÍK, R. FUOCO, N. FANELLI, J. Electroanal. Chem., 334, 309 (1992).
5. L. POSPÍŠIL, J. HANZLÍK, R. FUOCO, M.P. COLOMBINI, J. Electroanal. Chem., in press.
6. L. POSPÍŠIL, M.P. COLOMBINI, J. Inclusion Phenom., 16, 255 (1993).

BIOSENSORI OPERANTI IN SOLVENTI NON ACQUOSI E PROPRIETA' DEL SOLVENTE ORGANICO.

L. Campanella, G. Favero, M.P. Sammartino,
M. Tomassetti.

(Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza",
Piazza Aldo Moro, 5, 00185 - Roma.
Tel. 06/49913744, Fax 06/490631)

Un buon numero di ricerche, di interesse non soltanto analitico, sono state condotte in questi anni da diversi autori, sulla possibilità di utilizzare biocatalizzatori enzimatici, operando anche in solventi non acquosi. Negli ultimi tempi particolare attenzione è stata rivolta al ruolo di alcune proprietà del solvente, che esercitano una notevole influenza sull'attività enzimatica.

Sulla base di queste considerazioni abbiamo sviluppato un sensore enzimatico in grado di operare in solventi non acquosi, (1). Esso è stato approntato utilizzando un elettrodo di Clark ed una membrana da dialisi, contenente immobilizzato l'enzima tirosinasi. Ne è stata quindi studiata la risposta verso il fenolo, operando in n-esano, cloroformio e miscele con diversi rapporti di questi due solventi. Successivamente è stato sviluppato, un originale metodo di immobilizzazione dell'enzima in k-carragginina, che permette di poter operare con il sensore, in solventi organici, per un tempo molto più lungo. E' stato perciò possibile studiare la risposta di questo sensore non solo in n-esano e cloroformio, ma anche in acetone, toluene, n-pentano e n-pentano.

Naturalmente, nei diversi solventi esaminati, varia sia l'intervallo di linearità della risposta del sensore enzimatico, sia soprattutto la sensibilità del biosensore. Abbiamo verificato la eventuale correlazio-

ne tra la risposta del biosensore ed alcune proprietà fisiche dei diversi solventi, quali la loro idrofobicità e la costante dielettrica. I risultati hanno confermato, in maniera estremamente puntuale, le assunzioni e le ipotesi che, a questo riguardo, sono state avanzate in letteratura, concernenti studi analoghi, ma effettuati con metodi molto diversi, sotto il profilo sperimentale, da quello da noi utilizzato.

In conclusione, al di là degli aspetti di base del problema affrontato, questi studi hanno anche un risvolto applicativo, poichè costituiscono la premessa necessaria per effettuare valide determinazioni analitiche, operando in solventi non acquosi, di matrici reali, insolubili in acqua, ma solubili in solventi organici. E' appena il caso di accennare a due applicazioni da noi recentemente proposte a questo riguardo: la determinazione del contenuto di fenoli negli oli di oliva e del clorocresolo nelle pomate impiegate in dermatologia (2)

Bibliografia

- (1) L. CAMPANELLA, M.P. SAMMARTINO, M. TOMASSETTI:
Sens. Actuat. B., **7**, 383(1992).
- (2) L. CAMPANELLA, M.P. SAMMARTINO, R. SBRILLI, M. TOMASSETTI: *Journ. Pharm. Biomed. Anal.*, **10**, 751(1992).

SENSORI AD INIBIZIONE PER LO STUDIO DI INQUINANTI

L. Campanella, G. Favero, M. Tomassetti, A. Torresi.

(Dipartimento di Chimica Università di Roma "La Sapienza", Piazza A. Moro, 5, 00185, Roma - Tel. 06/49913744, Fax 06/490631)

Un particolare tipo di biosensori, che ha avuto notevole sviluppo negli ultimi tempi, è basato, come noto, sul fenomeno dell'inibizione enzimatica: dall'intensità dell'azione inibitrice, è possibile determinare la concentrazione dell'inibitore. I sensori ad inibizione vengono spesso impiegati per determinazioni in campo ambientale ed assumono particolare importanza nei test di tossicità di inquinanti, quali pesticidi organo-fosforati e ioni di metalli pesanti. Per quanto riguarda, specificatamente la determinazione degli ioni metallici, è bene ricordare che sono stati messi a punto diversi metodi enzimatici ad inibizione, i quali impiegano differenti tipi di rivelazione; i metodi che utilizzano sistemi elettrochimici di rivelazione hanno riscosso molta attenzione negli ultimi anni. Nonostante quindi non manchino ricerche tendenti a sfruttare l'inibizione enzimatica a fini analitici ed in particolare siano ben noti i lavori di alcuni autori, che hanno studiato sensori enzimatici ad inibizione per determinazioni quantitative di ioni metallici, tuttavia molti aspetti della ricerca, relativa a questo settore, richiedono, a nostro avviso, ulteriori approfondimenti; soprattutto è generalmente avvertita la necessità di mettere a punto procedimenti, sia sperimentali, che di elaborazione dei dati, capaci di abbreviare i tempi di analisi, mantenendo tuttavia livelli di precisione e di accuratezza del metodo analitico, tali da risultare competitivi con quelli correnti.

La ricerca, descritta in questa comunicazione, ha avuto perciò come scopo: 1) la determinazione della concentrazione di soluzioni di ioni metallici per mezzo di un classico biosensore per il glucosio, con il quale, sulla base dell'azione inibitrice di cationi metallici (quali cadmio, piombo, mercurio e zinco) verso l'enzima glucosio ossidasi (misurata dal ridotto consumo di ossigeno) è stato possibile valutare la concentrazione di un singolo ione, o di un pool di ioni; 2) l'analisi di alcuni di questi stessi ioni anche in matrici reali (acqua di fiume ed acqua di

mare); 3) la messa a punto di procedimenti sperimentali e di elaborazione dei dati, tali da assicurare tempi di analisi ragionevolmente brevi e buona riproducibilità dei dati sperimentali. I risultati ottenuti nella determinazione di ioni metallici, operando con il biosensore immerso anche direttamente nelle matrici reali, sono stati soddisfacenti; ciò attesta la possibilità di impiegare, il biosensore studiato, per l'analisi di campioni di acqua di fiume e di mare, non solo in laboratorio, ma anche "in situ".

Applicando in pratica lo stesso metodo, anche se con finalità diverse da quelle strettamente analitiche, è stato inoltre possibile ottenere un indice della tossicità integrale di soluzioni contenenti ioni metallici (singoli, od in "pool") misurando con un elettrodo di Clark il consumo di ossigeno di un sistema biologico (costituito da cellule di *Saccharomices Cerevisiae*, appartenenti ad un ceppo diploide), in presenza ed in assenza del tossico in esame. Questa parte della ricerca rappresenta la prosecuzione di precedenti esperienze volte alla determinazione dell'indice di tossicità integrale di un campione. La novità, da noi recentemente introdotta, consiste nell'aver utilizzato le cellule di lievito immobilizzate, tenendo conto di due diverse esigenze: realizzare un ambiente biocompatibile e assicurare al metodo una buona affidabilità. A tal fine la soluzione migliore è risultata quella di immobilizzare le cellule di lievito facendole crescere su terreno di coltura agarizzato, appositamente stratificato su una piastra di Petri; una piccola porzione di terreno, con le cellule così supportate, è stata quindi utilizzata per l'assemblaggio dell'elettrodo. La differenza della risposta del biosensore, in tal modo ottenuto (posto in una soluzione tampone isotonica con il liquido citoplasmatico cellulare), che si registra all'aggiunta di glucosio, a seconda che il sistema sia stato, o non, esposto al tossico, viene posta in relazione con la quantità di tossico nel campione analizzato. Con tale metodologia è possibile determinare un indice di tossicità di matrici contenenti inquinanti, quali ioni metallici, fenoli, tensioattivi, oppure fornire indici integrali di tossicità per soluzioni contenenti più di un inquinante; l'uso delle cellule immobilizzate su supporto di agar, anziché in fase omogenea, assicura una maggiore praticità al sistema e permette l'effettuazione di misure anche *in situ*.

DOSAGGIO DEL BORO IN LEGHE Ni-B

Loretta Ricci, Pietro Lanza (°)
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali
Università di Bologna, via Risorgimento,4
40136 Bologna

Elio Lanzoni
Istituto di Metallurgia
Università di Bologna, via Risorgimento,4
40136 Bologna

La nichelatura chimica, processo di deposizione metallica non galvanico, è uno dei metodi più efficaci per l'applicazione di rivestimenti particolarmente resistenti all'usura su materiali metallici e non metallici.

I bagni di nichelatura chimica sono costituiti essenzialmente da un riducente, un sale di nichel, una base forte, agenti complessanti e stabilizzatori.

Se il riducente è il sodioboroidruro il deposito consiste di una lega nichel-boro che presenta, soprattutto dopo trattamento termico, spiccate proprietà di durezza e di resistenza all'usura (1-3).

Dato l'interesse assunto da questi nuovi prodotti, si è ritenuto opportuno studiare la messa a punto di metodi analitici per un dosaggio pratico e attendibile del boro in questo tipo di leghe.

Si è esaminata la possibilità di impiego della potenziometria con elettrodo iono-selettivo al fluoborato e della cromatografia ionica (HPLC) con rivelamento conduttometrico.

Per entrambe le tecniche il procedimento è risultato abbastanza semplice e pratico: 20 - 50 mg di lega, asportati dal supporto, vengono solubilizzati con 1 mL di HF (48%) e 0.5 mL di H₂O₂ (35%). Si ha un rapido attacco del campione e una diretta trasformazione del boro in acido fluoborico. La soluzione così ottenuta viene trattata diversamente a seconda della tecnica usata.

Per un dosaggio potenziometrico si aggiungono 25 mL di NH₃ 0.8 M e si procede direttamente alla misura con l'elettrodo selettivo al fluoborato (ORION Mod.93-05) con il metodo delle aggiunte dello standard.

Per il dosaggio mediante HPLC, si trasferisce quantitativamente la soluzione fluoridrica del campione in un palloncino da 25 mL, si porta a pH ca. 4 con NaOH 10 M e si diluisce a 25 mL con la soluzione eluente (KH-ftalato 2mM, pH=5.5). Sei aliquote da 1 mL di tale soluzione vengono addizionate con opportune quantità di ac. fluoborico standard. Si riportano in diagramma le aree dei picchi cromatografici della specie BF_4^- ottenuti con ciascuna soluzione in funzione delle quantità di boro aggiunto. Si ottiene il contenuto in boro procedendo nel calcolo con il metodo delle aggiunte. Si riportano in tabella alcuni risultati ottenuti con i due metodi:

Campione	Potenziometria $m \pm S$ (n=4)	HPLC $m \pm S$ (n=3)
n.1	3.19 ± 0.02	3.2 ± 0.2
n.2	4.25 ± 0.04	4.3 ± 0.2
n.3	5.34 ± 0.02	5.5 ± 0.2
n.4	5.52 ± 0.04	5.5 ± 0.3

Ambedue i metodi forniscono risultati concordanti e soddisfacenti. Il metodo potenziometrico richiede operazioni particolarmente semplici, con tempi di analisi abbastanza brevi ed è quindi adatto ad analisi di routine.

Il metodo cromatografico richiede tempi di analisi più lunghi, è meno preciso, ma assai più sensibile e si presta quindi per lo studio di leghe a basso contenuto di boro.

BIBLIOGRAFIA

- 1) K. LANG: *Galvanotechnik*, 56, 347, (1965).
- 2) W. FRICK: *Galvanotechnik*, 67, 730, (1974).
- 3) H. ZEILMAKER, E. BARENDRECHT: *Proc, 9th World Congress on Metal Finishing*, Amsterdam (1976).

SIMULAZIONE MONTE CARLO DI PROCESSI ELETTROCHIMICI SU SUPERFICI IRREGOLARI O FRATTALI

Fanelli N.^a, Pospíšil L.^b, Zálaiš S.^b,

^aIstituto di Chimica Analitica Strumentale C.N.R.

via Risorgimento, 35 56126 Pisa Tel. 050/501224 Fax 050/502589

^bThe J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Dolejškova 3, 18223 Prague (Czech Republic)

Diversi modelli teorici, associati a opportune tecniche sperimentali vengono normalmente usati per elucidare i differenti meccanismi di processi elettrochimici. Nel caso di schemi di reazione complessi, la soluzione del problema richiede l'uso di equazioni non lineari che possono essere trattate solo con tecniche di simulazione, come il metodo delle differenze finite introdotto da Feldberg [1]. La simulazione consiste nella discretizzazione dello spazio e del tempo e nel calcolo della concentrazione in ogni elemento dello spazio per i diversi tempi.

Quando tuttavia l'interfaccia tra la soluzione e la fase solida è di tipo complesso, essa non può essere descritta con un semplice modello matematico e l'approccio teorico sopra accennato non è più applicabile. Esempi di questo tipo sono i processi eterogenei su elettrodi di materiale molto poroso, o superfici elettrodiche modificate da polimeri con centri attivi, oppure processi di elettrodeposizione. In tutti questi casi, di superfici molto irregolari, la simulazione Monte Carlo è una valida alternativa.

La simulazione Monte Carlo del trasporto di massa dalla soluzione alla superficie elettrodica è in genere un problema tri-dimensionale che richiede un elevato tempo computazionale. Se supponiamo tuttavia una simmetria assiale, il modello può essere ridotto a due dimensioni. L'approccio numerico che si è rivelato essere il più adeguato [2-4] è un modello che considera il movimento delle particelle su un piano bi-dimensionale rappresentante una fetta della soluzione perpendicolare alla superficie dell'elettrodo. In questo modello l'interfaccia

elettrodica è un lato del piano della soluzione. La matrice rettangolare deve essere sufficientemente ampia per poter rappresentare i movimenti delle particelle nella soluzione. Parecchie dettagliate verifiche [5-7] ci hanno mostrato che una tale semplificazione è in grado di riprodurre molte delle caratteristiche elettrochimiche ottenute dalla esatta soluzione delle equazioni del trasporto di massa su elettrodi planari.

La presente comunicazione riguarda la descrizione delle caratteristiche di simulazione di un esperimento di voltammetria ciclica su elettrodi irregolari. Nell'esperimento voltammetrico simulato si calcolano le correnti faradiche in funzione del potenziale che varia linearmente col tempo. A livello microscopico della simulazione Monte Carlo la corrente macroscopica è data dalla somma dei singoli eventi di trasferimento elettronico che avvengono durante i contatti stocastici delle molecole elettroattive con la superficie dell'elettrodo, e la probabilità della reazione di trasferimento elettronico durante la simulazione dipende dal potenziale applicato. Per una reazione redox reversibile la probabilità di riduzione p_{red} varia con il potenziale come: $p_{red} = \exp(\alpha) / [1 + \exp(\alpha)]$ (dove $\alpha = (E - E^0) / (RT/F)$, R, T, F avendo il significato usuale) mentre la probabilità di ossidazione è $p_{ox} = 1 - p_{red}$.

Il semplice modello costruito per una interfaccia elettrodo poroso / soluzione ci ha permesso di illustrare i principi di base del trasporto di massa sotto molteplici condizioni sperimentali e risolvere quindi problemi di interfaccia molto complessi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.W. FELDBERG, in *Electroanal. Chem.*, Bard, A.J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1966; Vol.3, p.199.
- [2] R. F. VOSS AND M. TOMKIEWICZ, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 371.
- [3] B.AURIAN, M.KRAMER, M.TOMKIEWICZ, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 600.
- [4] N.FANELLI, S.ZÁLIŠ, L.POSPÍŠIL, *J. Electroanal.Chem.*, 262 (1989) 35.
- [5] N.FANELLI, S.ZÁLIŠ, L.POSPÍŠIL, *J. Electroanal.Chem.*, 288 (1990) 263.
- [6] S.ZÁLIŠ, N.FANELLI, L.POSPÍŠIL, *J. Electroanal.Chem.*, 314 (1991) 1.
- [7] S.ZÁLIŠ, L.POSPÍŠIL, N.FANELLI, *J. Electroanal.Chem.*, 349 (1993) 443.

DYNAMIC ION SELECTIVE ELECTRODE

Z. Samec

J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
182 23 Prague 8, Dolejskova 3, Czech Republic

Studies of electrochemical processes at the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES) have attracted much attention due to wide range of applicability of these systems in chemistry and biology. Amount of information gathered during the last two decades has permitted the elaboration of a rather well-defined model of the interface and advanced understanding of the mechanism of the ion and electron transfer across the ITIES.

These studies have also proven to be relevant to ion transfer reactions at ion selective electrodes (ISE) in both fundamental and applications. Besides to classical equilibrium ISE, the concept of the dynamic ISE has been elaborated, wich is based on measuring d.c. and a.c. current responses of the ITIES to minute concentrations of electroactive ions. In this lecture, recent advances in the latter subject will be reviewed by stressing the particular questions of construction of stabilized ITIES and micro-ITIES, and mechanism and sensitivity of their responses.

EQUAZIONE EMPIRICA DELLA CARICA COINVOLTA NELLA PREPARAZIONE DI MICROELETTRODI DI MERCURIO

M. Corbetta, M. A. Baldo, S. Daniele, G. A. Mazzocchin

Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Venezia,

Calle Larga S. Marta 2137, 30123 Venezia

I microelettrodi di mercurio vengono generalmente preparati mediante elettrodeposizione di mercurio su microelettrodi solidi a disco di raggio diverso (generalmente compreso tra 1 e 15 μm) da soluzioni di Hg_2^{2+} e Hg^{2+} . La forma del deposito di mercurio è a segmento di sfera la cui dimensione varia in funzione della quantità di mercurio depositata sul substrato ed è caratterizzata dal rapporto h/r (Fig. 1).

La corrente limite di diffusione per un ultramicroelettrodo di tale geometria è data da:

$$i_{ss} = nFKcDr \quad \text{Fig. 1}$$

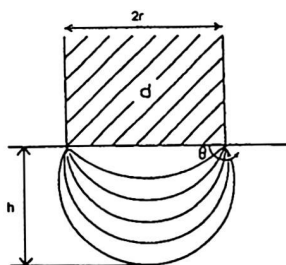
ove K è un parametro che dipende dalla particolare geometria dell'elettrodo, n , D , C e r sono rispettivamente il numero di elettroni scambiati nel processo, il coefficiente di diffusione, la concentrazione della specie elettroattiva in soluzione e il raggio elettrodo.

I parametri che consentono di stabilire la quantità di mercurio depositata e quindi la forma geometrica dell'elettrodo, sono la concentrazione della soluzione di Hg_2^{2+} o Hg^{2+} e il tempo di deposizione.

In questa comunicazione è riportato lo studio eseguito per definire un'equazione empirica che lega i parametri succitati. La procedura numerica impiegata utilizza un metodo di fitting multiparametrico di dati cronoamperometrici, basato sull'algoritmo di Marquardt-Levenberg.

Tipiche curve cronoamperometriche ottenute su soluzioni a diversa concentrazione di Hg_2^{2+} sono riportati in Fig. 2.

I risultati hanno permesso di ottenere un'equazione empirica del tipo seguente:



$$Q(c,t) = a_1 t^2 c + a_2 t c + a_3 t^2 + a_4 t$$

la cui rappresentazione grafica è riportata in Fig. 3, assieme ai parametri caratteristici del fitting ottenuto.

Fig.2

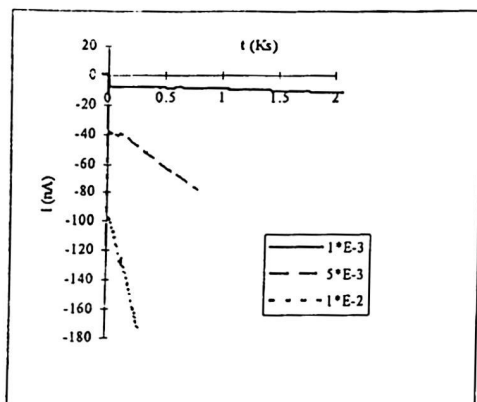
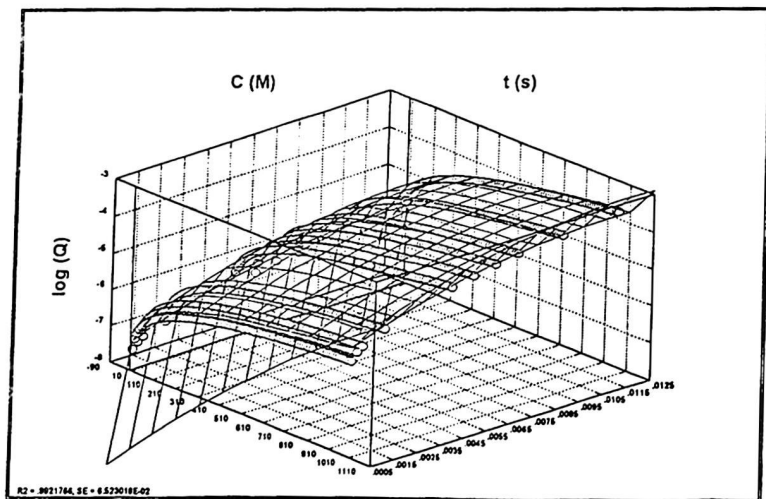


Fig.3



RIVELAZIONE AMPEROMETRICA E SPETTROFOTOMETRICA DI SOLFITI ED ACIDO ASCORBICO IN MATRICI REALI.

I. G. Casella, R. Marchese, E. Desimoni.

Dipartimento di Chimica dell'Universita' degli Studi della Basilicata, Via N. Sauro, 85, 85100 Potenza. Tel. 0971/474237, Fax 0971/474223.

L'utilizzo di solfiti ed acido ascorbico come agenti antiossidanti trova largo impiego nella preparazione e conservazione di prodotti farmaceutici ed alimentari.

Il dosaggio dei solfiti liberi e/o totali, in particolare, a causa della loro potenziale tossicita' riveste notevole interesse analitico. I metodi classici applicati alla determinazione dei solfiti (spettrofotometrici previa derivatizzazione, enzimatici e volumetrici tramite titolazione con I_2) sono caratterizzati, in generale, da lunghi tempi di analisi ed insufficiente riproducibilita' e sensibilita'.

La rivelazione amperometrica, basata sull'ossidazione dei suddetti analiti su elettrodi di platino (1-3) o carbone vetroso (4) e' caratterizzata invece da buoni limiti di rivelabilita' e da ampi intervalli di linearita' delle curve di calibrazione.

Lo scopo di questo lavoro riguarda la possibilita' di determinare i solfiti e l'acido ascorbico in matrici alimentari tramite cromatografia ad esclusione ionica (colonna Aminex HPX-87H) senza effettuare alcun tipo di pretrattamento del campione in esame. La fase mobile usata in tutti i casi era costituita da $HClO_4$ 50 mM.

Sono stati studiati due diversi metodi di rivelazione:

- a) amperometrica;
- b) spettrofotometrica a 200 nm;

le cui risposte sono state valutate in termini di sensibilita', selettivita', riproducibilita' ed intervallo dinamico di concentrazione.

Il metodo amperometrico e' stato indagato in dettaglio, in particolare sono stati confrontati come sensori amperometrici elettrodi di carbone vetroso (GC), di platino ed GC modificato chimicamente con platino (5). Sono state valutate le risposte in funzione del potenziale applicato, del pH e della velocita' di flusso della fase mobile. In tutti i casi investigati, i solfiti sono stati rivelati a

concentrazioni di 100-200 ppb (S/N=3) con intervalli di linearita' fino a 300 ppm ed oltre (coefficiente di correlazione migliore di 0.997).

Applicazioni riguardanti la determinazione di solfiti (contenuto totale) sono state condotte sia per via amperometrica che spettrofotometrica in matrici quali succhi di frutta e vini diluendo il campione in rapporto 1/10 con un tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ a pH 10. In entrambe le determinazioni e' stata adottata la tecnica delle aggiunte standard ottenendo recuperi dell'ordine del 93-95%.

RIFERIMENTI

- 1) H. P. WAGNER, M. J. MCGARRITY, J. of Chromatogr. **546**, 119, (1991).
- 2) M. GRANADOS, S. MASPOCH, M. BLANCO, Anal. Chim. Acta, **179**, 445, (1986).
- 3) R. E. REIM, J. of Food Sc., **56**, No.4, 1087, (1991).
- 4) A. G. FOGG, M. A. FERNANDEZ-ARCINIEGA, R. M. ALONSO, Analyst, **110**, 851, (1985).
- 5) I. G. CASELLA, E. DESIMONI, Euroanalysis VIII, Edimburgh, UK, 5-11 Sett. 1993.

SENSORE AMPEROMETRICO PER COLINA CON ENZIMA IMMOBILIZZATO IN MEMBRANE BIOCOMPATIBILI

Lucio Doretti¹, Paola Gattolin² e Silvano Lora³

1 Ufficio Sicurezza e Prevenzione del CNR, Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, tel. 049-8295658, fax 8295662

2 Istituto di Polarografia ed Elettrochimica preparativa del CNR, Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, tel 049-8295658, fax 8295662

3 Istituto di Fotochimica e Radiazioni d'Alta Energia del CNR, Sezione di Legnaro, Via Romea 4, 35020 Legnaro (PD), tel 049-8292334, fax 641925

In questi ultimi anni è cresciuto l'interesse verso la realizzazione di sensori enzimatici per la determinazione di colina, soprattutto in matrici biologiche.

Recentemente¹ è stato da noi sviluppato un metodo per la immobilizzazione fisica di glucosio ossidasi in membrane di poli(2-idrossietilmetacrilato) (HEMA) ed è stato realizzato un biosensore amperometrico per la determinazione del glucosio. Il procedimento di immobilizzazione è basato sulla polimerizzazione, a bassa temperatura, mediante radiazione gamma, di una soluzione acquosa di enzima mescolata con esteri acrilici o metacrilici. La caratteristica più importante della matrice polimerica così ottenuta è la sua struttura porosa che deriva da microcristalli di ghiaccio dispersi nel monomero raffreddato. L'enzima rimane intrappolato fra le pareti dei pori ed è interessante notare come, con questa tecnica, non sia necessario l'uso di iniziatori di polimerizzazione o di solventi organici.

Con il presente lavoro viene proposta la creazione di un nuovo sistema enzimatico-amperometrico specifico per la colina utilizzando l'immobilizzazione di colina ossidasi in membrane di poli(2-idrossietilmetacrilato) polimerizzate mediante esposizione ad una dose di 5.4 KGy di radiazioni gamma.

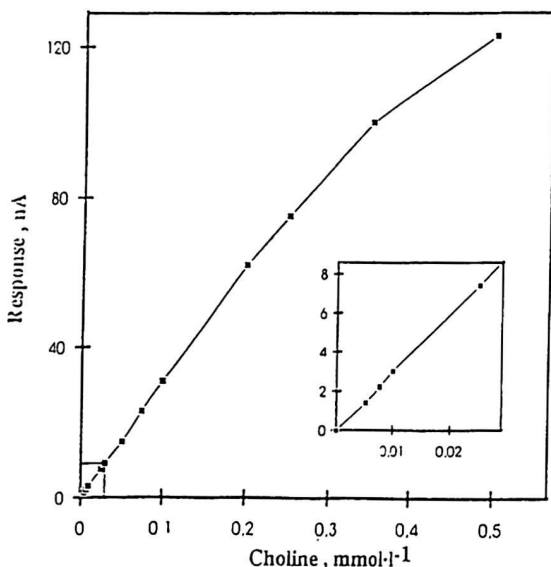
Le misure sono state effettuate sia con elettrodo ad ossigeno di Clark che con elettrodo ad acqua ossigenata. Sono state ottenute curve di calibrazione lineari negli intervalli 10-200 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ per l'elettrodo ad ossigeno e 5-250 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ per quello ad acqua ossigenata.

Vengono inoltre descritte le risposte caratteristiche dell'elettrodo in funzione del pH e della temperatura.

Le membrane contenenti l'enzima immobilizzato conservate a 4°C in tampone di glicina o allo stato secco sono molto stabili e non è stata osservata diminuzione della risposta elettrodica dopo tre mesi.

Importanti caratteristiche delle membrane sono la biocompatibilità e la buona resistenza meccanica che permette il loro attacco e distacco dall'elettrodo parecchie volte senza perdita apprezzabile di segnale.

Il biosensore così realizzato ha un buon tempo di risposta (<2min), presenta ottima linearità ($R^2=0.9998$), buona precisione ($RSD<3\%$) e si è dimostrato sufficientemente accurato anche se utilizzato per la determinazione di colina in matrici reali.



Bibliografia

- 1) L. DORETTI, D. FERRARA e S. LORA : Biosensors Bioelectron., 8, 443, (1993)

ELETTRODO MODIFICATO A BASE DI NiO INTRAPPOLATO IN PASTA DI GRAFITE/PVC PER LA RIVELAZIONE ELETTROCATALITICA DI COMPOSTI POLIOSSIDRILATI.

T.R.I.Cataldi, D.Centonze and E.Desimoni

Laboratorio di Chimica Analitica, Dipartimento di Chimica dell'Universita', 85100 Potenza, tel-fax 474237-474233

Alcuni metalli di transizione quali Cu, Ni, Co, Ru, Ag, mostrano una spiccata attivita' catalitica [1-9] verso l'elettrossidazione di talune classi di sostanze scarsamente ossidabili (alcoli, polialcololi, carboidrati, ammine, poliammine, etc.). L'attivita' catalitica sembra esplicarsi tramite la formazione elettrochimica, in ambiente alcalino, di specie ossido/idrossido estremamente reattive ad alto stato di ossidazione. Numerose sono le metodologie (chemiadsorbimento, formazione di legami covalenti ed intrappolamento in matrici polimeriche) utilizzate per la realizzazione di elettrodi modificati(CMEs) con questi catalizzatori. Sfortunatamente, esse non consentono una veloce preparazione di sistemi che siano, allo stesso tempo, stabili e facilmente rinnovabili (condizioni essenziali per applicazioni in analisi di routine).

In questo studio e' stato messo a punto un nuovo tipo di CME basato su ossido di nichel opportunamente intrappolato in una pasta di polvere di grafite spettrografica e polivinilcloruro (NiO/PG/PVC). Esso ha una notevole attivita' elettrocatalitica nei confronti di alcoli, carboidrati e soprattutto dei pollioli (sorbitolo, mannitolo, xilitolo etc.) spesso presenti o addizionati in alimenti a basso contenuto calorico (lo xilitolo rappresenta, ad esempio, un dolcificante naturale usato in alternativa al saccarosio).

L'elettrodo a NiO/PG/PVC, preparabile in meno di 15 minuti, presenta una superficie elettrocatalitica rinnovabile e molto stabile. Il suo tempo di risposta (t_{95}), valutato in un esperimento con elettrodo rotante, è risultato essere di 10s. Ad un flusso di 0.5mL/min il sensore mostra, per la maggior parte degli analiti investigati, un limite di rivelabilita' di 25 μ M ed un intervallo di linearita' sino a 50mM. La risposta elettrocatalitica dell'elettrodo modificato usato in continuo nel sistema FIA non ha mostrato alcuna diminuzione nell'arco di 4 giorni.

L'impiego di tale CME, assemblato in una celletta convenzionale "wall-jet", ed usato come rivelatore in un sistema cromatografico HPLC, ha consentito la determinazione di pollioli e carboidrati contenuti nella frutta e nei prodotti alimentari specie in quelli dietetici.

- [1] P.LUO, F.ZHANG, R.P.BALDWIN, *Anal.Chim.Acta*, **244**, 169, (1990)
- [2] Y.XIE, C.O.HUBER, *Anal.Chem.*, **63**, 1714, (1991)
- [3] S.V.PRABHU, R.P.BALDWIN, *Anal.Chem.*, **61**, 852, (1989)
- [4] J.WANG, Z.TAHA, *Anal.Chem.*, **62**, 1413, (1990)
- [5] R.E.REIM, R.M.VAN EFFEN, *Anal.Chem.*, **58**, 3203, (1986)
- [6] I.G.CASELLA, E.DESIMONI, T.R.I.CATALDI,
Anal.Chim.Acta, **248**, 117, (1991)
- [7] T.R.I.CATALDI, I.G.CASELLA, E.DESIMONI, T.ROTUNNO,
Anal.Chim.Acta, **270**, 161, (1992)
- [8] I.G.CASELLA, T.R.I.CATALDI, A.M.SALVI, E.DESIMONI,
Anal.Chem., **65**, 3143, (1993)
- [9] T.R.I.CATALDI, A.GUERRIERI, I.G.CASELLA, E.DESIMONI,
Electroanalysis,(1994) in stampa

VALUTAZIONE DI UN ELETTRODO POTENZIOMETRICO COME RIVELATORE NELL'ANALISI FIA E HPLC DI ACIDI BILIARI.

L. Campanella, G. Crescentini, A. Falcioni, M. Tomassetti

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"

Piazzale Aldo Moro, 5, 00185 Roma, Tel. 06/49913725, Fax 06/490631.

La determinazione cromatografica di acidi biliari si basa generalmente sull'impiego di rivelatori UV e a fluorescenza, che richiedono o l'impiego di lunghezze d'onda intorno ai 200 nm, dove l'assorbanza di tali composti è comunque scarsa, o la preparazione di opportuni derivati

In questo lavoro viene valutata la possibilità d'impiego di un nuovo rivelatore di tipo potenziometrico (i.e. elettrodo ione-selettivo a membrana polimerica) mediante FIA e HPLC di acidi biliari.

L'elettrodo è utilizzato in una cella a flusso di tipo "wall-jet" dove la fase mobile è diretta verso una membrana di 5 mm di diametro contenente, come scambiatore, colato di triotildodecilammonio o di tetrakis(decil)ammonio.

Lo scambiatore è stato preparato in laboratorio con una procedura simile a quella descritta in letteratura (1), dibattendo una soluzione in cloroformio del sale di ammonio quaternario con una soluzione acquosa di colato di sodio.

Questa procedura è stata ripetuta fino ad assenza di ioduro nella fase acquosa.

La membrana è stata preparata sciogliendo lo scambiatore, un plasticizzante (dibutilftalato) e PVC in tetraidrofurano. Dopo evaporazione del solvente, si ottiene una membrana di 3 mm di spessore che viene incollata alla base del portaelettrodo. L'elettrodo di riferimento interno è costituito da un elettrodo Ag/AgCl immerso in una soluzione di colato di sodio e cloruro di potassio.

Il fattore di risposta del rivelatore verso i composti esaminati (acido colico, ursodeossicolico, chenodeossicolico, taurodeossicolico e taurocolico) risulta costante.

È stato valutato il ruolo di possibili interferenti organici e sono stati determinati l'intervallo di linearità ($\approx 10^{-5}$ - 10^{-2} M) e il limite di rivelabilità sia in condizioni statiche che dinamiche (FIA=70-90 ng; HPLC=7-30 μ g).

Vengono riportate alcune applicazioni relative alla determinazione (FIA) di acidi biliari in prodotti farmaceutici e i risultati preliminari riguardanti l'impiego dell'elettrodo come rivelatore HPLC, insieme a dati di precisione e accuratezza.

Bibliografia

- (1) L. CAMPANELLA, F. MAZZEI, M. TOMASSETTI, R. SBRILLI, *Analyst*, **113**, 325, (1988).

SVILUPPO DI UN SENSORE AMPEROMETRICO COSTITUITO DA SPECIE DEL RAME DISPERSE IN POLI-3-METILTIOFENE

M. R. Guascito, C. Malitesta, L. Sabbatini

Dipartimento di Chimica, Via E. Orabona, 4-70126 BARI, tel. 080/5442030 - fax 080/5442026

L'affermarsi dell'utilizzo delle tecniche di separazione ad elevate prestazioni, come l'HPLC, nella analisi di carboidrati ha parallelamente reso necessario lo sviluppo di adeguati sistemi di rivelazione. Infatti l'assenza in queste sostanze di gruppi cromofori con assorbimenti intensi rendono inadeguati i sistemi di rivelazione UV-visibile. Analogamente sistemi che si basano sulla misura dell'indice di rifrazione, presentano l'inconveniente di non essere molto sensibili.

Sensori di tipo elettrochimico, utilizzati generalmente in soluzioni fortemente basiche, possono rappresentare una valida alternativa.

Gli inconvenienti più comuni, legati all'uso di elettrodi tradizionali, sono le elevate sovratensioni necessarie per ossidare i carboidrati e l'avvelenamento della superficie elettrodica da parte dei prodotti di ossidazione. Questi problemi hanno suggerito l'uso di elettrodi modificati e in particolare quelli ottenuti per deposizione di specie metalliche (Cu, Ni, Ag, ecc.) su opportune matrici [1].

In questo ambito ci siamo interessati della realizzazione di un elettrodo ottenuto per via del tutto elettrochimica costituito da una matrice polimerica, poli-3-metiltiofene, in cui sono state disperse elettrochimicamente specie del rame, per ottenere un elevato e stabile grado di dispersione.

La caratterizzazione [2] spettroscopica di tale sistema, fatta attraverso tecniche XPS e EDX, ha consentito di stabilire la natura chimica delle specie di rame (CuCl e Cu_2O), mentre l'analisi SEM-EDX ha permesso di evidenziarne la morfologia.

Nel presente lavoro vengono descritti risultati relativi all'uso di tale elettrodo modificato quale sensore elettrochimico, sia in batch che in flusso, in soluzioni fortemente basiche, per composti poliossidrilati tra cui il glucosio.

[1] S.V.PRABHU and R.P.BALDWIN, *Anal.Chem.* **61**, 852, (1989)

[2] M.R.GUASCITO, C.MALITESTA, L.SABBATINI, P.G.ZAMBONIN, P.BOFFI, (1994) inviato per la pubblicazione

STUDIO ELETTROCHIMICO E SPETTROELETTROCHIMICO DI COMPOSTI ORGANOMETALLICI DI Pt(II) CON 2,2'-BIPIRIDINE 6- SOSTITUITE

Gavino Sanna^a, Giovanni Minghetti^a, Renato Seeber^b, Franco Laschi^c

^a Dipartimento di Chimica, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Tel. 079-229492, Fax 079-229559.

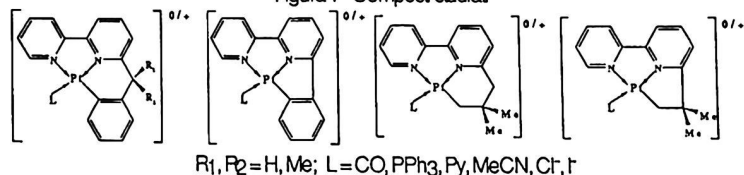
^b Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Via del Risorgimento 4, 40136 Bologna, Tel. 051-6443257, Fax 051-6443456.

^c Dipartimento di Chimica, Pian dei Mantellini 44, 53100 Siena, Tel. 0577-298042, Fax 0577-280405.

In un nostro precedente articolo¹ abbiamo riportato i risultati di uno studio elettrochimico (voltammetria ciclica, elettrolisi a potenziale controllato) e spettroelettrochimico (EPR) di specie di Platino(II) contenenti un legante anionico terdentato *N-N-C*, derivante da 6-arylalchilbipiridine che presentano un ciclo ortometallato a 6 termini. Variando il legante in quarta posizione di coordinazione (PPh₃, Py, MeCN, Cl⁻) si ottengono specie cationiche o neutre che, in solvente MeCN - tetraetilammonio tetrafluoroborato 0,1 M, subiscono una riduzione monoelettronica reversibile ad un elettrodo di Platino. Le corrispondenti specie ridotte mononucleari, generate per elettrolisi esaustiva al potenziale del primo picco catodico, risultano stabili in soluzione ed in atmosfera inerte per alcune decine di minuti e sono state studiate tramite spettroscopia EPR.

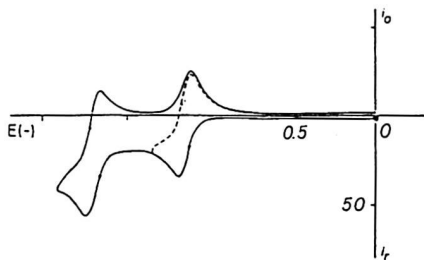
Si è ora esteso lo studio ad altre serie di composti, di sintesi originale, originati da biperidine che differiscono tra loro essenzialmente per il tipo di sostituente sulla posizione 6 (dimetilbenzil-, benzil-, fenil-, *tert*-butil-, *neopentil*-), capaci di formare sistemi alchil- o arilciclometallati a 5 o a 6 termini. Si è inoltre ampliata la gamma dei sostituenti in quarta posizione di coordinazione, includendo ulteriori leganti neutri (CO) ed anionici (I⁻).

Figura 1 - Composti studiati



I risultati finora ottenuti mostrano anzitutto che il potenziale redox del primo sistema catoanodico (Fig. 2) varia fortemente in funzione del legante presente in quarta posizione di coordinazione e, solo in minor misura, in funzione del tipo di biperidina utilizzata. A parità di biperidina, i composti con PPh₃, Py e MeCN hanno all'incirca lo stesso potenziale di riduzione (E_{1/2}), il derivato con CO ha E_{1/2} più anodico di circa 200 mV, mentre per quelli con leganti anionici (Cl⁻, I⁻) l'E_{1/2} risulta essere più catodico di circa 200 mV. Mantenendo invece costante il legante in quarta posizione di coordinazione, e passando da arilalchil- (o aril-) biperidine ad alchilbiperidine, si registra un E_{1/2} più catodico di circa 100 mV. Non si notano differenze significative tra analoghi anelli ciclometallati a 5 e a 6 termini. Gli spostamenti del potenziale redox riscontrati risultano sempre in accordo sia con la natura (cationica o neutra) della specie studiata, che con il diverso effetto elettronico dei sostituenti in quarta posizione.

Figura 2 - Voltammogramma tipico di $[Pt(L)(PPh_3)]BF_4$, L'H = 6-*tert*-butil-2,2'-bipiridina

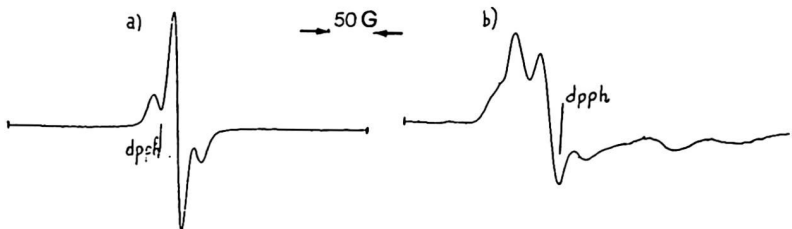


La stabilità delle specie elettrogenerate per riduzione esaustiva al potenziale di picco voltammetrico dipende fortemente dalla natura della bipiridina utilizzata. Si è osservato che, in linea di principio, le specie ridotte mononucleari di formale Pt(II) sono cineticamente più inerti se originate da specie alchilbipiridiniche piuttosto che arilachil- o arilbipiridiniche (tempi di vita del derivato elettrogenerato

talvolta pari a qualche ora, rispetto alle decine di minuti o ai minuti). Nell'ambito dei composti con bipiridine 6-benzilsostituite, la presenza di almeno un metile sul carbonio benzilico determina una netta stabilizzazione del derivato ridotto rispetto alle specie col legante non sostituito. Anche in questo caso le dimensioni del cicometallato non paiono influenzare la stabilità cinetica delle specie elettrogenerate.

Gli spettri EPR, registrati in soluzione (MeCN o MeCN 95% - CH_2Cl_2 5%) a temperatura ambiente e su "frozen" a $-110^\circ C$, evidenziano che l'extra elettrone interagisce col legante bipiridinico. I sostituenti in quarta posizione con caratteristiche di legante π -accettore (es. CO, PPh_3) sembrano stabilizzare le specie paramagnetiche elettrogenerate, determinando una maggiore insistenza dell'elettrone spaiato sul sistema bipiridinico. D'altra parte vi è, in taluni composti, evidenza dell'accoppiamento dell'elettrone spaiato con l'isotopo ^{195}Pt (abbondanza isotopica pari al 34% circa).

Figura 3 - Spettri EPR di $Pt(L)Cl$ in MeCN, L'H = 6-*neopentil*-2,2'-bipiridina
a) $T = 20^\circ C$; b) $T = -110^\circ C$



BIBLIOGRAFIA

1 G. MINGHETTI, M. I. PILO, G. SANNA, R. SEEBER, S. STOCORO E F. LASCHI, J. Organometal. Chem., 452, 257, (1993).

DIELECTRIC BEHAVIOUR OF
 N,N-DIMETHYLFORMAMIDE + 2-METHOXYETHANOL
 + 1,2-DIMETHOXYETHANE TERNARY MIXTURES

F. Corradini, A. Marchetti, M. Tagliazucchi, L. Tassi, G. Tosi

Department of Chemistry, University of Modena, via G. Campi, 183
 41100 Modena, Italy - tel. 059 378111

The static dielectric constant (ϵ) of the N,N-dimethylformamide (DMF, 1) + 2-methoxyethanol (ME, 2) + 1,2-dimethoxyethane (DME, 3) ternary solvent system have been measured in the $-10 \leq t/^{\circ}\text{C} \leq 20$ range and for 66 mixtures covering the whole miscibility field $0 \leq X_1 + X_2 + X_3 \leq 1$ (X_i = mole fractions). Various equations have been applied in order to establish the best regression functions for the relationships $\epsilon = \epsilon(T)$, $\epsilon = \epsilon(X_i)$, and $\epsilon = \epsilon(T, X_i)$, where T is the absolute temperature.

A comparison between calculated and experimental values shows that all selected equations can be usefully employed to interpolate ϵ values in correspondence of the experimental data gaps.

In particular, the threedimensional model of rational equation ¹

$$\ln \epsilon(T, X_1, X_2) = \frac{\sum_{h=0}^1 \sum_{k=0}^1 \sum_{l=0}^1 \gamma_{hkl} T^h X_1^k X_2^l}{\left(\sum_{i=1}^3 X_i \ln \epsilon_i \right)^{-1} + \sum_{k=0}^1 \sum_{l=0}^1 \delta_{kl} X_1^k X_2^l} \quad (1)$$

with the only required conditions $(k+l) = 0, 1$ in the numerator and $(k+l) = 1$ in the denominator, reproduces the experimental ϵ data with an average uncertainty $\overline{\Delta \epsilon} = \pm 0.33$ over all the 462 measured values.

A suitable measure of the departure from ideal behaviour of the static dielectric constant for multicomponent solvent systems has been defined by means of the excess property ϵ^E , that for these mixtures is expressed by the relation $\epsilon^E = \epsilon - \sum_i X_i \epsilon_i$, where ϵ refers to experimental measured values and ϵ_i are the properties of pure species at each temperature. In the next step, we have applied the following best-fitting eqn ²

$$\begin{aligned} \epsilon^E = & c_1 X_1 X_2 + c_2 X_2 X_3 + c_3 X_1 X_3 + c_4 X_1 X_2 (X_2 - X_1) + \\ & + c_5 X_2 X_3 (X_3 - X_2) + c_6 X_1 X_3 (X_3 - X_1) + c_7 X_1 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (2)$$

in order to represent the trend of the excess function (Figure 1).

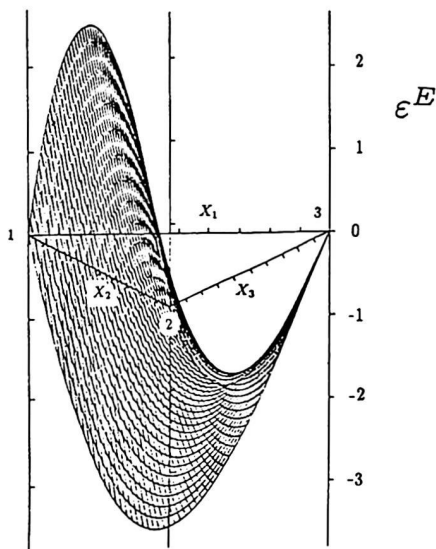


Figure 1. Pictorial view of the ϵ^E -composition surface for the DMF (1) + ME (2) + DME (3) ternary solvent system at 0 °C.

As it appears, the behaviour of ϵ^E is quite interesting because this quantity assumes positive and negative values in the composition domain. As a consequence, there are particular mixtures which have $\epsilon^E = 0$, indicating ideal dielectric mixing behaviour. Equation (2) shows that the ϵ^E properties of this ternary solvent system can be represented as a sum of contributions due to the three binary subsystems. The overall mixing ternary effects can be ascribed to the c_7 adjustment coefficient, which modulates the ϵ^E quantity on the basis of all the three mole fractions.

References

- [1] F. Corradini, A. Marchetti, M. Tagliacruzchi, L. Tassi, G. Tosi, *Aust. J. Chem.*, **46**, 1545 (1993).
- [2] F. Corradini, A. Marchetti, M. Tagliacruzchi, L. Tassi, G. Tosi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, in press.

INTERFERENZA DI TENSIOATTIVI E ACIDI FULVICI NELLA DETERMINAZIONE ELETTROCHIMICA DI METALLI PESANTI

Walter Martinotti^a, Paolo Morelli^b, Giovanni Mori^b

^a ENEL Spa - CRAM - Via Rubattino 54 - 20134 MILANO

tel. 02/72243978 fax 02/72243915

^b Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università di Parma, Viale delle Scienze, 43100 PARMA
tel. 0521/905427 fax 0521/905557

L'elevata tossicità di alcuni metalli pesanti, unitamente alla non biodegradabilità che li porta ad accumularsi in specifici organismi, ha portato ad un crescente interesse per il monitoraggio delle loro concentrazioni nelle diverse componenti ambientali.

La voltammetria di stripping anodico con rampa di potenziale ad impulso differenziale (DPASV), si è rivelata molto promettente in termini di sensibilità e di selettività della risposta e particolarmente adatta allo scopo in quanto facilmente automatizzabile e remotizzabile.

Tuttavia, nel caso di misure dirette su campioni acquosi reali, la presenza in soluzione di composti organici naturali o sintetici costituisce una forte limitazione dell'informazione fornita dalla risposta analitica.

Allo scopo di valutare l'entità dell'interferenza esercitata dalla presenza di tali sostanze nella determinazione di metalli pesanti (Cd, Cu, Pb e Zn) mediante DPASV con elettrodo a goccia di mercurio (HMDE), sono state opportunamente utilizzate tecniche voltammetriche (voltammetria ciclica, pseudopolarografia) e coulombometriche (microcoulombometria a potenziale controllato) applicate a campioni sintetici contenenti acidi fulvici (AF), come classe rappresentativa di composti naturali, e tensioattivi anionici (TA), come classe rappresentativa di composti sintetici.

L'elaborazione dei risultati ottenuti ha consentito di valutare la funzione dell'interferente nel processo elettrochimico di analisi, escludendone la diretta partecipazione e di confrontare la stabilità relativa dei complessi ai livelli di concentrazione delle matrici ambientali. Si sono inoltre ottenute informazioni sulla variazioni nella cinetica di trasferimento di carica in presenza degli interferenti.

ATTIVITÀ DI ELETTROLITI AD ALTA CARICA (2-3, 3-2 E 3-3): ASSOCIAZIONE IONICA O INTERAZIONI DIFFUSE?

Francesco Malatesta

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa - Via del Risorgimento 35 - 56126 PISA - tel. 050 918258 - Fax 050 918260

I coefficienti di attività dei sistemi di bassa carica (1-1, 1-2 e 2-1) nella regione diluita tendono alla pendenza limite con l'andamento descritto dall'equazione classica di Debye-Hückel (DH). Nei sistemi ad alta carica teoricamente la tendenza alla legge limite resta, ma l'andamento è diverso, simile a quello che nell'equazione DH si avrebbe per valori *negativi* del diametro ionico medio (deviazioni *negative* dalla legge limite). Diverse ipotesi "chimiche" (riassociazione, formazione di complessi labili, etc.) o teorie dell'interazione ionica più rigorose potrebbero spiegare ciò. In realtà il fenomeno inizia a poter essere studiato bene solo ora, dopo che le celle a membrane liquide permeo-selettive hanno reso possibile misurare i coefficienti di attività fino a diluizioni dell'ordine di 10^{-5} mol kg^{-1} .⁽¹⁻³⁾

Sono stati esaminati a tutt'oggi i sali 2-3 e 3-2 $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$,⁽²⁾ $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Ca}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Mg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, ed il sale 3-3 $\text{LaFe}(\text{CN})_6$,⁽³⁾ giù sino a circa $5 \cdot 10^{-6}$ mol kg^{-1} . In tutti i casi nel diluito si osservavano deviazioni negative, particolarmente intense per $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{LaFe}(\text{CN})_6$. Se la DH fosse scelta come legge di riferimento per l'ideale elettrolita indissociato, questi elettroliti andrebbero considerati associati (il ferricianuro di lantanio circa quanto l'acido formico). Tuttavia la DH *non* è più legge di riferimento nei sistemi ad alta carica, ove non riproduce il comportamento ideale di un insieme di sfere rigide cariche in un dielettrico omogeneo (modello primitivo). La teoria di Mayer (DHLL+B2)⁽⁴⁾ e l'integrazione numerica dell'equazione di Poisson-Boltzmann (IPBE)⁽⁵⁾ rappresentano meglio il modello primitivo, e per diametri medi delle sfere da 0.4 a 0.6 nm (a seconda del sale) esse riproducono accettabilmente - la IPBE, decisamente bene - la regione diluita sperimentale. Pertanto, gli effetti osservati sono compatibili con l'ipotesi di semplici interazioni cumulative "a nebbia" fra gli ioni, senza associazioni a coppie.

Applicando ai dati il trattamento delle paia ioniche di Bjerrum, sia nella versione originaria (formazione delle coppie a una distanza d pari alla distanza critica q della teoria di Bjerrum), o in versioni modificate (ad esempio col criterio di Fuoss, ponendo d pari a $4/3$ della distanza di massimo avvicinamento \hat{a}), i risultati sono pure buoni. Ciò suggerirebbe la presenza di vere

coppie di ioni, identificando le relative costanti di formazione, K_{ass} . Tuttavia un'analisi più approfondita mostra che K_{ass} non ha un valore univoco (cfr. tabella per $LaFe(CN)_6$) ma dipende dalla scelta di λ e del tipo di trattamento. La ragione sta nel fatto che la teoria delle coppie ioniche non è, in realtà, una teoria semiempirica delle soluzioni reali, ma un trattamento semplificato del modello primitivo, e la coppia ionica non nasce per tener conto delle eventuali associazioni reali, ma come artificio per evitare le difficoltà intrinseche delle funzioni di distribuzione. In pratica, è il surrogato semplificato dei trattamenti più complessi che trattano solo interazioni a nebbia, senza coppie di sorta.

Si deve dedurre che senza specifiche evidenze indipendenti (es. spettri) la presenza di deviazioni *moderate* tra le quantità osservate e un modello di riferimento in cui i coefficienti di attività siano valutati con la teoria di Debye-Hückel o sue estensioni non autorizza a concludere che siano in gioco associazioni ioniche. *Moderate* qui non vuole significare piccole, bensì compatibili con le costanti di associazione fittizie della teoria di Bjerrum (da $5 \cdot 10^3$ a $2 \cdot 10^4$

λ	6.67 Å	6.3 Å
d	32.2 Å	8.4 Å
K_{ass}	7.9×10^3	6.8×10^3
$m / \text{mol kg}^{-1}$	γ_{\pm}	γ_{\pm}
10^{-6}	0.963	0.963
10^{-5}	0.861	0.863
10^{-4}	0.589	0.590
10^{-3}	0.276	0.273
10^{-2}	0.102	0.098

per interazioni +3-3, da $1 \cdot 10^3$ a $4 \cdot 10^3$ per interazioni +3-2 o +2-3, da 200 a 600 per interazioni +2-2, +1-4 o eventuali +4-1, etc.). Valori decisamente più alti sono presumibilmente indicativi di vera associazione, ma valori più bassi dovrebbero sempre essere guardati con scetticismo, come possibili artefatti di un modo improprio di tener conto dei coefficienti di attività. E' possibile che un certo numero

di complessi labili dedotti sulla base di dati pH-metrici o comunque potenziometrici (in particolare, complessi di metalli alcalini con EDTA, e di metalli alcalino terrosi con anioni bi- e trivalenti non chelanti), nella realtà non esistano affatto, visto che le loro costanti di formazione di letteratura equivalgono a quelle fittizie della teoria di Bjerrum per gli stessi abbinamenti di cariche.

¹ F. MALATESTA, G. CARRARA, J. Solution Chem. 2 1, 1251-1269, (1992)

² F. MALATESTA, G. CARRARA, M. P. COLOMBINI, A. GIACOMELLI, J. Solution Chem. 2 2, 733-749, (1993)

³ F. MALATESTA, A. GIACOMELLI, R. ZAMBONI, J. Solution Chem. 2 3, 11-35, (1994)

⁴ J. E. MAYER, J. Chem Phys. 1 8, 1426-1436, (1950)

⁵ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. 5 5, 1714-1724, (1959); *ibid.*, 5 6, 1152-1158, (1959).

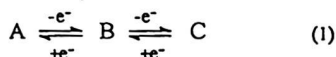
STUDIO DI PROCESSI EE REVERSIBILI IN CELLE A STRATO SOTTILE

S. Zamponi^a, R. Marassi^a, P. Conti^a, G. Gambini^a, R. Tossici^a, M. Berrettoni^b.

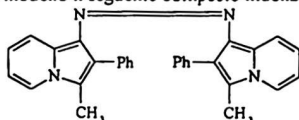
^a Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Camerino, via S. Agostino, 1 62032 Camerino (MC). Tel. 0737/40316, Fax 0737/37345,

^b Dipartimento di Matematica e Fisica, Università di Camerino, via Madonna delle Carceri 62032 Camerino (MC)

La spettroelettrochimica UV-Vis con elettrodi a strato sottile otticamente trasparenti (OTTLE) è largamente utilizzata per lo studio di processi elettrochimici perché permette di ottenere, contemporaneamente alla risposta in corrente, dati spettrali utili alla comprensione dei meccanismi di reazione. In questa comunicazione sono descritti i risultati ottenuti con spettroelettrochimica OTTLE per i processi EE descritti genericamente dall'equazione:



In analogia a quanto accade in voltammetria ciclica la forma delle curve I vs E , per il meccanismo (1), dipende dal ΔE° ($\Delta E^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$)¹. Nel corso dello studio sono state ricavate: 1) le equazioni teoriche i vs E per voltammetria a scansione lineare in funzione di ΔE° ; 2) una espressione della corrente i in funzione della somma delle derivate dell'assorbanza di B e C. Le equazioni ricavate sono state verificate sperimentalmente utilizzando come modello il seguente composto indolizinoico²



che si ossida reversibilmente in due step monoeltronici con $\Delta E^\circ = +80$ mV.

In Fig. 1 sono mostrati gli andamenti delle assorbanze in funzione del potenziale per la specie iniziale ($\lambda=518$ nm), per il monocatione ($\lambda=696$ nm), e per il dicatione ($\lambda=362$ nm).

In Fig. 2 è mostrato il segnale di corrente registrato durante una scansione di potenziale (1 mV/sec). In Fig. 3 è riportato il segnale di corrente derivato dall'elaborazione dei segnali di assorbanza secondo le equazioni teoriche e corretto per l' iR drop. Come si può osservare, la curva ottenuta con il segnale ottico (Fig. 3) presenta due picchi risolti, mentre la curva i vs E , a causa di contributi capacitivi e di background, è molto distorta. Questo rispecchia la situazione che si ha normalmente quando si confrontano curve i vs E con i corrispondenti voltassorbogrammi³.

BIBLIOGRAFIA

1. D. S. POLCYN, I. SHAIN: Anal. Chem., 38, 370 (1966).
2. G. GAMBINI, P. CARLONI, S. ZAMPONI, P. CONTI, L. GRECI, R. MARASSI: J. Chem. Soc. Prekin II, inviato.
3. S. ZAMPONI, A. CZERWINSKI, R. MARASSI: J. Electroanal. Chem., 266, 37 (1989).

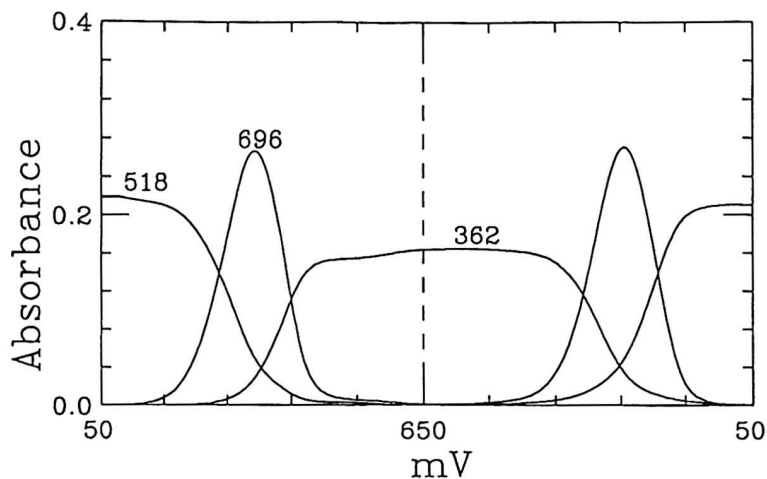


Fig. 1. Andamenti delle assorbanze in funzione del potenziale.
 Concentrazione di A 5×10^{-4} M, TEAP 0.1 M in MeCN.

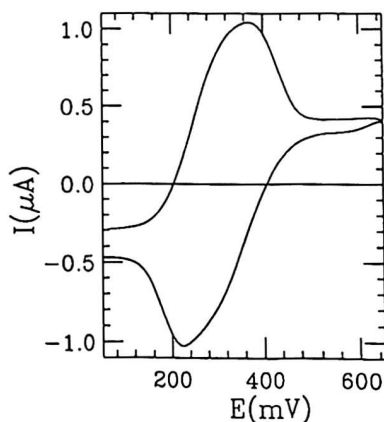


Fig. 2. Voltammetria a scansione lineare. Velocità di scansione 1 mV/sec, concentrazione di A 5×10^{-4} M, TEAP 0.1 M in MeCN.

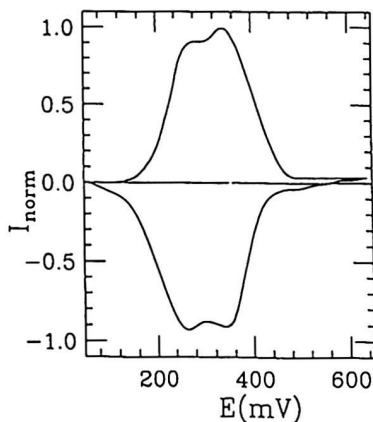


Fig. 3. Curva di corrente normalizzata e corretta per iR drop ottenuta dalla somma delle derivate dell'assorbanza di B e C rispetto al potenziale. Concentrazione di A 5×10^{-4} M, TEAP 0.1 M in MeCN.

SCI-DCA

METODI ANALITICI
NELLO STUDIO
DEGLI ALIMENTI

PROCEDIMENTO DI ESTRAZIONE CON EPTANO/ISO-PROPANOLO PER LA DETERMINAZIONE DEGLI ACIDI GRASSI LIBERI NEL FORMAGGIO

G. PROCIDA, G. PERTOLDI MARLETTA, L. GABRIELLI FAVRETTO e L. CECCON
Dipartimento di Economia e Merceologia delle Risorse Naturali e della Produzione, Università di Trieste, Via Valerio 6, 34127 Trieste.

Gli acidi grassi liberi (AGL) nel formaggio sono correlati con le caratteristiche organolettiche e bio-nutrizionali. Il riconoscimento e la determinazione quantitativa di questi costituenti può fornire importanti indicazioni sul tipo e l'origine del prodotto, il grado di maturazione, i procedimenti tecnologici adottati, ecc. Gli AGL nel formaggio e in altri prodotti lattiero-caseari vengono determinati di solito per gascromatografia (GC) dopo recupero preliminare dalla matrice per estrazione con solvente (1-10). L'estrazione con solvente permette di separare dal formaggio gli AGL e gli altri costituenti lipidici, ma presenta alcuni inconvenienti, quali il fatto che il recupero degli AGL può essere incompleto e che alcuni componenti, come gli acidi lattico e citrico e i fosfolipidi, possono interferire (1-3,11-15). Per separare successivamente gli AGL dagli altri costituenti lipidici sono stati proposti vari metodi che impiegano colonne alcaline (3,4,9,15,16), resine a scambio anionico (5-7,17) o una estrazione in un sistema alcalino (13). Queste metodiche non sono completamente soddisfacenti, poiché possono dare recuperi incompleti di AGL e provocare idrolisi dei gliceridi (1-4,15,16,18-20).

In questo articolo viene descritto un metodo di recupero preliminare degli AGL dalla matrice, basato sull'uso di una miscela eptano/iso-propanolo/acido solforico in presenza di solfato sodico anidro. Questa miscela di estrazione è stata scelta poiché si è dimostrata uno dei migliori sistemi solvente per la determinazione degli AGL nel latte (1,14). Gli AGL vengono estratti nella fase organica, titolati con NaOH, separati dagli altri costituenti lipidici e determinati per GC. Abbiamo preso in considerazione l'influenza dei due parametri più importanti sull'accuratezza della determinazione, e cioè l'effetto dell'acidità del mezzo e del rapporto campione/solfato sodico.

Effetto dell'acidità del mezzo

Abbiamo condotto una serie di estrazioni sullo stesso campione di un formaggio di 12 mesi, quindi ricco in AGL, cambiando la quantità di acido solforico impiegato, e mantenendo invece costante la quantità di solfato sodico. In pratica le estrazioni sono state effettuate sempre su 4 g di formaggio, addizionato di 4 g di solfato sodico anidro, utilizzando 40 ml della miscela di estrazione eptano/iso-propanolo (1:1, v/v) e quantità variabili di acido solforico concentrato. Non abbiamo impiegato acido solforico diluito per non introdurre ulteriore acqua nel sistema. Le quantità di acido solforico utilizzate (250, 500, 750 e 1000 µl) sono state scelte perché, aggiunte alla stessa quantità di formaggio in sospensione acquosa, portavano il pH della sospensione stessa a valori di 4, 3, 2 e 1 rispettivamente. I recuperi di AGL a corta, media e lunga catena, saturi e insaturi (C5, C7, C9, C17:1 e C19) aggiunti al formaggio prima dell'estrazione, come pure degli AGL presenti nella matrice, sono stati valutati utilizzando C11:1 come standard interno. I risultati ottenuti hanno dimostrato che il recupero di AGL saturi a corta e media catena, come pure dell'acido insaturo, aggiunti al campione, va sostanzialmente aumentando all'aumentare della quantità di acido solforico addizionata. I recuperi di C19, il meno polare degli AGL aggiunti, sono risultati praticamente quantitativi in tutti i casi. Per quanto riguarda gli AGL presenti nel formaggio invece, passando da 250 a 500 µl di acido solforico si è osservato un maggior recupero solamente per gli AGL C2-C8, mentre utilizzando 750 µl non si sono riscontrate differenze significative nei recuperi rispetto a 500 µl. Impiegando 1000 µl di acido solforico, si sono verificati notevoli aumenti (dell'ordine del 50-100%) nei recuperi di alcuni AGL, in particolare quelli compresi nella zona C12-C18:1, rispetto

all'intervallo 500-750 μ l. Perciò, l'impiego di 1 ml di acido solforico non sembra proponibile, probabilmente a causa di fenomeni di idrolisi.

Per valutare la portata dell'idrolisi, abbiamo condotto delle estrazioni analoghe a quelle precedenti, aggiungendo il formaggio di quantità note di trigliceridi C7, C9 e C19 dello stesso ordine di grandezza di quelli normalmente presenti nei campioni reali. In effetti, abbiamo potuto verificare che l'entità dell'idrolisi degli acidi grassi esterificati varia al variare della quantità di acido solforico aggiunta, attestandosi su valori dell'ordine del 2-3% nel caso si utilizzino 250 μ l di acido solforico, del 3-5% nell'intervallo 500-750 μ l e del 5-6% quando si utilizzino 1000 μ l di acido solforico.

Effetto del rapporto campione/solfato sodico

Sono state condotte una serie di estrazioni tenendo costanti le quantità di campione (4 g) e di acido solforico concentrato (750 μ l) ed aumentando progressivamente la quantità di solfato sodico anidro addizionata alla matrice. I risultati ottenuti hanno dimostrato che i recuperi in particolare degli AGL a più corta catena diminuiscono in maniera considerevole quando si impiegano 12-28 g di solfato sodico; il recupero di C19 rimane invece pressoché quantitativo in tutto l'intervallo esaminato. Quantità comprese tra 4 e 6 g di solfato sodico aggiunto quale agente disidratante si sono dimostrate ottimali. I risultati osservati possono essere interpretati tenendo conto del fatto che il solfato sodico è un composto polare, e quindi può interferire in particolare con gli AGL a più corta catena. Inoltre, nella fase acquosa sottratta dal solfato sodico alla matrice potrebbero rimanere intrappolate quantità variabili in particolare degli AGL più polari, e cioè quelli più idrosolubili.

In conclusione, la procedura di estrazione proposta è di esecuzione piuttosto semplice e rapida, consentendo buoni recuperi e limitando fortemente i fenomeni di idrolisi. L'impiego di un opportuno standard interno aggiunto al formaggio prima dell'estrazione consente una accurata determinazione di tutti i principali AGL. E' attualmente in fase di studio l'ottimizzazione di altri parametri, come il tempo di estrazione e il rapporto campione/miscela di estrazione (p/v), come pure la possibilità di applicazione a una gamma possibilmente ampia di prodotti lattieri caseari.

Bibliografia

- 1) BRATHEN G., Proc. Seminar "Challenges to Contemporary Dairy Analytical Techniques", Reading, England, March 28-30, 1984, p. 279
- 2) SPANGELO A., KARIJORD O., SVENSEN A., ABRAHAMSEN R.K., J Dairy Sci. 69, (1986) 1787
- 3) DEETH H.C., FITZ-GERALD C.H., SNOW A.J., N. Z. J. Dairy Sci. Technol. 18, (1983) 13
- 4) WOO A.H., LINDSAY R.C., J. Dairy Sci. 63, (1980) 1058
- 5) BILLS D.D., KHATRI L.L., DAY E.A., J. Dairy Sci. 46, (1963) 1342
- 6) LOSI G., CAPELLA P., PALLOTTA U., Ind. Agrar. 6, (1968) 283
- 7) NEEDS E.C., FORD G.D., OWEN A.J., TUCKLEY B., ANDERSON M., J. Dairy Res. 50, (1983) 321
- 8) KUZDZAL-SAVOIE S., KUZDZAL W., Lait 67, (1967) 9
- 9) IYER M., RICHARDSON T., AMUNDSON C.H., BOUDREAU A., J. Dairy Sci. 50, (1967) 285
- 10) WOO A.H., KOLLODGE S., LINDSAY R.C., J. Dairy Sci. 67, (1984) 1517
- 11) SALIH A.M.A., ANDERSON M., TUCKLEY B., J. Dairy Res. 44, (1977) 601
- 12) SELSELET-ATTOU G., CHILLIARD Y., BAS P., MORAND-FEHR P., Lait 64, (1984) 72
- 13) DEETH H.C., FITZ-GERALD C.H., WOOD A.F., Aust. J. Dairy Technol. 30, (1975) 109
- 14) LINDQVIST B., ROOS T., FUJITA H., Milchwissenschaft 30, (1975) 12
- 15) WOO A.H., LINDSAY R.C., J. Dairy Sci. 65, (1982) 1102
- 16) MCCARTHY R.D., DUTHIE A.H., J. Lipid Res. 3, (1962) 117
- 17) HORNSTEIN I., ALFORD J.A., ELLIOTT L.E., CROWE P.F., Anal. Chem. 32, (1960) 540
- 18) WOO A.H., LINDSAY R.C., J. Dairy Sci. 67, (1984) 960
- 19) BAILEY F., Anal. Chem. 39, (1967) 1485
- 20) STARK W., URBACH G., HAMILTON J.S., J. Dairy Res. 43, (1976) 469

CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DEGLI ISOMERI DEL DIISOPROPILNAFTALENE

Alberto Sturaro, Giorgio Parvoli, Rocco Rella e Lucio Doretti

Ufficio Sicurezza e Prevenzione del C.N.R., Corso Stati Uniti 4, 35020
PADOVA. Tel. 049/8295664, Fax 049/8295662.

I diisopropilnaftaleni (DIPN) rappresentano una famiglia di composti di ampia utilizzazione in quanto sono stati introdotti come sostituenti dei PCB, noti per la loro tossicità. Questi composti sono largamente impiegati nella fabbricazione di carte speciali (carta copiativa chimica e termica), inchiostri per stampanti, gomme ed olii per trasformatori. Una nostra recente indagine ha evidenziato la presenza dei DIPN negli alimenti (riso e pasta) confezionati in contenitori fatti con carta riciclata per cui si è reso indispensabile la messa a punto di metodiche capaci di rilevare e caratterizzare gli isomeri costituenti la miscela industriale. L'alto numero di isomeri possibili ($n=10$), la difficoltà di separazione e di sintesi selettiva, la mancanza in commercio dei singoli standard ha richiesto l'uso complementare di varie tecniche quali GC/MS, HPLC/PDA, GC/FT-IR, sintesi ed elaborazioni teoriche per assegnare la configurazione a ciascun isomero e permettere la loro determinazione analitica. I dati HPLC/PDA hanno contribuito in maniera determinante al riconoscimento dei singoli derivati del naftalene sulla base della lunghezza d'onda di massimo assorbimento nella regione 270 - 290 nm. Nella miscela dei DIPN, rilevati come contaminanti, predominano 3 isomeri $\alpha\beta$ nella configurazione 1,3-, 1,7- e 1,6-; sono presenti anche 2 specie $\beta\beta$ sostituite in posizione 2,6- e 2,7- ed un solo isomero $\alpha\alpha$ riconosciuto come 1,5- derivato. Le informazioni sul tipo di isomeri presenti possono essere utili per una correlazione tra struttura e tossicità.

DETERMINAZIONE DELLO IODIO NELLE URINE E NEL LATTE. VALORE DIAGNOSTICO E NUTRIZIONALE DELLA RICERCA.

R. Pedriali^o, E. Giuliani^o, G. Blo^o, A. Margutti^{*}, E. degli Uberti^{*}

^o Dipartimento di Chimica della Università di Ferrara
Via L. Borsari, 46 - 44100 Ferrara
Tel. 0532.291150; FAX 0532.240709.

^{*} Cattedra di Endocrinologia, Università di Ferrara.

La quantità di Iodio escreta con le urine nelle 24 ore è comunemente accettata come parametro idoneo per un giudizio attendibile sullo status di apporto nutrizionale di questo elemento nella alimentazione umana [1]; quantità insufficienti portano al gozzo, mentre un apporto eccessivo può talora indurre tireotossicosi.

Nelle urine lo Iodio viene eliminato principalmente come ione e solo una piccola percentuale è legata a proteine specifiche PBI (protein binding iodine).

Poichè l'apporto di Iodio con gli alimenti è indispensabile per soddisfare il fabbisogno nell'uomo [2], si è ritenuto opportuno valutare il contenuto di iodio in un alimento di base, quale il latte, nelle varie forme commercializzate (intero, parzialmente e totalmente scremato).

I metodi più frequentemente impiegati per il dosaggio dello Iodio a livello di microquantità sono:

- 1) Spettrofotometria catalimetrica con l'impiego della reazione di Sandell-Kolthoff.
- 2) Cromatografia ionica con rivelatore elettrochimico (amperometrico).
- 3) Potenzimetria con elettrodo ione-specifico.

Più raramente il dosaggio dello Iodio è stato eseguito con metodi più sofisticati e costosi quali:

dosaggio radiochimico tramite attivazione neutronica (NAA) [3],
analisi per fluorescenza in RX [4],
spettrometria di massa (ICP-MS) [5].

Per il dosaggio dello iodio nelle urine i metodi 1) e 2) danno risultati praticamente sovrapponibili, mentre il metodo 3) non è direttamente applicabile per la marcata interferenza dei tioderivati presenti.

Per quanto riguarda il dosaggio dello iodio nel latte, il metodo di riferimento [6] prevede il trattamento preliminare incinerativo in ambiente alcalino; questo trattamento lungo e noioso può essere sostituito con una precipitazione e separazione della fase lipoproteica del latte.

Il dosaggio elettrochimico con l'ISE per lo ione I^- , è applicabile con alcune limitazioni legate al trattamento termico subito in precedenza dal latte ed alla necessità di pulire accuratamente il sensore tra una determinazione e l'altra.

In conclusione utilizzando la reazione di Sandell-Kolthoff è possibile dosare in modo attendibile lo iodio totale sia nell'urina che nel latte; la IC dà sicuramente buoni risultati nel dosaggio sulle urine; il metodo elettrochimico può essere impiegato con opportuni accorgimenti per il dosaggio dello ione I^- nel latte.

Inoltre i nostri dati dimostrano che i metodi di preparazione industriale del latte non modificano sostanzialmente il contenuto di iodio e pertanto il latte potrebbe costituire un buon veicolo per l'apporto alimentare nell'uomo nelle aree di endemia gozzigena da carenza iodica.

- [1] J.T. DUNN, H.E. CRUTCHFIELD, R. GUTEKUNST, A.D. DUNN, *Tyroid*, **3**(2), 119, (1993).
- [2] D.E. LACROIX, N.P. WONG, *J. Food Protection*, **43**(9), 672, (1980).
- [3] M. DERMELJ, Z. SLEJKOVEC, A.R. BYRNE, P. STEGNAR, S. HOJKER, M. PORENTA, G. SESTAKOV, *Analyst*, **117**, 443, (1992).
- [4] G.S. CRAVEN, M.C. GRIFFITH, *Aust. J. Dairy Technol.*, **32**, 75, (1978).
- [5] H. VANOE, F. VAN ALLEMEERSCH, J. VERSIECK, R. DAMS, *Analyst*, **118**, 1015 (1993).
- [6] AOAC 1975. 12th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.

Si ringrazia la Ditta Dionex per l'assistenza fornita nel dosaggio dello ione I^- nelle urine.

**CARATTERIZZAZIONE HRGC-MS/NMR E CINETICHE DI FORMAZIONE
DI ACETALI DERIVATI DA VANILLINA E 1,2-PROPILENGLICOLE**

Tateo F.^(a), Russo G.^(b), Panza L.^(b)

(a) Dipartimento di Fisiologia e Chimica Agraria, Università degli Studi di Milano,

(b) Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Università degli Studi di Milano.

Lo studio della composizione per HRGC/MS di vari formulati aromatizzanti in cui risulta impiegato come solvente-supporto l' 1,2-propilenglicole e l'analisi della frazione volatile di varie preparazioni alimentari evidenziano spesso la presenza di acetali derivabili da alcuni dei composti carbonilici rappresentati nel formulato stesso in misura più o meno quantitativamente significativa.

Poiché i diossolani prodotti da composti carbonilici e 1,2-propilenglicole, ove non siano sostanze naturalmente presenti in materie vegetali o animali, non risultano classificabili come aromatizzanti "natural-identici" ma "artificiali" ai fini delle Direttive 88/388/CEE e 91/71/CEE sugli aromi (attuata con D.L. 25.1.92, n.107), ai fini delle operazioni analitiche quali e quantitative risulta utile sia la loro caratterizzazione per HRGC/MS ed NMR sia lo studio delle relative cinetiche di formazione. Nel caso di formazione per spontanea interazione fra i reagenti, così come nel caso di impiego di diossolani prodotti da sintesi e impiegati come tali nell'aroma, gli studi di cinetica consentono di prevedere l'ordine di grandezza delle entità diossolaniche conseguentemente reperibili negli alimenti trasformati. Sulla base di dati correlabili agli studi cinetici risulta possibile l'adozione degli artifici operativi più razionali che consentano l'identificazione e la determinazione quantitativa degli analiti in questione, negli aromatizzanti come tali e nelle preparazioni alimentari, evitando che le condizioni operative analitiche (es. in fase di estrazione) intervengano in modo sostanziale nella modifica degli equilibri

Fra i diossolani derivabili da composti carbonilici di più largo uso, il **2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-4-methyl-1,3-dioxolane** (PGV) derivato dalla vanillina (V) è uno dei più interessanti ai fini anzidetti. In soluzioni modello di vanillina al 10% in 1,2

propilenglicole, il valore y della frazione molare totale delle due coppie cis- e trans- di enantiomeri del diossolano derivato

$$y = PGV / (PGV + V)$$

segue, in funzione del tempo, l'andamento descritto dalle equazioni:

$$20/40^{\circ}\text{C} \quad \text{pH } 4,5 \quad y = a + b x + c \sqrt{x} + d \exp(-x)$$

$$20/40^{\circ}\text{C} \quad \text{pH } 7,0 \quad y = a + b \sqrt{x} + c \exp(-x)$$

$$180^{\circ}\text{C} \quad \text{pH } 4,5/7,0 \quad y = a + b \ln(x) + c \exp(-x)$$

La formazione spontanea di quantità apprezzabili di diossolano, in ambiente privo di etanolo ed acqua, risulta dunque possibile anche a temperature prossime a quelle possibili per l'ambiente: y raggiunge e supera, ad esempio, il valore 0,2 a 40°C ed a pH 4,5 mentre raggiunge anche il valore 0,9 a pH 4,5 ed a 180°C . La presenza di acqua o anche di etanolo nell'ambiente di reazione riduce drasticamente il valore di y fino a valori realmente trascurabili sia a pH neutro che pH acido; fino a 40°C , in presenza di etanolo ed anche a pH acido, y non supera il valore 0,1. Dal punto di vista delle finalità analitiche si deducono importanti considerazioni sulla opportunità di adottare condizioni operative, sin dalla fase di estrazione dell'analita dalle matrici alimentari, che consentano di evitare retrogradazione della reazione di formazione del diossolano.

I dati spettroscopici NMR rilevati sul diossolano riprodotto per sintesi in forma pura confermano l'identità di struttura con il diossolano in questione reperito in aromi e preparazioni alimentari, e l'analisi conformazionale ha inoltre dimostrato che l'isomero cis è più stabile del trans per ca. 1,5 Kcal/mole. La differenziazione per HRGC delle due coppie di enantiomeri 2R,4R - 2S,4S - 2R,4S - 2S,4R risulta peraltro evidente con l'impiego di una colonna chirale "heptakis- β -cyclodestrina" e l'identificazione per GC/MS può derivare dai seguenti dati di massa (70 eV): m/z (%) = 59 (21), 65 (15), 81 (16), 87 (64), 95 (9), 109 (30), 123 (10), 124 (37), 135 (8), 136 (12), 137 (23), 151 (100), 152 (16), 165 (7), 179 (4), 209 (41), $[M^+]$ 210 (40), 211 (6).

DETERMINAZIONE DELL'ACIDO LATTICO E MALICO NEI VINI CON BIOSENSORI ELETTROCHIMICI

G.Palleschi, M.C.Messia, D.Compagnone, G.Volpe, E.La Notte*,
M.Esti*

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Universita' di Tor Vergata, Via
della Ricerca Scientifica - 00133 Roma Tel/fax: 06/72594394

*DISTAAM, Universita' del Molise, Campobasso

La fermentazione malo-lattica gioca un ruolo importante nella qualita' dei vini
essendo responsabile delle loro caratteristiche organolettiche.

Poiche' questo processo consiste nella naturale trasformazione di acido L-
malico in acido L-lattico, misure in tempo reale di questi due metaboliti sono di
fondamentale importanza nel controllo della qualita' dei vini.

E' stata, quindi, assemblata una cella a flusso continuo in cui e' stato introdotto
un biosensore a lattato basato sull'enzima lattato ossidasi, immobilizzato su
una membrana di nylon net e un elettrodo amperometrico di platino per la
misura di O_2 o H_2O_2 .

Membrane protettive aggiuntive conferivano al sensore alta selettivita' e
riproducibilita'.

La reazione e' la seguente:



il consumo di ossigeno o la produzione di acqua ossigenata misurati dal
biosensore e' stata correlata alla concentrazione del lattato presente nel
campione.

Parametri analitici quali, pH, temperatura, tempo di vita del sensore e
interferenti sono stati ottimizzati. Il biosensore a lattato ha dato una risposta
lineare da $5 \cdot 10^{-6}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Il tempo di risposta era di circa due minuti ad
una velocita' di flusso di 0.8 ml/min.

La misura di acido lattico con un sistema a flusso continuo e' molto semplice:
una soluzione di tampone fosfato 0.1 mol/L pH 7.0 e' stata fatta passare
attraverso la cella mediante una pompa peristaltica sino al raggiungimento di
uno stato stazionario di corrente. Quindi la stessa procedura e' stata effettuata

con una soluzione contenente lo stesso tampone più standards di acido lattico o campioni di vino e la variazione di corrente registrata.

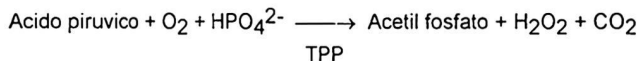
L'analisi di 14 campioni di vino è stata confrontata con una procedura spettrofotometrica standard (UV). I risultati ottenuti con i due metodi hanno mostrato una buona correlazione.

L'analisi dell'acido malico è stata eseguita con una nuova procedura.

L'enzima malico catalizza la seguente reazione:



L'acido piruvico formatosi viene misurato con un biosensore elettrochimico a piruvato secondo la seguente reazione catalizzata dall'enzima piruvato ossidasi



L'acqua ossigenata prodotta dalla reazione enzimatica viene misurata amperometricamente e la corrente prodotta correlata alla concentrazione di acido malico in soluzione.

Sono stati ottimizzati parametri quali tampone, pH, temperatura, tempo di vita degli enzimi, cofattori e cosubstrati.

L'enzima malico è stato prima usato in soluzione poi è stato coimmobilizzato con la piruvato ossidasi realizzando così un biosensore per l'acido malico.

L'intervallo di linearità di questo sensore era di $2 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L con un limite di rilevabilità di 10^{-5} mol/L. e un tempo di risposta di circa due minuti.

La stabilità del biosensore è risultata essere funzione principalmente dell'attività dell'enzima piruvato ossidasi che ha mostrato una diminuzione del 90% in una settimana in condizioni operative.

Tuttavia, calibrando frequentemente il biosensore, si è riusciti a misurare l'acido malico a pH 7.4 in tampone MOPS con buona riproducibilità.

Sono in corso studi per la misura dell'acido malico nei vini e nei mosti.

I risultati ottenuti con questa nuova procedura verranno discussi.

ANALYSIS OF TRIAZINE HERBICIDES IN MILK

A. Laganà, F. Cavicchioni, G. Fago, A. Marino, B. Pardo Martínez

Department of Chemistry, "La Sapienza" University, P.le Aldo Moro 5,
00185 Rome, Italy. Tel (06) 49913679, FAX (06) 490631

In terms of quantity, herbicides represent the largest group of chemicals used as plant protecting agents. One class of herbicides widely used in pre- and post-emergencies is represented by the substituted triazines. This class of herbicides is largely used to control weed growth in corn cultures. In late summer the corn is harvested, chopped, made into silage and fed to dairy cows. The herbicides are also used on pasture and hayfields to control perennial weeds such as wild garlic and onion, which can cause off-odors and off-taste in milk. As they are soluble in water these herbicides can migrate from soil to crop and thus enter the food chain. Although they are rapidly degraded and extensively metabolized by mammals, they may well be present in cow milk when the fodder is heavily contaminated.

A rapid and simple method for the determination of trace amounts of eight triazine herbicides in milk is described.

High-Performance Liquid Chromatography with UV detection was used for the determination of eight triazines in milk. The need of an agent that breaks the fat globules was first investigated. Solid-Phase extraction of triazines from milk was performed using a double trap; prior a nonspecific adsorbing material, such as graphitized carbon black (Carbopack B) and after a sulfonic acid type silica-based cation exchanger (SCX).

The triazines were eluted from Carbopack B by a mixture of CH_2Cl_2 - CH_3CN , 60:40, v/v. The eluate was evaporated to dryness under reduced pressure at 40°C and redissolved in CH_3CN . From acetonitrilic solution the triazines were selectively reabsorbed via salt formation on the strong acid exchanger column (isolation cartridge). After the column was washed, the analytes were removed from the isolation cartridge with 1 mL of aqueous methanol containing 70 mmol/L KCl.

The eluate was evaporated to dryness under reduced pressure at 40°C and redissolved in 100 μL of mobile phase, an aliquot was injected into the chromatograph, which was operated isocratically in the reverse-phase mode with UV detection at 225 nm

The analytical recoveries for the eight triazines considered ranged between 83 % and 95 %.

The limit of sensitivity of this method for triazines was set at about 1 ng mL⁻¹ of milk.

The method was validated and evaluated by comparison with a method reported in literature.

CARATTERIZZAZIONE DI PRODOTTI DI INTERESSE MERCEOLOGICO DALL'ALGA SPIRULINA PLATENSIS

P. Avino, L. Campanella, G. Crescentini

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"

Piazzale Aldo Moro, 5, 00185, Roma, Tel. 06-49913725, Fax 06-490631.

È ben noto che le alghe marine, possono costituire, per il loro potere nutritivo, nuove fonti di alimenti per soddisfare il crescente fabbisogno della popolazione mondiale. Per questa ragione una notevole attenzione è stata rivolta alla caratterizzazione di un tipo di alga, la Spirulina, ubiquitariamente presente nel mare e negli oceani, e alla quale si può far risalire l'appartenenza di circa 25 specie. Tra queste, la Spirulina Platensis riveste particolare importanza per una serie di motivi che vanno dalla sua forma e dimensioni (che ne rendono particolarmente facile la separazione per filtrazione) all'elevato potere nutritivo (70 % di proteine), alla presenza di un notevole complesso di vitamine, minerali, amminoacidi, acidi grassi essenziali (acido linoleico e γ -linoleico), polisaccaridi, steroli, pigmenti, ecc..

In questo lavoro, campioni di Spirulina Platensis e di prodotti dietetici commerciali vengono caratterizzati per quello che riguarda il contenuto di metalli, ficobiliproteine ed amminoacidi.

I metalli sono stati determinati mediante spettrofotometria a emissione di plasma induttivamente accoppiato (ICP) ed analisi per attivazione neutronica (NAA).

Per quello che riguarda le ficocianine è stato utilizzato dapprima, sia per il trattamento del campione che per l'analisi, un metodo descritto in letteratura (1) basato sulla cromatografia liquida convenzionale. Tale metodo richiede però già tempi molto lunghi (4 hrs) per la sola analisi, per cui è stato messo a punto un metodo basato sulla cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) che richiede un tempo di analisi molto minore (20 min) e consente una migliore separazione dei composti di interesse.

Infine anche per la determinazione di amminoacidi sono state usate metodologie basate sulla HPLC, utilizzando diversi metodi di derivatizzazione e la rivelazione UV e/o a fluorescenza.

I risultati ottenuti dimostrano come la specie vegetale studiata sia particolarmente ricca di metalli alcalini, di calcio, di zinco e di ferro e come le

proteine presenti sono caratterizzate da un basso contenuto di acidi nucleici e dalla presenza di una notevole quantità di ficobiliproteine quali la C-ficocianina (CPC) e la A-ficocianina (APC).

Bibliografia

- 1) JUNG T.M. and DAILEY M.O., J. Immunol. Met., 121, 9, (1989).

DETERMINATION OF SOME HEAVY METALS IN THE 'ACETO BALSAMICO TRADIZIONALE DI MODENA' BY AAS TECHNIQUE

F. Corradini, G.C. Franchini, A. Marchetti, C. Preti

Department of Chemistry, University of Modena, via G. Campi, 183
41100 Modena, Italy - tel. 059 378111

C. Biancardi

Consorzio Produttori Aceto Balsamico Tradizionale di Modena,
via Ganaceto, 134 - 41100 Modena, Italy - tel. 059 208298

A detailed investigation on the 'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena' (ABTM), has been carried out. The knowledge of the metal content of this original and widely used product is of great importance in order to establish some useful correlations between chemical composition and age of the product.

ABTM is a product of Italy having unique properties, exclusively manufactured in the district of Modena. The procedure followed in this production is extremely complex, since a large number of factors are involved in the transformation of cooked musts into a highly aromatic but subtle condiment, whose scent and flavour are unique. The last decades have witnessed an explosive increase in our knowledge of the elements which are essential for life and maintenance of plants, animals and people.

As a part of our long term studies about ABTM ¹, in the present research we have determined by AAS technique some heavy metals such as Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb, in a large number of samples of different age, to try to correlate the origin of the samples, their hystorical productive trend and their age (10 ÷ 100 years).

Furthermore, a comparison of the experimental results obtained and the limits imposed by the governments to the metals content has been done to verify the hygienic - toxicological condition of ABTM.

All the metal cations investigated in the present study should be considered as micro-nourishing elements owing to their importance in many enzymatic complexes and biological systems.

References

- [1] F.Corradini, L.Marcheselli, A.Marchetti, C.Preti and C.Biancardi, *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, in press.

DEFINIZIONE DELLA QUALITA' DEL FORMAGGIO PARMIGIANO-REGGIANO MEDIANTE ANALISI PLS E PCA

M.Careri^a, A.Mangia^a, S.Spagnoli^a, G.Barbieri^b, L.Bolzoni^b,
G.Parolari^b, R.Virgili^b, G.Panari^c, M.Zannoni^c

^a Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica,
Chimica Fisica, Università di Parma, Viale delle Scienze, 43100 Parma

^b Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari,
Viale Tanara 31/A, 43100 Parma

^c Consorzio del Formaggio Parmigiano-Reggiano, Via Kennedy 18,
42100 Reggio Emilia

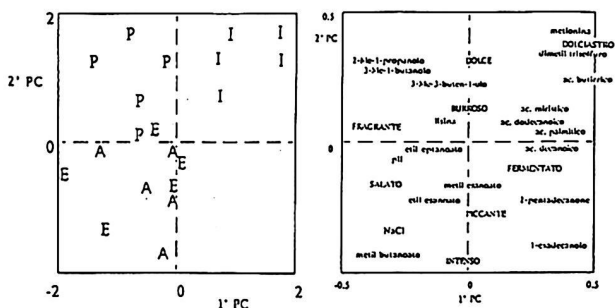
In un programma di ricerca sulla definizione della qualità e tipicità di alimenti attraverso parametri analitici è stata effettuata la caratterizzazione analitica e sensoriale del formaggio Parmigiano-Reggiano, prodotto di grande importanza sia economica che nutrizionale e di particolare tipicità.

Sono stati considerati 20 campioni con grado di stagionatura di 24 mesi, rappresentativi delle diverse stagioni di produzione. I campioni sono stati caratterizzati dal punto di vista analitico, determinandone la composizione centesimale, le diverse frazioni azotate, gli aminoacidi liberi, gli acidi organici idrosolubili, gli acidi grassi liberi, i composti carbonilici derivanti dalla fermentazione lattica. Particolare attenzione è stata dedicata allo studio della frazione volatile; i composti sono stati isolati con la tecnica dello spazio di testa dinamico e con l'estrazione distillazione simultanea ed analizzati mediante GC-FID e GC-MS. Sono stati identificati 167 componenti, appartenenti a diverse classi chimiche. Parallelamente sui medesimi campioni sono state espresse le valutazioni sensoriali relative a 6 attributi del sapore e 2 dell'aroma, da parte di un "panel" di 6 assaggiatori addestrati; i risultati delle valutazioni sono stati raccolti in una matrice 8x20 (attributi x campioni). I parametri analitici sono stati raggruppati in due matrici, utilizzando per i 20 campioni rispettivamente 101 variabili gascromatografiche e 57 dati relativi alla frazione non volatile; entrambe le matrici sono state sottoposte all'Analisi delle Componenti Principali, allo scopo di ridurre la dimensionalità. I blocchi ridotti dei parametri analitici e quello degli attributi sensoriali sono stati quindi posti in regressione utilizzando l'Analisi "Partial least squares".

Dal modello ottenuto sono risultate significative interdipendenze tra variabili analitiche ed attributi sensoriali. Ad esempio, la regressione "gusto

pieno-fragrante"- dati analitici porta ad una relazione significativa in grado di spiegare il 67% della varianza sul blocco Y. A questo descrittore positivo di qualità contribuiscono alcuni esteri, quali il butanoato di metile e l'esanoato di etile, alcoli ramificati a corta catena, come il 2-metil-1-propanolo, alcuni amminoacidi (acido aspartico e lisina); hanno ruolo opposto gli acidi grassi liberi e, tra gli amminoacidi, la metionina. All'attributo "sapore dolciastro", negativo per la qualità del prodotto, contribuiscono con segno opposto molte delle sostanze correlate al precedente descrittore: gli acidi grassi liberi, l'acido butirrico e, tra i composti solforati, la metionina ed il dimetil trisolfuro.

L'applicazione dell'Analisi delle Componenti Principali all'insieme dei dati analitici e sensoriali ha permesso di individuare interdipendenze tra le caratteristiche del prodotto e la stagione di produzione (Figura).



Infatti, nella proiezione dei campioni sul piano delle prime due componenti principali i campioni invernali risultano raggruppati nel primo quadrante, in posizione opposta lungo la prima componente, rispetto a quelli della produzione primaverile, localizzati nel secondo; i campioni estivi ed autunnali sono parzialmente sovrapposti nel terzo quadrante. Dal confronto della proiezione dei campioni sul piano delle due PC con la proiezione delle variabili sia analitiche che sensoriali sul medesimo piano, risulta che lungo la prima componente i campioni invernali sono caratterizzati dal sapore "dolciastro" e dall'abbondanza di composti solforati e di acidi grassi liberi. I campioni primaverili, nel secondo quadrante, si associano lungo il primo asse al sapore "fragrante" e, tra le variabili analitiche, ad esteri ed alcoli metil sostituiti a corta catena. I campioni estivi ed autunnali sono caratterizzati dalla prevalenza degli attributi di sapore "salato" e "piccante" e dell'attributo di aroma "intenso"; oltre che ad un alto contenuto in sale, i campioni estivi ed autunnali si associano su entrambi gli assi ad elevati contenuti di esteri.

COMPOSIZIONE POLIFENOLICA DELL'OLIO DI OLIVA DELLA CULTIVAR "CAROLEA"

Perri E., Parlati M.V., Palopoli A., Pellegrino M., Morrone S.P.*

Istituto Sperimentale per l'Olivicoltura

87036, Rende (CS), 0984/461959/461309 (fax)

*In tesi presso il Dip. di Chimica, Università degli Studi della Calabria, Rende (CS)

Introduzione

Recentemente, Montedoro *et al.*¹ hanno messo a punto un nuovo metodo di estrazione e separazione dei fenoli dell'olio di oliva mediante HPLC e caratterizzato tre nuovi importanti costituenti fenolici². Pertanto, è stata avviata una ricerca sulla evoluzione della concentrazione dei composti fenolici presenti negli oli in relazione al fattore varietale e al procedere della maturazione delle drupe. La ricerca ha riguardato la cultivar "Carolea", varietà tipica della Calabria e ivi tra le più diffuse, dato anche l'esiguo numero di dati analitici relativo alle caratteristiche qualitative del suo olio.

Materiali e metodi

L'indagine ha interessato l'areale di Nocera Terinese (CZ), già rivelatosi particolarmente interessante per la qualità dell'olio ivi prodotto dalla cultivar "Carolea"³. Il disegno sperimentale prevedeva la raccolta di 4-5 Kg di olive da sei piante, omogenee per qualità e grado di maturazione, per ognuna delle quattro epoche prescelte (a partire dalla fine di ottobre, ogni 15 giorni circa). Sugli oli estratti in laboratorio mediante minifrantoio sono stati determinati: acidità, numero perossidi, polifenoli totali, costanti spettrofotometriche, composizione acidica e sterolica, secondo i metodi ufficiali⁴. I tempi di induzione sono stati ottenuti con l'apparecchio Rancimat a 120°C e ad un flusso di aria di 20 l/h. La composizione polifenolica è stata determinata su 5 g di olio per campione mediante estrazione e analisi HPLC secondo Montedoro *et al.*¹.

Risultati e conclusioni

Come si evince dalle tabelle 1, 2 e 3, che comprendono i principali indici chimici qualitativi, l'olio esaminato ha una composizione acidica simile a quella dei migliori oli dell'Italia centrale. Inoltre, rispettando tutte le norme previste dalla legislazione vigente, saggio organolettico compreso, rientra perfettamente nella categoria extravergine.

Per quanto riguarda la composizione polifenolica, in generale, dalla tabella 4 e alla luce delle caratterizzazioni effettuate da Montedoro *et al.*², si può osservare che: a) i principali composti fenolici degli oli esaminati sono rappresentati da un isomero dell'aglicone dell'oleuropeina, dalla forma dialdeidica dell'acido elenolico legata al (3,4-diidrossifenil)etanolo, dalla forma dialdeidica dell'acido elenolico legata al (p-idrossifenil)etanolo e dal glicoside dell'oleuropeina; b) tali composti decrescono

abbastanza rapidamente con il procedere della maturazione; c) la concentrazione del composto incognito avente RT pari a 28.40 non subisce variazioni di rilievo; d) le concentrazioni del tirosolo e dell'idrossitirosolo possono aumentare a causa dei processi idrolitici che interessano i composti più complessi da cui hanno origine, con il procedere della maturazione e/o in relazione allo stato fitosanitario delle drupe (dati non riportati). Infine, la qualità dell'olio della cultivar "Carolea" nell'areale di Nocera Terinese, adottando tecniche colturali ed estrattive idonee, si distingue nettamente dalle caratteristiche standard degli oli prodotti da tale cultivar in altri areali. Ciò potrebbe indicare una popolazione differente. Pertanto, sono in corso indagini sia biochimiche che molecolari al fine di pervenire alla identificazione genetica della popolazione.

Tabella 1 - Composizione acidica

EPOCA	C16:0	C16:1	C16:2	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0
I	13.64	0.10	1.09	0.22	0.45	3.17	72.86	4.69	0.56	0.54	0.35	0.18	0.01
II	11.74	0.08	1.26	0.24	0.50	2.93	74.96	5.65	0.34	0.49	0.34	0.14	0.07
III	9.08	0.16	1.30	0.18	0.44	2.54	77.65	6.15	0.50	0.44	0.33	0.14	0.07
IV	9.76	0.18	1.30	0.25	0.53	2.56	72.16	6.17	0.56	0.47	0.32	0.19	0.07

Tabella 2 - Composizione sterolica

EPOCA	I	II	III	IV
COLESTEROLO	0.08	0.17	0.17	0.01
BRASSICASTEROLO	0.00	0.00	0.08	0.11
24-METILENCOLESTEROLO	0.01	0.03	0.13	0.07
CAMPESTEROLO	1.84	2.59	2.69	2.90
CAMPESTANOLO	0.00	0.00	0.00	0.00
STIGMASTEROLO	0.29	0.30	0.38	0.67
D-7-CAMPESTEROLO	0.00	0.06	0.08	0.12
D-5,23-STIGMASTADIENOLO	0.00	0.00	0.00	0.00
CLEROSTEROLO	0.34	0.51	0.04	0.36
B-SITOSTEROLO	86.31	84.80	82.27	78.47
SITOSTANOLO	0.74	0.90	0.00	0.00
D-5-AVENASTEROLO	8.99	9.83	10.14	15.48
D-5,24-STIGMASTADIENOLO	0.89	0.60	0.58	0.77
D-7-STIGMASTENOLO	0.04	0.06	0.13	0.21
D-7-AVENASTEROLO	0.43	0.48	0.47	0.77

Tabella 3

EPOCA	ACIDITA'	N° PER.	POLIF. TOT.	UV K 232	DK	TEMPI INDUZ.(h)
I	0.27	1.36	633.01	1.76	-0.003	22.90
II	0.30	4.50	381.23	1.49	-0.002	15.00
III	0.31	6.10	374.42	1.49	-0.001	12.60
IV	0.93	8.75	130.97	1.53	-0.002	9.40

Tabella 4 - Composizione polifenolica

IDROSSI-TIROSOLO	TIROSOLO	ACIDO VANILLICO	ACIDO CAFFEICO	ACIDO SIRINGICO	ACIDO FERULICO	DIALDEIDE AC. ELEN.-IDROSSITIR.(1)	OLEUROP. GLICOSIDE	DIALDEIDE AC. ELEN.-TIROSOLO (2)	R.T. 28.40*	ACIDO CINNAM.	ISOMERO AGLICONE OLEUROP. (3)	
I	5.04	3.89	1.07	0.62	0.25	0.13	87.85	20.33	27.35	9.90	0.22	444.19
II	1.66	3.52	0.70	0.30	0.14	0.23	11.38	36.64	5.26	5.17	0.17	39.32
III	1.28	2.36	1.04	0.27	0.16	0.11	13.09	4.37	2.66	6.57	0.60	43.07
IV	2.91	5.92	1.53	0.44	0.27	0.27	4.31	0.00	4.88	8.64	0.54	14.22

(1) Fattore di risposta relativo all'idrossitirosolo; (2) Fattore di risposta relativo al tirosolo; (3) Fattore di risposta relativo all'oleuropeina glicosidica; * Area del picco x 10⁶

Bibliografia

1. MONTEDORO G., SERVILI M., BALDIOLI M., MINIATI E., J. Agric. Food Chem., 40, 1571-1576 (1992);
2. MONTEDORO G., SERVILI M., BALDIOLI M., SELVAGGINI R., MINIATI E., MACCHIONI A., J. Agric. Food Chem., 41, 2228-2234 (1993);
3. PARLATI M.V., PERRI E., PALOPOLI A., RIZZUTI B., Acta Horticulturae, 356, 327-330 (1993);
4. Regolamento CEE 2568 (1991).

CARATTERIZZAZIONE VARIETALE DELL'OLIVO MEDIANTE ANALISI MULTIVARIATA: OSSERVAZIONI TRIENNALI

Perri E., Parlati M.V., Palopoli A., Zaffina F.

Istituto Sperimentale per l'Olivicoltura
V. S. Pellico, 50, 87036 Rende (CS)
0984/461959/461309 (fax)

Introduzione

Mentre per altre colture gli esempi di descrizione, caratterizzazione e classificazione del germoplasma con metodi statistici multivariati sono numerosi, per l'olivo il numero di lavori sull'argomento è ancora esiguo^{1,2,3,4,5}.

In due lavori precedenti^{6,7} è stato dimostrato che, data una raccolta di dati analitici relativi alla composizione acidica di oli di oliva monovarietali raccolti nel corso, rispettivamente, di una sola annata e di due annate consecutive, è possibile differenziare i campioni in classi, ciascuna corrispondente ad una delle varietà considerate. Con il presente lavoro l'indagine viene estesa ai dati di tre annate consecutive: 1991-1992, 1992-1993 e 1993-1994 e a due nuove varietà: "Grossa di Gerace" e "Leccino".

Materiali e metodi

Sono stati utilizzati i dati analitici relativi alla composizione acidica di 298 campioni di olio monovarietale delle nove cultivar di olivo seguenti: "Carolea", "Cassanese", "Dolce di Rossano", "Nostrale", "Ottobratica", "Roggianella", "Sinopolese", "Grossa di Gerace" e "Leccino" ottenuti dalla spremitura mediante minifrantoio di campioni di olive, raccolti separatamente da ciascun albero, provenienti da differenti areali della Calabria. Parte dei campioni della cultivar "leccino" provenivano dalla Basilicata. Il disegno sperimentale prevedeva la divisione della regione in zone olivicole tradizionalmente vocate. I campioni di olive, rappresentativi della produzione regionale sono stati raccolti in almeno due epoche. La composizione acidica è stata determinata per via gascromatografica secondo le norme CEE⁸. Ogni campione è descritto dalla successione dei valori di 11 variabili costituite dai seguenti acidi grassi: palmitico, palmitoleico (isomero trans), palmitoleico (isomero cis), eptadecanoico, eptadecenoico, stearico, oleico, linoleico, linolenico, arachico, eicosenoico. L'elaborazione dei dati è stata effettuata mediante l'Analisi dei Componenti Principali (PCA), il metodo "Soft Independent Modelling of Class Analogy" (SIMCA), il metodo "nearest neighbors analysis" (KNN), il metodo LDA e il metodo BA, parte dei quali è compresa nel package "Parvus"⁹.

Il primo stadio dell'analisi dei dati è il trattamento PCA della matrice completa. La normalizzazione dei dati è fatta con l'autoscaling. Gli outliers individuati con la PCA sono esclusi dal "training set" per il calcolo dei componenti principali della classe. I modelli ottenuti dall'analisi SIMCA non sono stati raffinati né ottimizzati. Il metodo KNN è stato applicato sulla matrice completa autoscalata. La LDA e la BA sono stati preceduti dai rispettivi metodi "Stepwise" per la scelta delle variabili. La BA è stata applicata solo a cinque delle sette varietà considerate perchè per "Nostrale", "Roggianella", "Grossa di Gerace" e "Leccino" il numero dei campioni non era sufficiente. Per capacità di riconoscimento o classificazione si intendono le prestazioni del modello sullo stesso training set; cioè la capacità di classificare correttamente un

campione di cui il modello ritiene nota la categoria essendo stato utilizzato per lo sviluppo del modello stesso. La capacità di predizione si riferisce invece alle prestazioni sull'evaluation set che contiene i campioni che, scelti a caso, non sono stati utilizzati per la costruzione del modello.

Risultati e conclusioni

La PCA dimostra che le prime tre componenti principali spiegano, complessivamente, più del 91 % della variabilità totale. La figura 1 mostra il diagramma delle prime due componenti principali risultante dalla PCA dell'intera matrice dei dati. Tale diagramma mostra una buona separazione dei punti corrispondenti ai campioni di olio di alcune delle cv considerate. I metodi LDA, BA e SIMCA sono caratterizzati da elevate capacità di riconoscimento (tabella 1). Le abilità predittive comparative, elevate nel caso della LDA, buone per l'analisi SIMCA, risultano più basse nel caso della BA (tabella 1). Analogamente, mentre le capacità di classificazione dei vari metodi sono elevate per tutte le variabili, le capacità predittive lo sono solo per la LDA. I valori della BA, infatti, risultano sensibilmente più bassi (tabella 2). I valori più bassi dell'abilità predittiva corrispondono, nel caso della LDA, alla "Nostrale" (62.50%), per l'analisi SIMCA, alla categoria "Roggianella" (20.00%) e "Grossa di Gerace" (10.00%).

Le tecniche chemiometriche di descrizione e classificazione applicate alla caratterizzazione varietale consentono di individuare classi tipiche corrispondenti alle cultivar e di costruirne il modello statistico. In particolare, l'analisi LDA applicata alla composizione acidica di oli monovarietali estratti in laboratorio può contribuire alla caratterizzazione varietale dell'olivo, viste le elevate capacità di riconoscimento (91.95%) e predittive (88.59%) ottenute (tabella 2), indipendentemente dall'epoca di raccolta, dall'areale e dall'annata. Le limitazioni esistenti potranno essere superate con tecniche chemiometriche più avanzate e/o incrementando il numero delle variabili chimiche utili.

Tabella 1. Abilità totali di classificazione

	Classificazione (%)	Predizione (%)
KNN	85.46	
LDA	91.95	88.59
BA	68.77	63.20
SIMCA	91.28	80.84

Tabella 2. Analisi LDA, BA, SIMCA

	Classificazione (%)			Predizione (%)		
	LDA	BA	SIMCA	LDA	BA	SIMCA
Cassanese	98.41	95.24	96.83	96.83	95.24	94.66
Carolea	92.67	44.83	93.97	92.24	43.97	93.10
Dolce di Rossano	81.94	66.67	75.00	77.78	55.56	60.00
Roggianella	92.86		100.00	71.43		20.00
Sinopolese	91.07	92.86	82.14	85.71	78.57	62.86
Ottobratica	88.46	88.46	92.31	84.62	65.38	70.00
Nostrale	93.75		100.00	62.50		60.00
Grossa di Gerace	100.00		85.71	100.00		10.00
Leccino	100.00		100.00	71.43		80.00

Bibliografia

- MODI G., ALESSANDRI S., CRESCENZI A., Atti Int. Symp. "Olive oil quality", Firenze, 1-3 Dicembre, pp.171-180 (1992);
- LOPEZ SABATER M.C., BEATELLA RIVERA J., DE LA TORRE BORONAT M.C., Rev. Franç. Corps Gras, 33, N. 2, pp. 65-67 (1986);
- BARONE E., DI MARCO L., MOTISI A., CARUSO T., Acta Hort., 356, pp.66-69 (1994);
- BOTTARI V., SPINA P., Ann. Sper. Agraria, 7, pp. 937-1004 (1952);
- BALDI E., SCARAMUZZI F., Ann. Sper. Agraria, 9, pp 171-186 (1955);
- PERRI E., PARLATI M.V., PALOPOLI A., SIRJANNI R., GIONFRIDDO F., Atti Convegno Nazionale "Tecniche, norme e qualità in Olivicoltura", Potenza, 13-17 dicembre (1993);
- PERRI E., PARLATI M.V., PALOPOLI A., MORRONE S.P., Atti II Giornate Scientifiche S.O.L., S. Benedetto del Tronto, 22-24 giugno (1994);
- Regolamento CEE, 2568 (1991);
- FORJINA M., LEARDI R., ARMANINO C., LANTERI S., Parvus: an extendable package of programs for data exploration, classification and correlation, Elsevier Scientific Software, Amsterdam (1988).

METODI ANALITICI
NELLO STUDIO
DELL'AMBIENTE

SCI-DCA

DETERMINAZIONE DI METALLI IN SEDIMENTI DELLA LAGUNA DI
VENEZIA

Corrado Bighi, Clinio Locatelli, Francesco Fagioli

Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara
Via Luigi Borsari 46, I-44100 FERRARA
Tel. +39(532)-291-143 Fax +39(532)-240-709

La determinazione di metalli tossici in matrici che coinvolgono la catena alimentare, di cui l'uomo è il punto finale, è certamente un problema di grossa rilevanza. Per tale motivo sta diventando via via sempre più importante la determinazione accurata di metalli, in concentrazioni a livello di tracce ed ultratracce, nell'ecosistema marino. In particolare, è noto che i metalli pesanti si depositano sul fondo del mare dove si accumulano nel sedimento dal quale possono essere poi mobilizzati in relazione alle condizioni chimico-fisiche e biologiche dell'ambiente. Per questo fatto l'analisi dei sedimenti costituisce lo studio preliminare importantissimo per conoscere il meccanismo di rilascio di queste sostanze.

Il presente lavoro riguarda la determinazione di Cu, Pb, Cd, Zn, Hg, Mn, Cr, Ni in sedimenti della Laguna di Venezia.

I campioni, prelevati nei siti mostrati in Fig. 1, sono stati seccati per almeno 48 h in stufa a 60-65 °C e successivamente macinati in mulino a palle.

Un'aliquota di circa 0.25 g di ciascun campione, pesata esattamente, veniva attaccata con 2 mL di HNO₃ suprapure concentrato in un tubo calibrato da 100 mL posto su piastra riscaldante a 130-150 °C. Non appena i fumi rossi di vapori nitrosi cessavano, venivano aggiunti lentamente 2 mL di HClO₄ suprapure concentrato ed il riscaldamento veniva continuato fino a completo

sviluppo di fumi bianchi. Dopo raffreddamento, il residuo veniva ripreso con 5 mL di HCl 1M e diluito a 50 mL con H₂O deionizzata.

Un discorso particolare riguarda la determinazione analitica del Hg, per il quale è stata impiegata una particolare procedura di digestione messa a punto nei nostri laboratori, impiegando una miscela di H₂SO₄ concentrato e K₂Cr₂O₇.(1).

Tutte le misure sono state effettuate mediante sia voltammetria differenziale ad impulsi accoppiata alla tecnica della ridissoluzione anodica che spettroscopia di assorbimento atomico.

In tutti i casi vengono riportati dati di accuratezza e precisione; la prima, espressa come ritrovamento percentuale (R%), era dell'ordine del 93-108%, mentre la seconda, espressa come deviazione standard relativa (s_r%), era dell'ordine del 2-5%.

- 1) S. LANDI, F. FAGIOLI, C. LOCATELLI: J. of AOAC International 75, 1023 (1992).

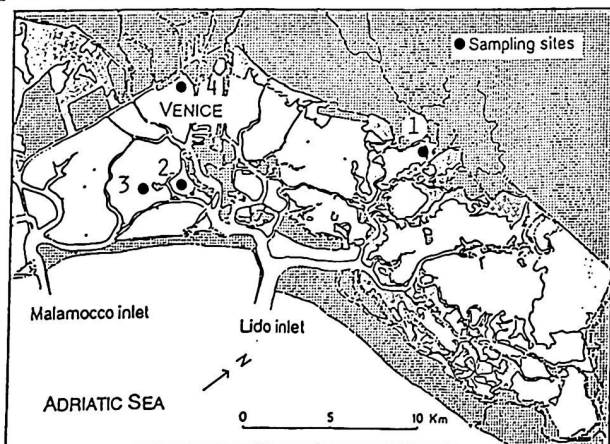


Fig. 1. Siti di campionamento: Bocca Carozza (1), Giudecca (2) Sacca Sessola (3), Fusina (4).

SPECIAZIONE DI METALLI PESANTI NELLE ACQUE DELLA LAGUNA DI VENEZIA

G. Capodaglio, C. Barbante, G. Scarponi e P. Cescon

Dipartimento di Scienze Ambientali, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia

La reattività biogeochimica e la tossicità dei metalli pesanti è influenzata dalla forma chimica in cui sono presenti¹⁻², risulta quindi particolarmente importante studiare la speciazione di metalli in acque naturali.

Lo studio della speciazione di cadmio, piombo e rame è stato condotto nella laguna di Venezia, un ambiente particolarmente interessante poichè interessata dalle emissioni di inquinanti di origine diversa. La metodologia si basa sulla applicazione della voltammetria di ridissoluzione anodica per la differenziazione di due frazioni di metallo: il metallo labile (costituito dal metallo ionico, dalle forme inorganiche e dal metallo complessato con leganti organici riducibili), la frazione di metallo inerte (complessi organici del metallo che non sono elettroattivi).³⁻⁵

L'indagine della speciazione dei metalli è stata condotta in due fasi: la prima intesa ad evidenziare la variabilità della concentrazione dei metalli e la loro speciazione durante un ciclo di marea mentre la seconda è servita a valutare la variabilità spaziale degli stessi parametri.

I risultati hanno messo in evidenza una notevole influenza della marea sulla concentrazione e speciazione dei metalli. La concentrazione totale di tutti e tre i metalli raggiunge il valore massimo in corrispondenza dei minimi di marea, la concentrazione di cadmio varia da 0.058 e 0.126 nmol/l, il piombo varia tra 0.22 e 0.77 nmol/l ed il rame varia tra 2.9 e 7.7 nmol/l, la concentrazione di leganti organici risulta altresì correlata alla marea, la concentrazione di metallo labile è controllata da entrambi questi fattori.

La concentrazione di cadmio labile per alcuni campioni risulta inferiore al limite di rilevamento mentre in corrispondenza al periodo di alta marea raggiunge il valore massimo pari al 45 % del contenuto totale. La frazione di piombo elettroattivo oscilla tra il 10 e 50% del totale mentre la concentrazione di rame libero è sempre inferiore al limite di rilevamento. La concentrazione di leganti cambia notevolmente a seconda dell'elemento considerato e raggiunge una concentrazione massima di alcune nmol/l per piombo e cadmio mentre il contenuto di complessanti del rame varia tra 59 e

160 nmol/l in funzione del regime di marea. Per il cadmio e per il rame si possono supporre la presenza di due classi di leganti

La valutazione della variazione spaziale della speciazione dei metalli è stata eseguita in regime di quadratura per minimizzare gli effetti della marea. Il campionamento è stato eseguito in sei siti localizzati in aree interessate da diverse sorgenti di inquinanti. La concentrazione totale nei vari siti di campionamento è piuttosto omogenea con l'unica eccezione per un campione prelevato in prossimità della zona industriale, dove sono state osservate delle concentrazioni particolarmente alte. I valori variano da 0.097 a 1.17 nmol/l per il cadmio, 0.15 e 1.19 nmol/l per il piombo e tra 5.8 e 13.9 nmol/l per il rame. La frazione labile è strettamente legata alla concentrazione totale e varia da 0 a 50% per il cadmio, 16 e 28% per il piombo, mentre è sempre prossima a zero per il rame in tutte le stazioni esaminate. La concentrazione di leganti per ogni metallo non mostra una variabilità significativa, risulta in accordo con le osservazioni fatte nello studio della variabilità temporale durante il ciclo di marea ed è congruente con quella ottenuta in aree scarsamente antropizzate.⁶⁻⁸

- 1 BARGHIGIANI C., FERRARA R. RAVERA O. e SERITTI A. "Trace elements speciation in surface waters and its ecological implications", G.G. Leppard Ed., NATO Conf. Series I, Vol. 6, Plenum Press, New York (1983), p. 123.
- 2 BRAND E.A., SUNDA W.G. e GUILLARD R.R.L. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 1182 (1983).
- 3 NURNBERG H.W. e VALENTA P. "Trace Metals in Sea Water", C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Brulamnd, J.D. Burton e E.D. Golderg Eds., Plenum Press, New York, 1983, p. 671.
- 4 PLAUSIC M., KRZANARIC D. e BRANICA M. *Mar. Chem.*, **11**, 17 (1982).
- 5 SCARPONI G., CAPODAGLIO G., BARBANTE C. e CESCONE P. "Element Speciation in Bioinorganic Chemistry", S. Caroli Ed., Wiley, New York, 1994, chapt. 11.
- 6 CAPODAGLIO G., TOSCANO G., SCARPONI G. e CESCONE P. *Ann. Chim.*, **79**, 543 (1989).
- 7 CAPODAGLIO G., SCARPONI G., TOSCANO G. e CESCONE P. *Ann. Chim.*, **81**, 279 (1991).
- 8 CAPODAGLIO G., TOSCANO G. SCARPONI G. e CESCONE P. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **55**, 129 (1994).

OTTIMIZZAZIONE DI PROCEDURE ANALITICHE PER LA DETERMINAZIONE DI POLICLOROBIFENILI IN MATRICI REALI.

R.Fuoco*, **M.P. Colombini****, **C. Abete***, **S. Carmignani****

*Istituto di Chimica Analitica Strumentale del CNR

**Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

Via Risorgimento 35 - 56126 Pisa. tel 050-501224; fax 050 502589

I policlorobifenili (PCB) sono una classe di microinquinanti organici di notevole importanza dal punto di vista ambientale, in considerazione soprattutto della loro elevata stabilità chimica e della loro capacità di accumularsi negli organismi viventi nei quali esplicano effetti tossici paragonabili, in alcuni casi, a quelli delle diossine. Ciò, insieme all'evidenza sempre più chiara della loro presenza in tutti i comparti ambientali, hanno portato negli ultimi anni alla inclusione di questi composti nella lista degli inquinanti prioritari, rendendo il loro monitoraggio ambientale e gli studi dei relativi effetti tossici sugli organismi viventi di importanza primaria. Per affrontare correttamente queste problematiche risulta evidente la necessità di avere a disposizione procedure analitiche che permettano di ottenere dati affidabili; ed è proprio in base a questa necessità che negli ultimi anni sono state proposte in letteratura un numero consistente di procedure analitiche diverse e sono stati avviati da varie Organizzazioni Internazionali, inclusa la Comunità Europea, studi collaborativi allo scopo di confrontare le prestazioni delle varie procedure e, allo stesso tempo, di realizzare appropriati materiali di riferimento.

Per quanto riguarda i campioni ambientali, gli stadi più critici delle varie procedure proposte sono l'estrazione dei PCB dal campione e la purificazione dell'estratto organico prima dell'analisi strumentale, operazioni queste che dipendono fortemente dal tipo di matrice analizzata e che quindi devono essere ottimizzate di volta in volta.

In questo lavoro vengono descritti i risultati più significativi relativi ad un confronto critico tra procedure di estrazione di PCB da campioni ambientali solidi (sedimenti e terreno) mediante estrazione con solventi organici assistita da ultrasuoni e con fluidi supercritici, e diverse procedure di purificazione dell'estratto basate su tecniche di separazione diverse (GPC, gel permeation chromatography; CCC, carbon column chromatography).

VALUTAZIONE COMPARATIVA DI ADSORBENTI USATI NEL CAMPIONAMENTO DI SOSTANZE ORGANICHE VOLATILI, NELL' ATMOSFERA ESTERNA E NEGLI AMBIENTI DI LAVORO.

F. Bruner, F. Mangani, A.R. Mastrogiacomo, E. Pierini,
L. Sampaolo.

Istituto di Scienze Chimiche - Università degli Studi, Piazza Rinascimento, 6
61029 URBINO Tel. (0722) 4164 Fax (0722) 2754

Scopo di questo lavoro è quello di valutare le prestazioni di due tipi di adsorbenti utilizzati nel campionamento di sostanze organiche volatili presenti nell'atmosfera e in ambienti di lavoro: il nero di carbone grafitato ed il Tenax, un polimero poroso (2,6-diphenil-p-phenilene ether).

Tra i carboni neri grafitati sono stati oggetto di studio il Carbo-pack B, il Carbotrap, il Carbograph. Per quanto riguarda il Tenax, le misure sono state effettuate sia sul Tenax TA che sul Tenax GR.

Su ogni adsorbente è stato calcolato il break-through volume (BTV) di 10 composti operando in tre modi diversi, impiegando cioè il metodo gas-cromatografico (o indiretto), un metodo diretto ed un metodo di "screening" (1-3).

Nel metodo gas-cromatografico (o indiretto) il volume di ritenzione è stato determinato mediante un gas-cromatografo DANI 8610 con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) ed una colonna in vetro (1 mm per 2 mm i.d.) per i composti più leggeri, ed una colonna più corta in vetro metallo (12 cm per 2 mm i. d.) per i più pesanti.

Il valore del BTV è stato ottenuto estrapolando a temperatura ambiente il volume di ritenzione dal grafico $\log V_g$ contro $1/T$.

Gli autori hanno delle riserve per quanto riguarda l'utilità di questo metodo in quanto si discosta notevolmente dalle condizioni sperimentali di un campionamento reale.

Il BTV è stato misurato direttamente in modo più aderente alle condizioni reali di campionamento facendo passare un'atmosfera standard di composti organici, ottenuto impiegando i tubi di permeazione (4), attraverso un tubo in vetro metallo (12cm per 2 mm i.d.) contenente l'adsorbente e monitorando l'effluente con il FID.

E' stato valutato anche il BTV dei 10 composti contenuti in una miscela statica, iniettata in due trappole contenenti l'adsorbente e collegate in tandem, dopo il passaggio di 1 litro

d'aria. I composti organici presenti nell'atmosfera influenzano reciprocamente il loro BTV.

Dopo il passaggio di 1 litro d'aria i composti più leggeri attraversano entrambe le trappole, ed i più pesanti sono completamente trattenuti nella prima, come prevedibile.

Di ogni adsorbente è stato valutato anche il ΔH_{ads} , il desorbimento termico, espresso in percentuale di recupero, e la resistenza meccanica.

Bibliografia

- 1) P. CICCIOLO, G. BERTONI, E. BRANCALEONI, R. FRATARCANGELI and F. BRUNER, *J. Chromatogr.* **126**, 757, (1976).
- 2) G. BERTONI, F. BRUNER, A. LIBERTI and C. PERRINO, *J. Chromatogr.* **203**, 263 (1981).
- 3) R.H.BROWN and C.J. PURNELL, *J. Chromatogr.*, **178**, 79, (1979).
- 4) A.E. O' KEEFE and G.C.ORTMAN, *Anal. Chem.*, **38**,760 (1966).

FOTODEGRADAZIONE DI MONOCLOROFENOLI E PESTICIDI, ASSISTITA DA POLIANILINA E TiO_2 IMMOBILIZZATI.

L. Campanella, G. Crescentini, S. Militerno

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"

Piazzale Aldo Moro, 5, 00185 Roma, Tel. 06/49913725, Fax 06/490631.

La contaminazione dell'ambiente acquatico da parte di composti xenobiotici quali i clorofenoli e i pesticidi rappresenta un serio problema a causa dell'ampio impiego di questi composti in campo industriale ed agricolo. L'eliminazione di questi composti dalle acque sia civili che industriali è quindi un obiettivo molto importante: tra i vari metodi utilizzabili (adsorbimento, ozonizzazione, degradazione microbica, ecc.), la fotodegradazione assistita da semiconduttori inorganici ha ricevuto particolare attenzione (1) ed ottimi risultati sono stati ottenuti impiegando TiO_2 disperso in soluzione (2).

Recentemente è stato messo a punto nel nostro laboratorio un nuovo catalizzatore costituito da un polimero organico conduttore, polianilina, e ossido di titanio, immobilizzati su di una membrana di PVC (3, 4).

Con l'utilizzo di tale sistema catalitico viene eliminato il problema principale (filtrazione e risospensione durante il processo di purificazione delle acque) dovuto all'impiego di dispersioni.

In questo lavoro viene studiata la fotodegradazione catalizzata dalla membrana suddetta di soluzioni acquose di monoclorofenoli (10^{-3} - 10^{-5} mol/L), DDT, Propoxur, Atrazina e Terbutilazina (10^{-5} - 10^{-6} mol/L) irradiate con luce solare simulata.

A questo scopo 50 mL di una soluzione contenente i composti di interesse, con e senza il catalizzatore, vengono irradiate utilizzando un Accelerated Weathering Tester equipaggiato con lampade al mercurio (40W), per distinguere la fotodegradazione catalizzata da quella non catalizzata.

Per la preparazione del catalizzatore sono stati utilizzati TiO_2 Anatase (11 e 55 m^2/g , rispettivamente) e polianilina, preventivamente sintetizzata in laboratorio secondo un metodo descritto in letteratura.

Alcuni parametri caratteristici della membrana (spessore, area e composizione) che mostrano un effetto critico sulla velocità di fotodegradazione sono stati ottimizzati utilizzando il 2-Clorofenolo come composto "target". Il 90-

100% di fotodegradazione di tutti i composti esaminati è stata ottenuta in 12-35 ore, impiegando una membrana di 100 μm di spessore, con area superficiale di 9,8 cm^2 e contenente il 18% in peso di TiO_2 e il 16% in peso di polianilina.

In alcuni casi è stato studiato il meccanismo di reazione, determinando qualitativamente e quantitativamente gli intermedi che si formano durante il processo di purificazione.

Tecniche cromatografiche sono state utilizzate sia per misurare la variazione di concentrazione dei targets nel tempo, sia per l'identificazione e la quantificazione degli intermedi.

Bibliografia

- (1) D.F. OLLIS, E. PELLIZZETTI, N. SERPONE, *Environ. Sc. Technol.*, **25**, 1523, (1991) e referenze ivi citate.
- (2) E. PELLIZZETTI, C. MINERO, V. CARLIN, E. PRAMAURO, O. ZERBINATI, M.L. TOSATO, *Environ. Sc. Technol.*, **24**, 1565, (1990).
- (3) L. CAMPANELLA, G. CRESCENTINI, S. MILITERNO, Lavoro presentato al "Euroanalysis VIII", Edimburgo, Scozia, 5-11 Settembre 1993, PG4.
- (4) S. MILITERNO, L. CAMPANELLA, G. CRESCENTINI, Lavoro presentato al "IX Symposium Pesticide Chemistry", Piacenza, Italia, 11-13 Ottobre 1993, 431.

SPECIATION OF CADMIUM IN ATMOSPHERE.

A. Profumo, G. Spini, C. Riolo, M.A. Fiori, E. Zecca*

Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia. V.le Taramelli,12-27100 Pavia-Tel. 0382 507581 Fax 0382 528544

*Dipartimento di Medicina Preventiva Occupazionale e di Comunità, Università di Pavia V.le Forlanini,2. 27100 Pavia. Tel. 0382 507281.

Cadmium is a toxic trace element. Toxicological properties of a pollutant are related to its chemical form, physical state and oxidation number.

Even if cadmium is toxic in all its chemical forms, the evaluation of each different chemical species is very important, because the fate of inhaled cadmium compounds depends on particle size and solubility. Finely divided cadmium oxides, especially fumes, deposit in the lower respiratory tract; because of their relatively high solubility, about 30% of the inhaled cadmium is absorbed. Cadmium sulphides are relatively slightly soluble and their are not absorbed to the same extent⁽¹⁾.

A study about speciation of cadmium in particulate matter, (cadmium and its compounds are likely to be in particulate rather than gaseous form⁽²⁾), regarding the separation and determination of soluble Cd(II) salts, CdO, metallic cadmium and CdS is presented.

The air is filtered through an acetate cellulose membrane 0.45 μm , where the particulate matter is sampled and submitted to a sequential extraction procedure that allows to solubilize selectively the different species of cadmium compounds above mentioned.

Quantitative determination are made by FAAS and ETAAS by the standard additions method. The typical interferences that can be encountered in the matrix have been evaluated and discussed.

The procedure has been tested on samples of particulate matter collected on filtering membranes near the emission of a power plant fed by coal, after emission's treatment by electrostatic filters.

1) MAGNUS PISCATOR. "Cadmium and Cadmium Compounds". Ullmann's. Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 4 pag 509, (1986).

2) S. LANDSBERGER, S. LARSON, D. WU. Anal Chem., 65, 1506, (1993)

DETERMINAZIONE SPETTROFLUORIMETRICA DI AL NELLE ACQUE NATURALI

Q. ZINI * , M.A. RAGGI **

* C.N.R. - Istituto LAMEL - Laboratorio Chimico

Via Gobetti 101 - 40129 - Bologna - Tel. 051 / 6399105

** Dipartimento di Scienze Farmaceutiche - Univ. BO

Via Belmeloro 6 - 40126 - Bologna - Tel. 051 / 259738

L'alluminio, presente in abbondanza nella crosta terrestre (8 %), si trova in concentrazione molto bassa (pochi $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$) nelle acque naturali ed in quelle potabili in particolare; ciò è dovuto alla solubilità molto limitata dei suoi minerali (ora però incrementata dalle piogge acide e dal progressivo disboscamento) e dalla facile complessazione anche organica dell'elemento. [1].

L'Al fu considerato in passato non tossico, ma da alcuni decenni studi e ricerche più approfondite e sistematiche hanno evidenziato che alcuni seri disturbi sono correlabili con il metabolismo dell'Al nel organismo umano (l'osteoporosi, l'osteodistrofia, certe epato e cardiopatie, l'anemia, sintomi gastro-intestinali e più gravemente la demenza da dialisi), come risulta nella dettagliata bibliografia reperibile in un lavoro più recente. [2]. La determinazione dell'Al nelle acque è in generale non facile per via diretta, con l'impiego di una sola tecnica e per varie ragioni: presenza nei campioni di Al in varie forme (monomerica, variamente particolata e complessata) ed interferenza di vari sali ed inquinanti. [3].

Per questo scopo abbiamo trasferito l'esperienza, maturata in precedenti lavori relativi alla determinazione spettrofluorimetrica dell'Al in tracce in silicio, nei silicati del pulviscolo eolico e nelle soluzioni per emodialisi, [4], [5], [6], al campo delle acque naturali.

Abbiamo utilizzato come complessante dell'Al, con risultati eccellenti, il Mordant Red 19 (MR19) CI 18735, poco noto in bibliografia e reperibile nel catalogo della Aldrich Chimica, dopo aver operato una accurata selezione fra altri reagenti della serie Mordant.

I parametri analitici sono stati determinati utilizzando sempre reagenti di elevata purezza ed acqua ad alta resistività ottenuta col sistema MQ della Millipore; riportiamo in rapida sintesi quelli principali: 1) Tampone: Acido Acetico / Sodio Acetato 1 M - pH = 5,15.

2) Colorante MR19 sciolto in alcol n-Propilico (6×10^{-5} M).

3) Campioni per le analisi : prelevati $1 \div 2,5$ ml di acqua nat. in paloncini di PTFE ed eventualmente filtrata, con aggiunta di $0,10 \div 0,15$ ml di HCl 30% Merck Suprapur.

4) Fase di digestione a 70 °C dei campioni per 30 minuti circa (pH ~ 1) e successiva neutralizzazione

con $\sim 0,10$ ml di NaOH o di NH_4OH al 30% Merck Suprapur.

5) Pipettati $6 \div 5$ ml (in relazione al volume finale = 12,5 ml) di soluzione tampone + 2,5 ml di soluz. MR19 in alc. n-Propilico + 2,5 ml di alc. n-Propilico + Al Standard 10 ppm. 6) Cinetica di formazione del complesso Al-MR19: 150 minuti in termostato a 70 °C, (100 minuti a 80 °C). 7) Misure di intensità di fluorescenza (I) a temperatura ambiente con spettrofluorimetro PERKIN-ELMER Mod. LS5 (Ex = $476 \div 480$ nm ; Em = $555 \div 560$ nm). 8) La curva di taratura risulta lineare fino a 80 ng Al \times ml⁻¹, con una deviazione std. di 2,5 ed un limite di rivelabilità ~ 1 ng \times ml⁻¹. La curva è definita indicativamente da questi valori: Bianco - Intensità di fluoresc.(I)= 7; con 40 ngAl \times ml⁻¹, (I) = 220. 9) Estrazione con solventi del Al-MR19 :elevata con Iso-Butil-Metil Chetone, Cicloesanone ed alcol iso-Amilico. 10) Interferenze: non interferiscono Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Sono debolmente interferenti: Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, HCO₃⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SiO₃⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, e come interferenti forti risultano praticamente Fe²⁺, Fe³⁺, F⁻, SH⁻, PO₄³⁻; il ferro può essere mascherato con fenantrolina.

Sulla base di questi dati, abbiamo prima preso in esame una ampia serie di acque minerali naturali potabili ed anche terapeutiche dell'Italia Centro - Settentrionale con un contenuto crescente di residuo fisso (da 0,15 a 20 g \times l⁻¹). Abbiamo prelevato $1 \div 2,5$ ml di acqua naturale e determinato l'Al eseguendo prima le analisi direttamente e poi dopo digestione con HCl come indicato ed operando sempre col metodo delle aggiunte di Al Std. Le differenze nei valori trovati per l'Al nei vari casi tra loro confrontabili, sono risultate minime, essendo pure le concentrazioni di Al nelle acque esaminate generalmente piccole ($0,01 \div 0,05$ mg \times l⁻¹), soprattutto in quelle con alti valori di residuo fisso.

Sui campioni di acque naturali contenenti apprezzabili quantità di silice, di fluoruri e di materiale organico, abbiamo eseguito le analisi di Al utilizzando un opportuno distillatore sotto vuoto dotato di 8 reattori di PTFE isostatico, che ha consentito prima di eliminare la silice, distillando sul residuo delle acque natur. HF + HNO₃ conc. (1 + 0,5 ml risp.), poi la decomposizione dei fluoruri con HClO₄ al 70% ($0,3 \div 0,5$ ml), neutralizzando infine con NH₄OH e tirando a secco.

Negli stessi reattori si fa poi avvenire la formazione del complesso.

Il metodo qui proposto si è rivelato molto sensibile ed affidabile.

B I B L I O G R A F I A

- 1 - M. DALL'AGLIO, Enciclopedia della Chimica USES, I°v, 175, (1972).
- 2 - F. SANCHEZ ROJAS et al. Analyst, 113, 1287, (1988).
- 3 - D. J. HYDES and P.S. LISS, Analyst, 101, 922, (1976).
- 4 - Q. ZINI, Fresenius J. Anal. Chem., 344, 322, (1992).
- 5 - M.A. RAGGI et al. , Anal. Lett. , 19, 1435, (1986).
- 6 - Q. ZINI , Atti XXII° CONGR. NAZ. CHIM. INORG. , p. 70, (1993).

A STRATEGY TO DEVELOP ANTISERA SUITABLE FOR THE IMMUNOASSAY OF *p,p*-DDT

Claudio Baggiani, Gianfranco Giraudi, Adriano Vanni

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via P.Giuria 5, 10125 Torino, Italy.

Search and quantitative determination of trace pollutants in antarctica environment is one of the aims of the "Progetto Antartide" supported by Italian National Research Council (CNR). Within this research project, one of our goals is to develop quantitative immunoassays for organic pollutants as 4,4'-dichlorodiphenyl-2,2,2-trichloroethane (*p,p*-DDT).

The strategy to develop specific antisera against pollutants depends from the nature of pollutants themselves: *p,p*-DDT requests highly specific antibodies, capable to well discriminate between several position isomers of aromatic chlorine and many degradation products of trichloromethyl moiety.

The structural properties of several derivatives of *p,p*-DDT, characterized by carboxylic chain moieties in positions 1 or 2 on the molecule were examined, employing a specific computer software (HYPERCHEM 4.0): tridimensional structure and electronic properties of minimum energy conformation were evaluated to determine the optimum hapten derivative, capable to retain the right conformation, structure and shape of *p,p*-DDT. Two derivatives, 2,2-(4,4'-dichlorodiphenyl)-ethanol hemisuccinate (DDT-HS), and 4,4'-dichlorodibenzophenone-carboxymethyloxime (DDT-CMO), were evaluated to obtain respectively an immunogen and an heterologous enzymatic tracer.

These derivatives were synthesized, characterized and conjugated with bovine serum albumin to obtain immunogens, and with horseradish peroxidase to obtain tracers, and an immunization program was set out to raise three polyclonal antisera in rabbits. Polyclonal antisera obtained were characterized by an immunochemical point of view, determining the optimal working dilution (titre), the apparent affinity constant of the antibodies for the hapten immobilized on the solid phase and for the enzymatic tracers, and the cross-reactivity between *p,p*-DDT and several possible interferents (specificity).

The antisera show good titre, affinity and specificity, and appear suitable to develop a quantitative enzyme - immunoassay for *p,p*-DDT.

INQUINAMENTO ATMOSFERICO: INDAGINE SUL RILASCIO NELL'ARIA DI ELEMENTI IN TRACCIA.

M. Gallorini, A. Profumo*, M: Speciali

CNR Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione- Università di Pavia. V.le Taramelli,12- 27100 Pavia. Tel. 0382 526252 Fax 0382 423578.

*Dipartimento di Chimica Generale, Università di Pavia. V.le Taramelli,12- 27100 Pavia-Tel. 0382 507581 Fax 0382 528544

Metalli in traccia rilasciati nell'atmosfera da sorgenti inquinanti possono costituire un grave rischio per la salute pubblica in funzione della loro concentrazione, del loro stato di ossidazione, della forma chimica e delle possibili loro interazioni con l'ambiente ed il biosistema. Si rende pertanto necessario un continuo controllo delle concentrazioni, che permetta di ottenere informazioni in tempo reale sui valori soglia, sulle sorgenti di inquinamento, sugli effetti derivanti da processi industriali ed insediamenti urbani, sui meccanismi di trasporto e ricaduta, etc.

In questo lavoro sono presentati i risultati provenienti da una serie di indagini effettuate sul rilascio di metalli in traccia in atmosfera, condotto in questi ultimi anni. In particolare sono stati valutate: i) le emissioni provenienti da diversi inceneritori di rifiuti solidi urbani, ii) la caratterizzazione delle deposizioni di particolato atmosferico in aree urbane ed industriali, iii) una serie preliminare di risultati ottenuti da campionamenti di aria della città di Milano effettuati nello scorso 1993, durante la campagna di monitoraggio relativa al progetto strategico CNR "Aree Metropolitane ed Ambiente".

Nel caso di incenerimento di rifiuti urbani, si sono controllati due impianti di combustione con diverso sistema di depurazione delle ceneri volatili (a umido e a secco) allo scopo di confrontare il rilascio di metalli in traccia associato alle particelle sospese ed ai composti allo stato di vapore emessi dalle ciminiere.

Per quanto riguarda le analisi effettuate sulle deposizioni di particolato atmosferico, oltre alla determinazione di metalli ritenuti potenzialmente tossici, si sono presi in esame anche elementi quali Sc, Eu, Cs, non derivanti da attività antropiche e distribuiti omogeneamente sulla crosta terrestre, allo

scopo di valutare i relativi fattori di arricchimento e le eventuali variazioni stagionali.

Per la città di Milano si riportano le concentrazioni nell'aria di quindici elementi ed i loro profili di distribuzione giornalieri (campionamenti effettuati nel mese di febbraio), al fine di valutare i rilasci provenienti dal traffico autoveicolare e dai processi di combustione legati al riscaldamento domestico.

Le determinazioni sono state effettuate mediante AAN e ETAAS, dipendentemente dagli elementi e dalle loro concentrazioni.

ESTRAZIONE DI PCB MEDIANTE SFE DA MATRICI DI SUOLO. STUDI PRELIMINARI

Luciano Morselli¹, Giuseppe Quattroni², Giuseppe Varallo²,
Marco Sabbioni¹, Sergio Zappoli¹

(¹): Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali-Università di Bologna,
Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, 6443668

(²): ENEL-CRR-Centro Ricerca Valorizzazione e Trattamento Residui-Brindisi

Nella ricerca dei PCB in matrici ambientali ricoprono particolare importanza alcuni aspetti specifici:

- lo studio di matrici a bassa contaminazione ^(1,2);
- l'analisi dei singoli congeneri ed in particolare quelli ad elevata attività mutagena⁽³⁾;
- la riduzione e semplificazione delle procedure di trattamento ed analisi;
- il recovery completo.

La realtà è ancora lontana dall'obiettivo di una procedura semplice, breve e affidabile in ogni passaggio che essa richiede. Lo studio che qui viene riportato, presenta i primi risultati relativi al confronto tra estrazione in fase supercritica (SFE)⁽⁴⁾ ed estrazione in Soxhlet, condotte su matrici di suolo arricchite con miscele standard di PCB a diverso grado di clorurazione e mutagenicità.

E' stata messo a punto una procedura per ottenere campioni di suolo arricchiti in modo omogeneo con miscele di PCB a concentrazioni comprese fra 0.1 e 1.0 ppm. Sono state inoltre determinate le principali caratteristiche chimico-fisiche dei suoli impiegati (granulometria, TOC, ecc.).

I campioni preparati sono stati sottoposti ai seguenti trattamenti:

a) estrazione in Soxhlet: 10 g di campione sono stati estratti con miscela di acetone/esano 1:1 per 12-16 ore (150-180 cicli). Gli estratti in Soxhlet sono stati sottoposti a trattamento con acqua ultrapura a pH ca. 10 e purificati su colonnine di silice ^(1,2); b) estrazione SFE: 5 g di campione sono stati estratti

con CO₂ in condizioni supercritiche a 250 atm, 90°C, con un flusso di 2.5-2.7 ml/min e per un periodo di 30 min (15 min. di fase statica + 15 min. di fase dinamica).

L'analisi finale è stata effettuata mediante HRGC-ECD: gli estratti sono stati analizzati con colonna tipo SE-54 (5% fenil, 95% metil-silicone) e con la seguente programmata di temperatura: T_{in}=80°C; 15°C/min fino a T₂=180°C; 6°C/min fino a T₃=270°C; 5.5°C/min fino a T₄ per 13 minuti.

Mentre l'estrazione in Soxhlet risulta consolidata nella procedura e nei risultati, l'uso della SFE si sta perfezionando in questi ultimi anni. Se da una parte, infatti, i tempi di estrazione risultano già molto ridotti, dall'altra è ancora necessario uno studio approfondito delle variabili che maggiormente incidono sull'efficienza di estrazione, che nel nostro caso sono risultate la densità e il flusso. Quest'ultimo, in particolare, sembra essere il parametro più importante e nel contempo meno riproducibile con conseguenti difficoltà nella messa a punto delle migliori condizioni operative e con inevitabili scarse riproducibilità dei risultati di recovery finale. Nella fig. 1 e 2 vengono mostrati rispettivamente i recovery ottenuti per estrazione SFE e per estrazione Soxhlet.

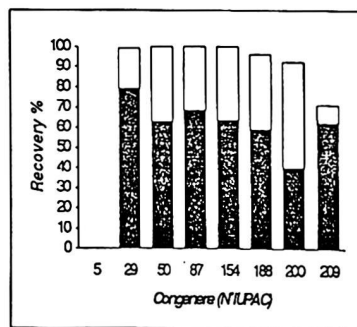


Figura 1: Risultati ottenuti con estrazione SFE

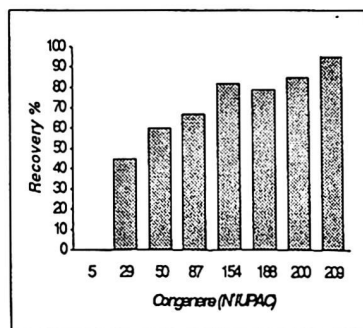


Figura 2: Risultati ottenuti con estrazione Sox.

- 1) L.MORSELLI, S.ZAPPOLI, A.DONATI, *Annali di Chimica* **79**, 677, (1989);
- 2) L.MORSELLI, S.ZAPPOLI, A.DONATI, *Annali di Chimica* **81**, 503, (1989);
- 3) P.D.CAPEL, R.A.RAPAPORT, S.J.EISENREICH, B.B.LOONEY, *Chemosphere* **14**, 439, (1986);
- 4) M.K.BICKING, T.GHAYES, J.C.KILEY, *J. Chromatog. Sci.* **31**, 170, (1993).

DISPOSABLE RUTHENIZED SCREEN PRINTED BIOSENSORS FOR PESTICIDES DETERMINATION

A. Cagnini, I. Palchetti and M. Mascini

Dipartimento di Sanità Pubblica, Epidemiologia e Chimica Analitica Ambientale Università di Firenze Via G. Capponi, 9 50121 Firenze
Tel 055-2757265 Fax 055-2476972

Introduction

Screen printed technique is a suitable method for mass production of disposable electrodes (1). A number of inks has been proposed for the working surface. Carbon based ink is the most suitable material for low temperature (100 °C) fabrication of screen printing devices but it is not satisfactory for the determination of hydrogen peroxide and then it is difficult to couple this sensor with oxidase enzyme. The possibility of modifying carbon ink with catalytic centres was investigated (2) and disposable platinized and ruthenized carbon electrodes have been prepared. We applied such device to obtain pesticides biosensors using a bienzymatic system (acetylcholinesterase-choline oxidase).

Printing of the electrodes

On a polyester flexible film, three layer of different inks were printed using a Model 245 screen printer (DEK). The first was a silver conductive track to ensure electrical contact between the external circuit and the working electrode surface; the second was the modified platinized or ruthenized carbon layer. The ink was obtained mixing the carbon ink with a platinized or ruthenized carbon obtaining a 0.5 % metal concentration. The last layer was an insulating layer with openings which ensure at one end of the screen printed electrode electrical contact and on the other end a suitable carbon surface. After every printing step, the polyester film was heated at 110°C.

The electrode was tested with hydrogen peroxide in a three electrode system and with an applied potential of + 700 mV vs SCE (Pt was used as counter electrode). We optimised the pH and chose 0.1 M phosphate buffer pH 7.0 with 0.1 M KCl as the best buffer. Ruthenized electrodes showed the best performance. A detection limit of 3 µM of hydrogen peroxide was found.

Pesticides biosensor and testing procedure

The choline biosensor has been used as pesticides detector. The device is based on the inhibition effect of pesticides (carbamates and organophosphorates) on the enzyme acetylcholinesterase in solution (3,4). The presence of pesticides decrease the activity of the enzyme and the rate of choline formation from acetylcholine. Choline oxidase is immobilised with a one-step adsorption procedure on the ruthenized surface of the screen printed electrode.

The sample containing pesticides (carbofuran) is mixed with a fixed amount of acetylcholinesterase in borate buffer. After 30 minutes acetylcholine is added (1mM) and current is monitored. The inhibition signal (as a percentage of the current recorded in a blank experiment) is compared with a calibration curve. Buffer composition, pH, incubation time and acetylcholine concentration has been optimised. A detection limit of 0.3 ppb of carbofuran was obtained. The inhibition value (that can be reported as Total Anticholinesterase Activity (TAA) and expressed as ppb of Paraoxon) can be considered a general index of the level of pollution of a water body.

The reported procedure is easier and faster respect to standard methods for pesticides determination (HPLC, GC) and it is suitable for *in field* measurements.

References

- (1) CRASTON D.K.et al. *Talanta* **38**,17 (1991)
- (2) CARDOSI M.F., BIRCH S.W. *Anal.Chim.Acta* **276**, 69 (1993)
- (3) MARTY J-L., SODE K., KARUBE I. *Electroanalysis* **4**, 249 (1992)
- (4) BERNABEI M., CHIAVARINI S., CREMISINI C., PALLESCHI G. *Bios.and Bioel.* **8**, 265 (1993)

TECNICHE TERMOANALITICHE APPLICATE ALLO STUDIO DI PARTICOLATO URBANO AERODISPERSO.

A. Bacaloni¹, S. Materazzi² e M.A. Lupini

¹Istituto di Medicina Legale Università "La Sapienza" Roma

²Dipartimento di Chimica Università "La Sapienza" Roma

La termoanalisi ha trovato larga applicazione in problemi analitici disparati, mostrando quindi una notevole versatilità (1). Appare quindi interessante ed attuale poter applicare questa tecnica analitica ad un problema di difficile soluzione nell'igiene industriale in particolare, e più in generale nell'igiene del lavoro e degli ambienti confinati, quale la determinazione del particolato aerodisperso. Infatti non è infrequente il riscontro di situazioni ambientali nelle quali il rischio non è riferibile ad uno specifico agente chimico, ma gli effetti tossici o i disturbi lamentati sono attribuiti ad una miscela di microinquinanti a basse concentrazioni in grado di esaltare per sinergismo le proprietà negative di ciascuno di essi. Basti considerare, ad esempio, il problema della "sick building syndrome" (sindrome dell'edificio malato) tipica del lavoro di ufficio, nella definizione della quale si fa riferimento ad una azione combinata di inquinanti chimici (variamente aerodispersi) ed agenti fisici. È importante perciò "caratterizzare" un aerosol, escludendo il complesso e dibattuto problema dell'individuazione di tutti i componenti presenti in ambienti confinati. Il nostro lavoro si basa sull'applicazione dell'analisi termica su campioni di particolato raccolti su membrana filtrante. In particolare, si è proceduto allo stripping termico delle polveri campionate su membrane scelte in base alla loro inerzia termica. Lo stripping termico è stato effettuato mediante TG-DTA, in modo da ottenere informazioni sia di tipo qualitativo che quantitativo, attraverso due vie: a) demolizione termica di sistemi che non volatilizzano e che danno origine a reazioni di termodecomposizione in grado di fornire segnali caratteristici della specie chimica specifica; b) caratterizzazione mediante FTIR di componenti chimici che volatilizzano senza decomposizione o di composti di decomposizione derivanti da trattamenti termici; attraverso questo

tipo di screening si puo' risalire alla struttura molecolare di partenza. Tale tipo di indagine viene effettuato accoppiando mediante una transfer-line una termobilancia ad uno spettrofotometro FTIR.

Dalle ricerche preliminari (2) si e' potuto scegliere membrane filtranti in fibra di vetro dimostratesi particolarmente adatte per termoresistenza e riproducibilita' del campione bianco. Le determinazioni effettuate hanno mostrato differenze significative tra i campioni raccolti nel periodo invernale ed estivo; questo e' in linea con quanto noto in letteratura e gia' accertato con ricerche approfondite e specifiche. Le differenze riscontrate sono realisticamente attribuibili al diverso peso stagionale delle fonti inquinanti e caratterizzabili attraverso la termogravimetria e la calorimetria differenziale di scansione; l'unico studio precedente in materia (3) giungeva a risultati solo parziali non possedendo la sensibilita' analitica per determinare il particolato effettivamente aerodisperso. Le applicazioni in campo ambientale potranno essere molteplici: ad esempio e' previsto l'impiego della metodica nell'accertamento del rischio professionale di esposizione a polveri, dove la tecnica descritta puo' essere vantaggiosamente utilizzata per evidenziare velocemente e sicuramente la frazione di particolato dotata di proprieta' tossiche rispetto alla polvere cosiddetta inerte.

Bibliografia

1. BLAZEK A., Thermal Analysis, London, Van Nostrand Reihold ed. (1973)
2. BACALONI A., MATERAZZI S. e LUPINI M.A. Atti del 12° Congresso Naz. AIDII Giulianova 17-19 giugno 1993
3. EINAX J., LUDWIG W., Thermische Analyse von Staubniederschlagen, Staub Reinhaltung der Luft, 51,309-311,1991

PROCEDURE PER LA DISTRUZIONE DI SOSTANZE ORGANICHE INTERFERENTI LA DETERMINAZIONE DI METALLI IN TRACCE IN ACQUE NATURALI.

Bocci Fabio, Festa Crescenzo e Papoff Paolo

Dipartimento di Chimica e Chimica ind.le - Via Risorgimento, 35 - 56126 Pisa
Tel. 050 918254. Fax 050 918260

La determinazione in acque naturali di metalli in tracce , richiede normalmente un opportuno pretrattamento del campione al fine di eliminare le sostanze organiche presenti che possono interferire nella misura strumentale.

Per tal modo e` possibile: - determinare il contenuto totale del metallo, laddove si e` nell' impossibilita` di poter individuare e misurare le singole specie contenenti il metallo stesso; - utilizzare al meglio la strumentazione prescelta (per es. voltammetria in stripping anodico).

In questa comunicazione vengono descritte: - le condizioni ottimali procedurali in termini di riproducibilita`, efficienza di distruzione delle sostanze organiche e non inquinamento del campione; - le sorgenti U.V., alcune di nostra progettazione altre disponibili sul mercato, utilizzate per la fotolisi dei composti organici.

In particolare quella fornita dalla ditta F.K.V. permette di creare mediante microonde sorgenti di radiazione U.V. locali all'intorno di ciascun campione (volume massimo per campione 50 mL circa e per un massimo di sei campioni).

Al fine di verificare l' efficienza di fotolisi sono state utilizzate diverse sostanze organiche, quali benzene, triton x-100 e acido umico, e inorganiche, quali i nitrati.

Sonde di temperatura e di pressione venivano utilizzate di volta in volta per impedire il surriscaldamento ed inquinamento del campione.

A seconda dei cicli operativi impiegati, i tempi di radiazione U.V. totali venivano registrati in un accumulatore da noi appositamente inserito nel dispositivo a microonde.

Lavoro eseguito con il contributo dell' ENEL (Pisa) e del " Progetto Sistema Lagunare Veneziano ".

DETERMINAZIONE ACCURATA DI Se(IV) E Se(VI) A LIVELLO DI 0.1nM INACQUE NATURALI.

Bocci Fabio, Termine Marco e Papoff Paolo

Dipartimento di Chimica e Chimica ind.le - Via Risorgimento, 35 - 56126 Pisa
Tel. 050 918254. Fax 050 918260

Il Se(IV) e' un' elemento essenziale alla vita sotto determinati livelli di concentrazione e tossico oltre una certa soglia. L' intervallo tra concentrazione minima tossica e concentrazione massima accettabile e' piuttosto stretto.

Nelle acque naturali il Se e' presente soprattutto come Se(IV) e Se(VI) (biologicamente inattivo) ed in piccola parte come Se organico. In acque oceaniche superficiali la concentrazione alla superficie del Se(IV) e' dell' ordine di 0.05 nM/L, mentre quella del Se(VI) e' dell' ordine di 0.5 nM/L.

Era interessante pertanto verificare se in ambiente lagunare collegato ad un mare chiuso come l' Adriatico il livello di Se(IV) e Se(VI) erano significativamente diversi da quelli in mare aperto a causa dell' interazione con il sedimento-particolato e/o a causa di sorgenti di inquinamento.

Per poter realizzare questo scopo e' stata messa a punto una procedura per l' eliminazione delle sostanze organiche interferenti la misura strumentale senza modificare il rapporto originale di concentrazione Se(IV)/Se(VI).

Questa procedura utilizza un forno a microonde (Milestone MLS-1200 MEGA) per la generazione locale di radiazioni U.V. allo scopo di:

a) distruggere le sostanze organiche interferenti in ambiente acido e determinare il Se(IV) e l' eventuale selenio organico; b) ridurre quantitativamente il Se(VI) a Se(IV) in ambiente alcalino per la successiva determinazione del Se totale con un metodo elettrochimico gia' descritto in letteratura e da noi migliorato nell' elaborazione del segnale.

Lavoro eseguito con il contributo dell' ENEL (Pisa) e del " Progetto Sistema Lagunare Veneziano ".

CARATTERIZZAZIONE DI UN SISTEMA LAGUNARE.

Bocci Fabio, Onor Massimo e Papoff Paolo

Dipartimento di Chimica e Chimica ind.le - Via Risorgimento, 35 - 56126 Pisa
Tel. 050 918254. Fax 050 918260

La caratterizzazione di un ecosistema circoscritto, quale e` la laguna di Venezia, in termini di effetti naturali e di quelli dovuti alle attivita` umane, richiede una serie di monitoraggi effettuati in tempi diversi ed in punti (stazioni di prelievo) opportunamente scelti.

In questa comunicazione vengono riportati per tre campagne effettuate in acque lagunari veneziane nell' arco di due anni, le concentrazioni di alcuni metalli pesanti (Cd, Pb e Cu), di V e Se, nonche` di alcuni componenti maggiori quali Li, Na, K, Ca e Mg.

Lavoro eseguito con il contributo del " Progetto Sistema Lagunare Veneziano ".

Differentiation of Sardinian granites by Principal Component Analysis

Gianvito Sferlazzo* and Sergio Zappoli^o

*Dipartimento di Chimica, via Vienna 2, I-07100 Sassari, Italy

^oDipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna, Italy

Granite resources in Sardinia are really considerable since its production represented about the 2.5% of the total stone material excavated all over the word in 1990 (1). In fact Sardinia and Corsica represent, with more or less continuous bassets, what is still emerging of a herciynian pluton. Considering only what is emerging from sea level one can estimate the granite mass large enough to assure the extraction for the centuries to come (2).

The types of granite are variable in colour and technological characteristics and can be classified in three main classes: pink granite, ghiandone granite, and pearl-grey granite (3). These granites take different names depending on the quarry from where they are extracted and on the colour nuance.

In lack of a national normative the attribution of a commercial name to a granite is made by quarry owners in a very subjective and fanciful way. Therefore it may happen that similar commercial types belong to different petrographic classes.

The aim of our work was to find out homogeneous groups of Sardinia granites through a multivariate approach, considering some physical, technological, and mineralogical characteristics of 55 granites samples (2) coming from nine different Sardinian zones.

To reduce the effect of missing data and also to avoid non homogeneity of data, 42 samples were selected, each described by eight variables (percent of quartz, percent of feldspar, feldspar/quartz ratio, mean f, s, real specific weight, volume specific weight, degree of compactness). After having performed autoscaling a preliminary PCA put in evidence the dissimilarity of six objects (4).

PCA performed on the remaining 36 objects gave three significant eigenvectors, identified with Double Cross Validation. A space representation of these eigenvectors, made it possible to identify three groups containing 26, 7 and 3 objects respectively.

The results of PCA show that three parameters are sufficient to significantly characterise these groups, real specific weight, degree of compactness, and feldspar/quartz ratio.

We can conclude that the proposed method gives a good "classification" of the granites and seems to be a useful preliminary approach to an objective characterisation of this material.

Extending the data set with respect to the variety of extracted granites and of their characterising parameters, should improve the ability of this models to classify the commercial product according to petrographic classes.

- 1) SEA: *World Stone Industry*. Società Editrice Apuana, 1991.
- 2) P. Montaldo: *I graniti della Sardegna. Studio morfotettonico e caratteristiche tecniche*. Soc. Editoriale Italiana, Cagliari, 1962.
- 3) G. Gherardini: *Granito, ora c'è la legge*. Sardegna Industriale 2/93.
- 4) M. Forina, R. Leardi, C. Armanino, S. Lanteri, P. Lanteri, P. Conti, S. Princi: *PARVUS. An extendable Package of Programs for Data Exploration, Classification and Correlation*, Elsevier, Amsterdam, 1988.

IMPIEGO E CONFRONTO DI DIFFERENTI METODOLOGIE ANALITICHE PER LA DETERMINAZIONE DEL MERCURIO IN SEDIMENTI MARINI E LACUSTRI.

***M. Galletti, *E. Ghiara, **M. Kuneshka**

*ENEA -C.R.E. Casaccia, Via Anguillarese 301, 00060 Roma

Tel. 06-30486430 / Fax 06-30486487

** Istituto Di Fisica Nucleare, Tirana, Albania

Il mercurio rientra in quella categoria di metalli considerati non biologicamente essenziali e la cui presenza nell'ambiente costituisce un grave rischio potenziale. Alla luce del fatto che può indurre disturbi cronici nell'uomo e in considerazione della possibilità di bioaccumulo attraverso le catene alimentari naturali, in questi ultimi anni si è prestata particolare attenzione alla ricerca e alla determinazione di questo elemento in diverse matrici ed in particolare nei sedimenti dove tende a concentrarsi. Successivamente il mercurio inorganico per azione di microrganismi, ampiamente diffusi nelle acque e nei suoli, subisce metilazione e in questa forma si accumula nei pesci.

Le concentrazioni medie di mercurio nell'ambiente sono difficili da determinare per la sua natura ubiquitaria e per le numerose fonti di contaminazione. Il mercurio viene infatti rilasciato in quantità notevoli nelle emanazioni vulcaniche, durante la combustione di combustibili fossili e in vari processi industriali quali quello di elettrolisi del cloruro di sodio per la produzione di soda, da industrie per la produzione di apparecchiature elettriche, vernici, pesticidi, etc..

Tolg et altri hanno stimato le emissioni antropiche di Hg intorno alle 15000 ton./anno. mentre quelle naturali ammontano a 40000 ton./anno.

Poichè le emissioni da impianti industriali sono localizzate in aree ristrette esse possono costituire causa di pericolo per la popolazione.

Conseguentemente, nell'ambito di uno studio interdisciplinare condotto sulla laguna di Orbetello, sono stati determinati i contenuti totali di mercurio in una carota di sedimento profonda 50 cm e sezionata ogni 2 cm al fine di valutare sia l'eventuale apporto antropico, sia il background naturale dell'elemento in questione nell'area oggetto di studio.

In alcuni campioni è stato determinato il contenuto di metil mercurio, essendo questo composto 100 volte più tossico del mercurio inorganico (Friberg and Vostal, 1972).

Allo scopo di valutare l'affidabilità delle metodologie impiegate e dei risultati ottenuti, sono stati analizzati insieme ai campioni dei materiali certificati.

In questo lavoro, oltre ai valori riscontrati, viene discusso in dettaglio il confronto tra due metodi analitici:

- la tecnica dei vapori freddi di mercurio: il mercurio presente come Hg (II) nella soluzione di attacco, viene ridotto chimicamente allo stato atomico mediante NaBH_4 e trasportato da un carrier (Argon) dalla cella di reazione a quella di misura. Questa è riscaldata a 100°C ed è posta nel cammino ottico di uno spettrofotometro di assorbimento atomico. Il mercurio viene determinato alla lunghezza d'onda di 253.7 nm ed il limite di rivelabilità con questa tecnica è di 2 ppb in 500 μl di campione.

- estrazione e preconcentrazione del mercurio come ditizonato in cloroformio ad un $\text{pH} < 2$ e successiva riestrazione in una soluzione di dicromato e oro acida per acido nitrico. In quest'ultima viene determinato il Hg mediante GFAAS che consente di raggiungere limiti di rivelabilità di 20-25 ppb.

Sono stati altresì investigati:

- 1) diversi tipi di attacco del campione mediante microonde in bombe chiuse di teflon;

- 2) Le migliori condizioni dell'intera procedura analitica al fine di ottenere risultati accurati e riproducibili.

Le due tecniche utilizzate hanno fornito entrambe risultati soddisfacenti per cui possono essere usate indifferentemente nella determinazione del Hg in sedimenti marini e lacustri. In particolare la seconda metodologia descritta può risultare particolarmente utile qualora non si disponga di un sistema FIA-MHS (Flow Injection Analysis - Mercury/Hydride System).

IMPIEGO DELLA MICRO-ESTRAZIONE IN FASE SOLIDA PER L'INDIVIDUAZIONE DI INQUINANTI ORGANICI VOLATILI IN MATRICI AMBIENTALI.

Maggi L.

Dipartimento di Chimica Generale dell' Università di Pavia
Viale Taramelli, 12 - 27100 PAVIA

Magnani R., Mariani G., Toloni M.

Lab-Analysis s.r.l.- 27041 - Casanova Lonati (PV)

L'utilizzo di fibre in silice fusa aventi all'esterno fasi chimiche più o meno legate per la microestrazione in fase solida è stato proposto da Pawliszyn nel 1990⁽¹⁾. Successivamente sono stati pubblicati altri lavori dello stesso autore in cui venivano proposte diverse applicazioni della tecnica per la determinazione quantitativa di inquinanti organici quali ad esempio i solventi clorurati o aromatici in sostituzione di altre tecniche quali lo spazio di testa e il "purge and trap". La microestrazione mostra delle potenzialità di elevato interesse analitico quali: - la selettività di assorbimento degli analiti, - l'automazione delle analisi, - la riduzione dei tempi di preparazione dei campioni, - la versatilità di impiego. Va tuttavia precisato che questa tecnica è molto più delicata rispetto alle altre due prima citate. Nel nostro lavoro la potenzialità della microestrazione è stata sviluppata soprattutto per l'analisi qualitativa di composti organici volatili presenti in basse concentrazioni in matrici ambientali. La tecnica è stata abbinata alla gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. In questi casi la tecnica dello spazio di testa non è sufficientemente sensibile, mentre il "purge and trap" è difficilmente applicabile in campo e può avere problemi di bianco. Per contro la microestrazione in fase solida con fibre di silice fusa può essere applicata facilmente in campo in quanto non necessita di nessuna strumentazione e la preconcentrazione degli inquinanti sulla fibra può essere variata cambiando semplicemente il tempo di esposizione. Dopo l'esposizione le fibre sono portate in laboratorio e analizzate mediante GC-MS. Questa procedura è stata utilizzata per l'individuazione di composti organici presenti in un terreno inquinato e nell'aria ambiente nelle immediate vicinanze di due insediamenti produttivi. In futuro si prevede di applicare la tecnica per l'individuazione dei composti presenti nell'aria ambiente in vicinanza di discariche o impianti di depurazione impiegando fasi stazionarie a differente polarità.

1) C.L. Arthur and Pawliszyn Anal. Chem. 64 (1990) 2145.

I TEST DI CESSIONE SUI FANGHI CERAMICI: UNO STUDIO CINETICO

F. Corradini, G.C. Franchini, C. Preti, P. Zannini
Università di Modena, Dipartimento di Chimica, via G. Campi 183,
41100 Modena - tel. 059 378111

I fanghi ceramici, prodotti durante le operazioni di depurazione delle acque reflue dell'industria ceramica, sono considerati rifiuti tossico nocivi, costituiti da una base silico-alluminosa contenente quantità variabili di metalli pesanti, alcalini ed alcalino terrosi. La pericolosità di questi rifiuti dipende dalla loro scarsa resistenza alla lisciviazione da parte di soluzioni acquose, anche se debolmente acide, come le acque meteoriche.

Per valutare l'impatto ambientale di questi rifiuti, si eseguono test di cessione con diversi agenti liscivianti.

Tra gli scopi delle nostre ricerche, si propone di chiarire le modalità di cessione delle varie specie chimiche, studiando le cinetiche di dissoluzione e la loro dipendenza dall'acidità della soluzione liscivante. I test di cessione sono stati eseguiti utilizzando soluzioni a varie concentrazioni di due acidi: HAc ed HCl. Le prove sono state condotte su

un fango ceramico medio prelevato alla piattaforma smaltimento rifiuti tossico nocivi dell'A.M.I.U. di Modena, la cui composizione è riportata in Tabella 1.

Nelle Figure 1 e 2 è rappresentato il trend dei dati sperimentali e delle curve di fit per le concentrazioni delle specie Ca e Pb, relativo ai test di cessione con HAc $7.5 \times 10^{-3} N$. Andamenti analoghi a quello

Tabella 1

Analiti determinati	(%)	Ossidi	(%)
H ₂ O	0.47		
B	0.78	B ₂ O ₃	2.51
Pb	6.84	PbO	7.37
Fe	1.26	Fe ₂ O ₃	1.80
Mn	0.11	MnO	0.14
Zn	2.30	ZnO	2.86
Na	2.65	Na ₂ O	3.57
K	1.14	K ₂ O	1.37
Mg	0.55	MgO	0.91
Ca	5.20	CaO	7.29
Al	4.61	Al ₂ O ₃	8.71
SiO ₂	46.90		
*CO ₃ ²⁻	2.03		

*espressa come CO₂

rappresentato in Figura 1 sono stati ottenuti per pH, Na, K, Ca, Mg, Si, B, Mn, mentre Pb e Zn seguono il trend di Figura 2.

Il processo di lisciviazione in un sistema eterogeneo può essere descritto in termini di un modello step-by-step: 1) attraversamento dello strato laminare di imbibizione da parte dei reagenti verso il granulo; 2) reazione chimica sulla superficie del solido; 3) attraversamento dello strato laminare di imbibizione da parte dei prodotti della reazione 2 verso il bulk della soluzione.

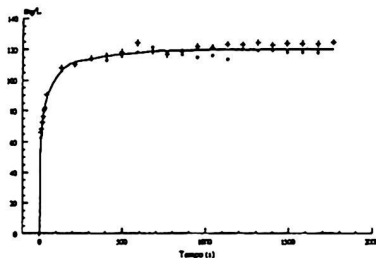


Figura 1: Trend dei dati sperimentali e curva di fit per la specie Ca nel test di cessione con HAC $7.5 \times 10^{-3} N$

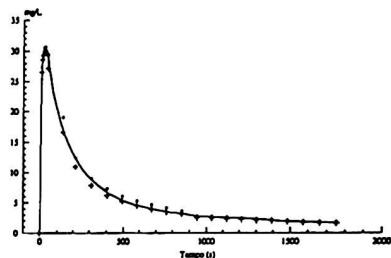


Figura 2: Trend dei dati sperimentali e curva di fit per la specie Pb nel test di cessione con HAC $7.5 \times 10^{-3} N$

In ogni caso la costante cinetica del processo è una funzione dipendente dall'estensione superficiale del substrato.

Gli ordini di reazione calcolati rispetto al tempo sono maggiori di quello calcolato rispetto alla concentrazione, e questo effetto diventa via via più significativo per soluzioni a minor concentrazione di acido. Questo fatto potrebbe essere correlato alla possibile formazione di acido silicico polimero sulla superficie dei granuli di fango ceramico.

Gli andamenti sperimentali riscontrati nei test di cessione per le specie Pb e Zn (Figura 2) evidenziano che la concentrazione in soluzione di questi metalli diminuisce con l'aumento del tempo di lisciviazione.

BIOACCUMULO SU LICHENI E DEGRADAZIONE DI INQUINANTI

L. Campanella, F. Cervone, P. Ercole, R. Grossi, A. Bartolì

Dipartimento di Chimica e Dipartimento di Biologia Vegetale dell'Università
degli Studi di Roma "La Sapienza" e III Unv. tà Roma

La capacità della natura di sopperire, entro certi limiti, all'incuria dell'uomo ed alle conseguenze che derivano da attività economiche e industriali, suggerisce come possibile l'impiego di sistemi biologici per monitorare l'ambiente. L'azione di biomonitoraggio, basato sul principio del bioaccumulo, si esplica attraverso meccanismi quali l'adsorbimento fisico, l'assorbimento chimico nonché la metabolizzazione e degradazione degli agenti inquinanti.

Sono numerose le applicazioni dei licheni ai fini del biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico, in virtù della capacità di tali sistemi biologici di fornire ottime indicazioni sulla qualità dell'ambiente. Con il presente lavoro si propone, l'utilizzazione dei licheni per il biomonitoraggio dei metalli pesanti e di componenti fenoliche presenti nelle acque e nei reflui industriali di varia natura. Sono state considerate due fonti di inquinamento in particolare: il piombo ed il 2 clorofenolo. La nostra indagine si è rivolta innanzitutto allo studio del bioaccumulo e/o biodegradazione con licheni vivi e morti, interi o triturati, liberi o immobilizzati nei confronti di tali agenti inquinanti. Al fine di interpretare le capacità di adsorbimento e degradazione da parte dei licheni e di cercare di definirne i relativi meccanismi, sono state eseguite prove in batch ed in colonna di adsorbimento e di desorbimento, studi microcalorimetrici, studi di foto e biodegradazione. Parallelamente sono state eseguite prove analoghe utilizzando, al posto del campione lichenico, semplice carta da filtro agente da deposimetro, onde evidenziare le differenze o le eventuali analogie nelle interazioni con gli agenti inquinanti presi in considerazione.

Dal confronto diretto dei risultati ottenuti si possono formulare interessanti ipotesi relative al probabile meccanismo di bioaccumulo e/o biodegradazione ed in particolare, nel caso della biodegradazione, gettare le basi per nuove prospettive di indagine sperimentale.

Per quanto riguarda il Pb, i nostri dati sperimentali indicano che il metallo viene accumulato dai licheni mediante un semplice meccanismo di adsorbimento, probabilmente a carico dei numerosi composti organici, specie di tipo acido, contenuti nei licheni. I risultati delle prove microcalorimetriche, realizzate nel presente lavoro, insieme a quelli delle isoterme di adsorbimento relative al campione lichenico e ad un deposimetro di riferimento sembrano avvalorare la tesi di un'interazione di tipo chimico tra inquinante inorganico e lichene. Si è passati quindi all'uso di licheni immobilizzati su matrici insolubili, in quanto una facile separazione dei licheni dagli effluenti, un alto carico di biomassa, un minimo ingombro ed una migliore capacità di riutilizzo sono di fondamentale importanza, ai fini di una potenziale applicazione industriale delle biomasse licheniche. Si è rivelato utile per valutare la possibilità di utilizzare questi sistemi biologici sotto forma di letti (filtri biologici). I risultati delle prove, da questo punto di vista, sono assai positivi: infatti, operando in sistemi immobilizzati, si sono ottenute rimozioni di entità anche superiore a quelle ottenute con sistemi liberi. Per quanto riguarda i $2\text{Cl}\Phi$ le nostre prove hanno evidenziato l'esistenza di un meccanismo di degradazione a carico del corredo enzimatico del sistema biologico considerato. Tale meccanismo è probabilmente collegato a vie metaboliche secondarie del lichene con cui abbiamo lavorato e che portano alla formazione di acido usnico come principale prodotto.

I FUNGHI QUALI SISTEMI BIOACCUMULATORI DI INQUINANTI

L.Campanella*, E.Cardarelli*, M.Cordatore**, L.Patrolecco*

* Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", P.le A.Moro,5 00185 ROMA, Tel. 06/49913742, Fax 06/490631.

** Ufficio di Sicurezza e Prevenzione, C.N.R., Montelibretti, ROMA.

L'utilizzazione di materiali di scarto per il disinquinamento e incominciato a diventare un argomento importante in tempi recenti. In particolare l'impiego di funghi saprofiti come bioaccumulatori risulta molto interessante per quello che riguarda lo smaltimento di rifiuti urbani e di sottoprodotti agricoli industriali ed il loro eventuale recupero.

Lo scopo del presente lavoro è quello di proporre, in primo luogo, l'utilizzazione di miceli di alcuni funghi superiori eduli per la rimozione di metalli pesanti dalle acque. Tale aspetto della ricerca è particolarmente interessante ed attuale sia per il grave impatto di tali elementi sull'ecosistema considerato, sia perchè i loro costi generalmente molto elevati suggeriscono l'applicazione di metodologie in grado di garantirne il recupero. Si è quindi cercato di mettere a punto una tecnica in grado di offrire contemporaneamente caratteristiche di elevata efficienza e di semplicità operativa accoppiate ad un costo contenuto. In secondo luogo è stata valutata la possibilità di utilizzare i miceli presi in esame per la rimozione della componente fenolica, di cui le acque di vegetazione ed i reflui industriali di varia natura sono particolarmente ricchi.

La nostra indagine si è rivolta innanzitutto allo studio dell'attività di bioaccumulo e/o biodegradazione con miceli vivi tal quali nei confronti delle succitate sostanze inquinanti. Si è passati quindi all'uso degli stessi miceli liofilizzati ed immobilizzati su matrici insolubili essendo di fondamentale importanza, ai fini di una potenziale applicazione industriale delle biomasse fungine, una facile separazione dei miceli dagli effluenti, un alto carico di biomassa, un minimo ingombro ed una migliore capacità di riutilizzo, benefici questi di cui gode maggiormente un sistema immobilizzato rispetto ad uno libero. Inoltre dal confronto diretto dei risultati ottenuti utilizzando entrambi i sistemi, si possono fare interessanti ipotesi relative al probabile meccanismo di bioaccumulo e/o biodegradazione.

I miceli da noi presi in considerazione sono dei Basidiomiceti di *Pleurotus ostreatus*, *Lentinula edodes*, e *Auricularia auricula*.

Sono state condotte prove in batch sia con miceli vivi sia con miceli liofilizzati ed immobilizzati su PVA con soluzioni di rame e piombo da 10 mg/L e con soluzione di 2-clorofenolo 10^{-4} M. La rimozione dei metalli con miceli vivi risulta pari al 50-60 % per il rame ed al 70-80 % per il piombo, con i miceli liofilizzati ed immobilizzati si arriva ad una rimozione del 60-70 % per il rame ed 80-90 % per il piombo. In tutti i casi la rimozione avviene con una cinetica molto rapida (in meno di 15 minuti si arriva ad una situazione di equilibrio). Sui miceli liofilizzati ed immobilizzati sono state condotte prove di estrazione dei metalli adsorbiti con soluzioni a crescente potere estraente (H_2O , H_2O a pH 3, EDTA a pH 3.5, EDTA a pH 8). Si riesce a rimuovere completamente il metallo dalle membrane di PVA con la soluzione di EDTA a pH 3.5 il che ci ha consentito di calcolare una costante di complessazione apparente con i miceli pari a circa 10^{15} per il rame e 10^{16} per il piombo.

Meno efficiente appare il sistema per la rimozione del fenolo; infatti sia con i miceli vivi sia con quelli liofilizzati ed immobilizzati non si arriva che ad una rimozione del 20-25 % del fenolo presente in soluzione. La rimozione in questo caso avviene attraverso un processo di biodegradazione confermato dal fatto che prove di estrazione del fenolo adsorbito dai miceli hanno mostrato la completa assenza di tale composto. La cinetica di rimozione del fenolo, mentre rimane molto rapida nel caso delle prove con miceli vivi, diventa più lenta nel caso di quelli liofilizzati ed immobilizzati; evidentemente i processi di biodegradazione, catalizzati dagli enzimi, diventano più lenti per la parziale degradazione degli enzimi stessi durante il processo di liofilizzazione.

A REVERSIBLE GCB EXTRACTION CARTRIDGE FOR MONITORING PHENOLS IN WATER AT NG/L LEVEL

antonio di corcia and roberto samperi

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza" di Roma, Ple Aldo Moro 5, 00185 Roma. Tel.:(06) 49913752; Fax: 06 490631.

A method for determining the 11 USEPA phenols down to the part-per trillion levels in environmental waters is described. 2, 1.5, 0.5 L of respectively drinking, ground and river water samples are preconcentrated by passage at a flow rate of about 70 ml/min through a 1-g graphitized carbon black (GCB) reversible cartridge. After washing with 1.5 mL of methanol to eliminate water, the cartridge is reversed and then backflushed with an acidic $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ mixture for eluting phenols. After partial solvent removal, the sample is subjected to reversed-phase, high-performance liquid chromatography with UV detection by a conventional detector or a diode-array one. Recoveries of phenols added to 2 L of drinking water at levels between 0.05-4 $\mu\text{g/L}$ were higher than 90 %. With respect to an octadecyl (C-18) bonded silica cartridge, the GCB cartridge had a far better extraction efficiency for the higher water-soluble phenols. The extent at which the presence of fulvic acids in water affected the recovery of the phenols considered was investigated.

DISTRIBUTION AND ANNUAL FLUXES OF PAH IN DATED SEDIMENTS FROM PORTOVESME (SARDINIA)

S.Degetto, **G.Sbrignadello**, ICTIMA-CNR A.d. R. C.so Stati Uniti 4 35100 - Padova tel.049-8295944 fax 049-8702911

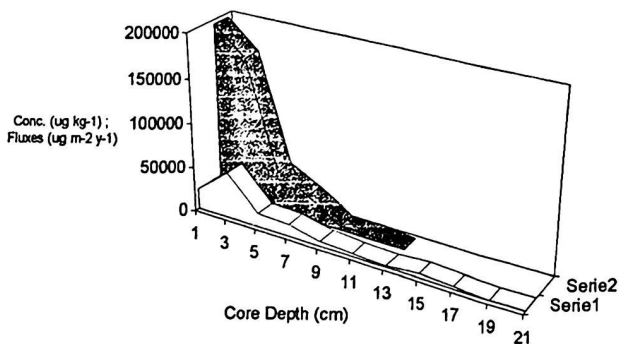
M.Schintu, Istituto di Igiene e Med.Preventiva Univ. di Cagliari.

A.Cianchi, **F.Valdarnini**, I.T.I.S."P.Levi" Mirano(VE).

The contamination of coastal marine areas by potentially carcinogenic compounds as Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) is of concern as such areas are often sources of seafoods. PAH emanate primarily from incomplete combustion of organic materials (mainly fossil fuels and fossil fuels products). Owing to their low aqueous solubility and hydrophobic character, PAH entering brackish and marine environment are readily adsorbed to particulate matter. Therefore, the major environmental impact is expected near the source and is generally localised in estuarine and coastal waters. Concentrations of 18 PAH in eleven section of a sediment core from Portovesme harbour, Sardinia, radiodated through excess Pb-210, have been determined by GC-MS, see figure.

In the present note the results obtained in the analysis and reconstruction of the fluxes of contaminants will be interpreted as a consequence of the industrial evolution of the region. This historical information suggests that environmental sedimentary PAH, at least at this location, results primarily from anthropogenic activities.

Total PAH conc.(serie 1) & Fluxes (serie 2)
Core from Portovesme Harbour



INDAGINE SULLA QUALITÀ DELLE ACQUE DEL FIUME RENO.

Fabrizio Ruggeri ^(*), Sergio Zappoli ^(*), Laura Minelli ^(**), Vittorio Rubini ^(**) e Giuseppe Raffaelli ^(**)

^(*)Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna

^(**)ACOSER, Servizio Ambiente, Via Val di Setta 164, 40037 Sasso Marconi, Bologna.

Fra il Marzo 1992 ed il Maggio 1993 sono state effettuate una serie di campagne di campionamento sul tratto montano del fiume Reno compreso fra le province di Pistoia (località Lagacci) e di Bologna (località Sasso Marconi). Il fiume Reno nasce in Toscana dalla confluenza di due rami, Reno di Pruneta e Reno di Campolungo, e dopo un percorso di 220 Km sfocia nel mare Adriatico. Il suo bacino imbrifero è di 4360 Km²; Il tratto montano del fiume Reno che scorre su di un territorio in cui la densità demografica è relativamente bassa e le attività agricole intensive ed industriali sono praticamente assenti, è stato ritenuto adatto ad uno studio teso a mettere in relazione l'andamento dei parametri chimici con la natura del substrato geo-pedologico del bacino stesso. La porzione investigata comprende un bacino di drenaggio di circa 1000 Km², per una lunghezza complessiva di circa 60 Km.

Sui campioni, prelevati con cadenza bimestrale in dieci stazioni di campionamento, sono stati determinati diversi parametri chimici, chimico-fisici, microbiologici, sostanze organiche, metalli pesanti e microinquinanti organici IPA. Questa ricerca ha fornito circa 2000 dati analitici che forniscono un quadro di insieme inedito non solo sulle condizioni ambientali del tratto di fiume studiato, ma anche sui processi geochimici che regolano la composizione chimica delle acque del fiume Reno.

L'applicazione di metodi statistici multivariati (analisi dei componenti principali) ha consentito di individuare utili correlazioni fra alcuni dei principali parametri posti sotto osservazione. Dallo studio di semplici diagrammi triangolari, in cui sono stati messi a confronto le varie situazioni ioniche per tutte le stazioni di campionamento, è stato possibile tracciare una prima mappa in cui sono state raggruppati i punti di prelievo in relazione alla composizione geochimica della zona. Studiando gli andamenti dei singoli parametri sono emerse alcune

importanti considerazioni. Tra queste è interessante sottolineare quello dello ione solfato; tale ione aumenta linearmente lungol'asta del fiume di 0.6 ppm/Km. Altri ricercatori⁽¹⁾, basandosi su dati ottenuti su di una singola campagna di campionamento, avevano concluso che la progressiva

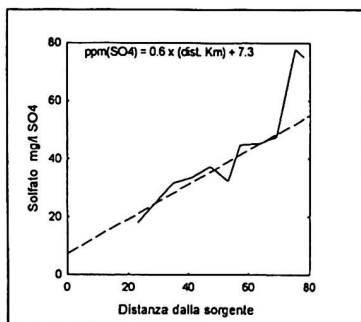


Figura 1. Andamento medio della concentrazione di solfato lungo l'asta del fiume. In tratteggio è riportata la retta di regressione.

chimico e chimico-fisico, risulta avere una elevata carica batterica di origine fecale; gli scarichi delle pubbliche fognature sono sicuramente all'origine di tale situazione.

Bibliografia

- 1) F.FRANCAVILLA, F.MASINI, E.RABBI: Acta Naturalia dell'Ateneo Parmense, 25,19-32, (1989)

METODI CROMATOGRAFICI

ANALISI DI POLIETILENE E POLISTIRENE MEDIANTE FRAZIONAMENTO IN CAMPO TERMICO-FLUSSO (THERMAL FFF)

Francesco Dondi

Dipartimento di Chimica, via Borsari 46, 44100 Ferrara

Luisa Pasti, Salvatore Roccasalvo

EniChem Polimeri, P.le Donegani, 12, 44100 Ferrara

Pierluigi Reschiglian

Dipartimento di Chimica "G.Ciamician",

Via Selmi 2, 40126-Bologna

I metodi di Frazionamento in Campo-Flusso (Field Flow Fractionation, FFF) costituiscono una assai vasta famiglia di tecniche di frazionamento caratterizzate per il tipo di campo che determina la modalità della separazione e per l'interazione del profilo di flusso col campo che ne costituisce lo specifico meccanismo [1]. I campi e le relative sottotecniche fino ad oggi sviluppate sono il Campo di Sedimentazione con la Sedimentation FFF, il campo di Flusso con la Flow FFF ed il campo Termico con la Thermal FFF. Le più svariate specie di macromolecole, particelle colloidali ed aggregati molecolari in un vasto intervallo di dimensioni ($1000-10^{18}$ Dalton) sono state separate con successo [2].

Particelle colloidali di interesse industriale - quali i lattici - possono essere unicamente non solo separate per l'ottenimento della distribuzione delle dimensioni, ma altresì caratterizzate con la sottotecnica di Sedimentation FFF [3].

Polimeri di interesse industriale che siano solubili in opportune condizioni possono, in linea di principio, essere ugualmente caratterizzati sia mediante la tecnica

classica della Cromatografia di Esclusione Sterica (SEC) che mediante la sottotecnica Thermal FFF. In alcuni casi, tuttavia, le condizioni pratiche di analisi rendono difficile od impossibile l'impiego della SEC. La Thermal FFF rappresenta, in tali casi, l'unica alternativa: questo il caso sia dei polimeri in cui siano presenti frazioni a peso molecolare oltre 10^6 , oppure quando siano richieste temperature particolarmente elevate (< 120 °C) per portare in soluzione il polimero.

In questo lavoro viene sviluppato una metodologia di operazione di Thermal FFF ad alta temperatura - particolarmente adatta per la caratterizzazione di Polietilene - usando come solvente o-diclorobenzene. Parallelamente viene analizzato nelle medesime condizioni operative il comportamento del Polistirene, per il quale esiste una più vasta letteratura di riferimento. I risultati ottenuti con la Thermal FFF vengono confrontati con quelli ottenuti con SEC.

[1] J.C.GIDDINGS, "Unified Separation Science", Wiley, New York, 1991.

[2] J.C.GIDDINGS, *Science*, **260**, 1456, (1993).

[3] M.BLANDA, P.RESCHIGLIAN, F.DONDI and R.BECKETT, *Polymer International*, **33**, 61, (1994).

INTERPRETAZIONE DEI MECCANISMI DI RITENZIONE DI METALLI IN CROMATOGRAFIA DI INTERAZIONE IONICA

Sergio Zappoli, Luciano Morselli, Domenica Tonelli

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Viale Risorgimento 4, 40136, Bologna. Tel. 051-6443256, Fax 051-6443654

Il numero di lavori riguardanti l'applicazione della cromatografia di "coppia ionica" alla determinazione di cationi metallici ha avuto negli ultimi anni un forte incremento^{1,2}. Il nostro gruppo di ricerca ha recentemente iniziato uno studio che ha come scopo la definizione dei meccanismi attraverso i quali si rende possibile la separazione di cationi metallici e la predizione, attraverso equazioni di partizione, dei tempi di ritenzioni degli analiti.

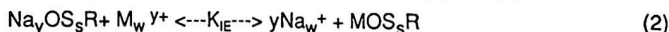
Nel sistema da noi studiato la separazione dei metalli avviene su una colonna RP-18 impiegando un eluente composto da un debole legante organico (tipicamente un acido carbossilico), da un tensioattivo anionico (octansolfonato di sodio, OS) e da sali di cationi alcalini.

Gli equilibri in gioco nel processo cromatografico sono:

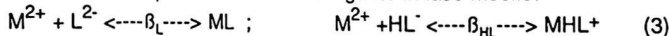
- assorbimento del tensioattivo sulla fase stazionaria, R



- scambio ionico fra ione metallico in soluzione e ione sodio:



- formazione di complessi fra metallo e legante in fase mobile:



equilibri di dissociazione dell'acido carbossilico:



dove: K_{IE} è la costante di scambio ionico del metallo tra l'octansolfonato adsorbito sulla fase stazionaria e la fase mobile, y è il numero medio di cariche scambiate e w ed s si riferiscono alla fase mobile e stazionaria.

Sulla base degli equilibri 1-4 è stata sviluppata la seguente equazione che si adatta al caso in esame:

$$\text{Log} k = \text{Log} K_{IE} + y \text{Log} [ROS_s^-] - y \text{Log} [Na^+] - \text{Log} \{1 + (\beta_{HL} [H^+] / K_2 + \beta_L) \alpha_2 C_{HT}\} \quad (5)$$

dove $[Na^+]$ è la concentrazione dello ione sodio nella fase mobile e C_{HT} è la concentrazione analitica del legante in fase mobile.

L'Eq. 5, non consente una corretta predizione dei tempi di ritenzione in particolare quando la forza ionica dell'eluente varia in un intervallo

relativamente ampio (fino a 0.5 M). Il motivo di questo fenomeno, osservato in precedenza da altri ricercatori³ ma non completamente quantificato, risiede nel fatto che la quantità di tensioattivo (q_{OS}) adsorbito sulla fase stazionaria dipende dalla forza ionica dell'eluente.

Nel nostro sistema abbiamo trovato la seguente relazione moltiplicativa fra octansolfonato adsorbito sulla fase e $[Na^+]$:

$$q_{OS} = 0.31[Na^+]^{0.353} \quad (R=0.9999) \quad (6)$$

La forza ionica, rappresentata nel nostro caso dallo ione sodio, agisce quindi direttamente sulla capacità di scambio della fase derivattizzata.

E' possibile tenere conto di questo effetto scrivendo la seguente equazione:

$$\text{Log}k = \gamma + y(b-1)\text{Log}[Na^+] + B\text{Log}(1 + \beta_L \alpha_2 C_{HT}) \quad (7)$$

dove:

$$\gamma = \text{Log}K_{IE} + y\text{Log}(1/A_s) + y\text{Log}a,$$

A_s è l'area superficiale della fase, a e b sono i coefficienti dell'Eq. 6 e B è un

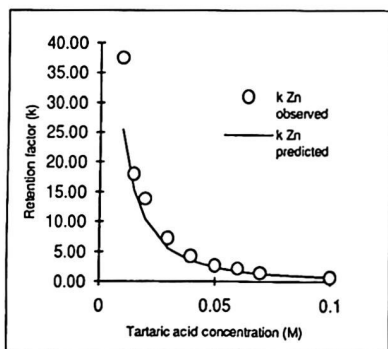


Figura 1. Confronto fra valori predetti e osservati del fattore di ritenzione dello Zn al variare della concentrazione di legante nell'eluente

parametro aggiustabile. Nello scrivere l' Eq. 7 si è trascurato il termine $\beta_{HL}[H^+]/K_2$.

E' interessante osservare che nell' Eq. 7 non compare esplicitamente la capacità della resina. Con l'equazione da noi trovata è possibile calcolare delle ottime stime di k per il sistema studiato (Fig. 1). La bontà dell'equazione di predizione trovata fornisce anche una delucidazione sugli equilibri chimici che intervengono nella separazione dei metalli.

Bibliografia

- 1) R.M.CASSIDY, S. ELCHUK: *Anal.Chem.*, **54**,1558-1583, (1982).
- 2) A.STURARO, G.PARVOLI, L.DORETTI: *Chromatographia*, **35**, 675-678, (1993)
- 3) R. BAYLEY, R.M. CASSIDY: *J.Chromatogr.*, **546**, 17-25, (1991)

MECCANISMI DI ELUIZIONE CROMATOGRAFICA DI CATIONI IN PRESENZA DI AGENTI COMPLESSANTI

Pietro Carnevali, Alessio Ceccarini, Paolo Papoff.

Dip. Chimica e Chimica Industriale
via Risorgimento, 35
56126 PISA
tel. 050/918254; fax 918260

La cromatografia ionica va acquistando particolare rilievo nello studio di equilibri ionici di complessazione. A seconda del tipo di sistema da studiare, il tipo di colonna cromatografica può essere scelto sulla base del meccanismo di eluizione più idoneo per lo ione metallico di interesse. Le equazioni teoriche che correlano la variabile sperimentale k' , fattore di capacità, alla concentrazione del complessante nell'eluente, possono fornire informazioni accurate su i diversi stadi di equilibrio e sulle relative costanti di stabilità a condizione: - che sia possibile lavorare a forza ionica costante, senza che le variazioni di composizione dell'eluente influenzino, al di là dell'effetto proprio del complessante, il valore di k' ; - che i meccanismi collaterali di eluizione non siano quantitativamente significativi.

Nella presente comunicazione vengono considerati meccanismi di scambio cationico per i quali è possibile studiare equilibri di complessazione deboli non facilmente affrontabili con altre tecniche tipo calorimetriche o potenziometriche. Sono stati considerati, a diverse forze ioniche, i sistemi cadmio/cloruro, cadmio/nitrato ed il sistema misto cadmio/cloruro + nitrato per i quali sono stati ricavati i valori delle costanti di stabilità a 25°C. Si è trovato, nel caso del nitrato, che costanti così basse come $0.6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ possono essere misurate con grande accuratezza e precisione.

OTTIMIZZAZIONE DI MODELLI PREVISIONALI PER LA SEPARAZIONE CROMATOGRAFICA DI METALLI IN TRACCE

Carnevali P.^a, Fanelli N.^b, Papoff P.^a

^aDipartimento di Chimica, Chimica Industriale Università di Pisa
via Risorgimento, 35 56126 Pisa

^bIstituto di Chimica Analitica Strumentale C.N.R.
via Risorgimento, 35 56126 Pisa Tel. 050/501224 Fax 050/502589

In cromatografia ionica (IC) la possibilità di separare in maniera soddisfacente un insieme di soluti dipende e dal tipo di meccanismo di eluizione (scambio cationico, anionico, a fase inversa ecc.) e dal conseguente sistema colonna cromatografica-eluyente prescelti, oltrecchè dalla natura, concentrazione e numero dei soluti presenti nel campione sia come analiti sia come interferenti [1,2].

Per es. in IC a scambio cationico, il fattore capacità k'_i di un generico soluto I (di carica +i) è correlato alle caratteristiche del sistema colonna cromatografica-eluyente da una relazione del tipo:

$$k'_i = {}^{\circ}k'_i \cdot \alpha_i = \text{cost} \cdot K_{i,Y} \cdot [Y]^{-y} \cdot \alpha_i \quad (1)$$

dove: ${}^{\circ}k'_i$ è il fattore di capacità di I misurato alla concentrazione [Y] dello ione competitivo Y (di carica +y); α_i è la frazione di metallo-ione non complessata in soluzione in presenza di agenti complessanti nell'eluyente; cost è una costante caratteristica della colonna e $K_{i,Y}$ è il coefficiente di selettività di I rispetto a Y per la colonna in oggetto.

La risoluzione R_s tra picchi vicini sarà tanto più efficace quanto maggiore sarà la differenza dei $K_{i,Y} \cdot \alpha_i$ rispettivi secondo relazioni del tipo:

$$R_s = (k'_2 - k'_1) \cdot \sqrt{N} / (k'_1 + k'_2 + 2) \cdot 2$$

in cui N, numero di piatti teorici, è a sua volta funzione di α .

Per quel che risulta, l'ottimizzazione di procedure in IC è stata generalmente affrontata sulla base del problema specifico da risolvere e del sistema colonna-

eluente prescelto. Essa viene realizzata per tal via attraverso una o due fasi successive riguardanti: - l'effettuazione di una serie di misure sperimentali al fine di valutare (all'intorno delle condizioni iniziali prescelte) gli effetti su k' relativi ad alcune delle variabili più significative, modificate una alla volta, quali pH, concentrazione del complessante (o dei complessanti) e contenuto organico nell'eluente; - elaborazione eventuale in batch dei dati ottenuti al fine di valutare le condizioni operative d'insieme ottimali (multiparametric optimization) [3,4,5]. Questo tipo di approccio presenta, accanto a degli indubbi vantaggi, delle severe limitazioni di tipo previsionale: 1) l'incapacità di quantizzare gli effetti dovuti alla presenza di interferenti o di altri analiti diversi da quelli considerati nell'affrontare il problema specifico; 2) l'incapacità di prevedere se altri sistemi colonna-eluente potrebbero meglio realizzare, e in quali condizioni, la separazione degli analiti propria di quel problema specifico o di qualsiasi altro.

Riferendoci all'espressione (1) la risoluzione del problema da un punto generale può essere effettuata seguendo un diverso approccio e cioè limitando la sperimentazione alle sole misure, in assenza di qualsiasi legante, dei valori ${}^0k'$, dei diversi analiti e calcolando i k_i relativi per qualsiasi si voglia composizione dell'eluente sulla base dei valori di α_i a sua volta calcolati nel campo di variabilità di interesse da dati di letteratura delle costanti β_i di equilibrio di complessazione. Perchè questo approccio possa avere una reale utilità pratica bisogna disporre:

- 1) di una banca dati aggiornabile in maniera random in cui inserire mano a mano che si rendono disponibili sia i valori di ${}^0k'$, per le diverse colonne e per i diversi cationi, sia i valori delle costanti di equilibrio (ivi incluse quelle riguardanti gli equilibri acido-base) relativi per ciascuno catione ad i più significativi sistemi complessanti;

- 2) di un algoritmo, interconnesso alla banca dati che generi in maniera rapida ed accurata i valori di α_i nel campo di variabilità e di condizioni prescelte sino ad arrivare, per stadi successivi, alla simulazione dell'intero cromatogramma.

Per quel che ci risulta, un approccio di questo tipo è stato usato, per la simulazione del comportamento di singoli analiti, da A.R. Timerbaev [6] nel caso di metalli chelati in cromatografia per fase inversa.

La presente comunicazione riguarda la descrizione delle caratteristiche individuali e dell'interconnessione della banca dati e dell'algoritmo di calcolo da cui, sulla base di una indicazione all'ingresso riguardante gli analiti da separare, il tipo di colonna ed il sistema complessante di volta in volta prescelto, è possibile individuare automaticamente le migliori condizioni operative di separazione, in funzione delle variabili, quali campo di pH o di composizione del sistema complessante, attraverso i seguenti passaggi;

- 1) calcolo dei valori di α_i e di k'_i per gli n analiti;
- 2) calcolo dei parametri statistici (N_i e σ_i) dei diversi picchi;
- 3) calcolo degli R_s per le diverse coppie di picchi vicini;
- 4) simulazione grafica del cromatogramma degli n analiti per le condizioni ottimali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.R.HADDAD, P.E.JACKSON, " Ion Chromatography " Elsevier 1990
- [2] G.J.SEVENICH, J.S.FRITZ, Anal. Chem., Vol. 55, No.1 January 1983
- [3] Q. XIANREN, X.CHONG-YU, W.BAEYENS, J. of Chrom., 640(1993) 3-14
- [4] W.QUINSUN, G.RUYU, Y.BINGWEN, Chinese J. Chem., 1992 Vol. 10 No. 2
- [5] A.YAMAMOTO, K.HAYAKAWA, E ALTRI, J. of Chrom., 627(1992) 17-22
- [6] A.TIMERBAEV, I.TSOI, O.PETRUKHIN, Anal. Chim. Acta, 269(1992)229-238.

UNA NUOVA TECNICA DI PRECONCENTRAZIONE PER L'ANALISI GC E GC-MS DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI DA MATRICI AMBIENTALI E BIOLOGICHE.

F. Mangani, R. Cenciarini, L. Lattanzi, P. Palma

Università di Urbino - Istituto di Scienze Chimiche

Piazza Rinascimento, 6

61029 URBINO

Viene presentata una nuova tecnica di preparazione e preconcentrazione del campione per l'analisi GC e GC-MS di composti organici volatili in matrici liquide, solide e gassose che utilizza una fibra di silice fusa (1) ricoperta di carbone grafitato. Per il ricoprimento della fibra viene impiegato uno "slurry" di carbone grafitato simile a quello usato per la preparazione di colonne capillari gas-liquido-solido (2).

Quando la fibra viene introdotta nello spazio di testa del campione da analizzare, contenuto in un recipiente sigillato, gli analiti organici che si trovano in fase vapore sono estratti e concentrati sull'adsorbente che riveste la fibra stessa.

In un secondo tempo, utilizzando un iniettore vaporizzante con programmazione della temperatura (PTV), i composti organici trattiene dalla fibra sono introdotti nel sistema analitico mediante desorbimento termico. Questo dispositivo, inoltre, può essere utilizzato come campionatore passivo per l'analisi di composti organici volatili nell'aria.

Sono riportate le curve di calibrazione relative ai composti organici determinati in alcune matrici reali quali i fluidi biologici, l'aria di ambienti di lavoro, campioni vegetali e nell'acqua.

I buoni risultati ottenuti indicano che questa tecnica è molto promettente anche per applicazioni su larga scala.

1) C. L. ARTHUR, D. W. POTTER, K. D. BUCHOLTZ, S. MOTLAGH,
J. PAWLISZYN

LC-GC, 5, 8, (1992)

2) F. BRUNER, L. LATTANZI, F. MANGANI, M. ATTARAN REZAI

Cromatographia, 38, 98, (1994)

IN RP-HPLC AD INTERAZIONE IONICA LA RITENZIONE DIPENDE DA DIVERSI FATTORI SPESSO INTERDIPENDENTI.

M.C.Gennaro

Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino

Via P.Giuria, 5 - 10125 Torino. tel. 011/6707626; fax 011/6707615

L'impiego della tecnica di cromatografia HPLC con reagente di interazione ionica ha permesso lo sviluppo presso i nostri laboratori di nuovi metodi di separazione per l'analisi di campioni di interesse ambientale, alimentare e chimico-clinico-diagnostico. Diverse le classi di composti studiate, quali amine, amidi, imidi, xantine, triazine, derivati dell'urea, fenoli e aminofenoli, acidi organici e anioni inorganici.

La metodologia seguita si basa sull'uso di una fase stazionaria a fase inversa e di una soluzione acquosa di un sale di alchilammonio come fase mobile, in presenza o in assenza di modificatore organico, di tampone e di elettroliti per il controllo della forza ionica.

Nello sviluppo del metodo e nella ricerca delle condizioni sperimentali per la messa a punto di ogni singola separazione, è di fondamentale importanza conoscere la dipendenza della ritenzione dai diversi fattori sperimentali, il cui effetto è spesso interdipendente. Attraverso variate condizioni sperimentali possono essere infatti ottimizzate separazione, risoluzione e sensibilità.

In precedenti lavori si è investigato in modo sistematico l'effetto sulla ritenzione della concentrazione e delle proprietà chimiche del reagente di interazione, della concentrazione di modificatore organico e del pH della fase mobile. Lo studio viene qui esteso all'effetto della forza ionica e della temperatura.

I risultati ottenuti per specie caratterizzate da diverse proprietà chimiche hanno messo in evidenza che il solvente organico gioca un ruolo più rilevante sulla modificazione indotta dal reagente di interazione sulla superficie della fase stazionaria rispetto agli effetti ascrivibili alle caratteristiche di lipofilità dei singoli

analiti. Analogo può considerarsi l'effetto della temperatura, anche confermato attraverso la valutazione dei parametri termodinamici relativi al processo di trasferimento del soluto dalla fase mobile alla fase stazionaria. Per quanto riguarda l'effetto della forza ionica al contrario si è messa in evidenza una dipendenza della ritenzione dalle proprietà lipofile degli analiti. Più complessa la dipendenza dal pH della fase mobile, che è anche funzione della costante di dissociazione acida degli analiti.

In generale, si è potuto mettere in evidenza come, nelle stesse condizioni sperimentali, analiti caratterizzati da diverse proprietà lipofile possano essere trattenuti mediante diversi tipi di meccanismo.

In conclusione, l'esame comparato degli effetti delle diverse variabili sulla ritenzione, effettuato anche mediante metodi chemiometrici di experimental design, permette una miglior comprensione dei meccanismi interattivi che sono alla base di questa tecnica cromatografica e suggerisce confronti e correlazioni con i meccanismi che governano le tecniche di cromatografia in fase inversa convenzionale e di cromatografia di coppia ionica.

Riferimenti

- E.MARENGO, M.C.GENNARO, C.ABRIGO "Experimental design and partial least squares for optimization of reversed-phase interaction HPLC separation of nitrite, nitrate and phenylene-diamine isomers." *Anal.Chem.* **64**, 1885-1893 (1992)
- M.C.GENNARO, C.ABRIGO, E.MARENGO "pH-dependence of anion retention in RP-HPLC ion-interaction chromatography." *J.Liq.Chromatogr.* **17**, 1231-1244(1994)
- M.C.GENNARO "Reversed-phase Ion-Pair and Ion-Interaction Chromatography. Retention mechanisms. Interdependence of chromatographic factors. Applications. Chemometric optimization." *Advances in Chromatography*, P.R.Brown and E.Grushka Ed., Marcel Dekker, Inc., NY 10016, Vol. 35 (giugno 1994), in stampa.

**COLONNE MICROBORE PER HPLC:
PREPARAZIONE ED APPLICAZIONI**

Giampaolo CARTONI, Franco COCCIOLI,

Teresa LEONE

Dipartimento di Chimica, Università " La Sapienza " di
Roma P. le A. Moro 5, 00185 Roma. Tel.06/ 49913713
Fax 06/ 490631

In questo lavoro sono presentate e discusse le ultime innovazioni riguardanti la preparazione delle colonne "Microbore" per HPLC. Da diversi anni nel nostro laboratorio vengono continuamente sviluppate e perfezionate le tecniche di riempimento delle colonne per HPLC allo scopo di ottenere colonne sempre più efficienti, stabili e riproducibili.

Utilizzando l'esperienza acquisita in tale periodo nella preparazione delle colonne analitiche tradizionali con diametro interno da 4.6 mm, sia per l'HPLC a fasi normali che a fasi inverse, sono stati messi a punto ed ottimizzati i procedimenti per l'impaccamento delle colonne con diametri interni da 2,1, 1.0 e 0.5 mm dette appunto " Microbore". Tali colonne presentano, rispetto a quelle tradizionali i seguenti vantaggi: maggiore efficienza, migliore sensibilità, e grande risparmio di solventi e materiali

L'aumento di efficienza si ottiene in quanto con tali colonne, al crescere della lunghezza si ha un incremento lineare del numero di piatti.

L'aumento della sensibilità si ottiene poichè il picco cromatografico è eluito in un volume ridotto di fase mobile,

e quindi la concentrazione e la rivelabilità dei singoli componenti, in uscita dalla colonna, è maggiore.

Il consumo dei solventi è notevolmente ridotto poichè si lavora con flussi più bassi.

Verranno descritti i procedimenti per l'impaccamento e le condizioni migliori di lavoro che permettono di raggiungere con materiali da 5 μm oltre 80.000 piatti / metro.

Verrà inoltre discussa l'efficienza di queste colonne come funzione del diametro del materiale sferico impiegato per il loro riempimento (3 - 5 - 10 μm), della loro lunghezza, e della velocità lineare della fase mobile.

Si può dimostrare che per un dato numero di piatti teorici richiesti per una certa separazione, esiste una colonna "ottimale" che fornisce la migliore efficienza nel minor tempo d'analisi.

Verranno presentati alcuni esempi di applicazioni di queste colonne "Microbore" all'analisi di miscele complesse di sostanze naturali, mostrando inoltre i vantaggi che esse presentano quando vengono impiegate nella LC - MS permettendo di inviare tutto l'effluente della colonna nella sorgente dello spettrometro di massa. In tal modo lo spettro di massa viene effettuato sulla quantità totale di ciascun componente separato al cromatografo liquido raggiungendo una maggiore sensibilità su quantità molto piccole di campione.

IMPIEGO DELLA TECNICA PARTICLE BEAM HPLC-MS NELL' ANALISI DI VITAMINE LIPOSOLUBILI

M.Careri^a, M.T.Lugari^b, A.Mangia^a, P.Maninia^a, S.Spagnoli^a

^a Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, Università di Parma, Viale delle Scienze, 43100 Parma

^b Dipartimento Farmaceutico, Università di Parma, Viale delle Scienze, 43100 Parma

E' stato sviluppato un metodo per l' analisi di vitamine liposolubili in matrici alimentari ed in prodotti farmaceutici mediante la tecnica combinata cromatografia liquida-spettrometria di massa con interfaccia Particle Beam.

L' importanza analitica dello studio di queste sostanze deriva da un lato dal loro valore nutrizionale in alimenti naturali e dietetici, dall' altro dalla necessità di disporre di metodi di rivelazione selettivi. Trattandosi di sostanze scarsamente volatili e termolabili, la cromatografia HPLC rappresenta la tecnica di più vasto impiego per l' analisi simultanea di vitamine liposolubili in preparazioni farmaceutiche^{1,2}, in matrici biologiche³ ed alimentari^{4,5}. D' altra parte, l' elevata specificità della spettrometria di massa come sistema di rivelazione consente l' identificazione e la determinazione dei componenti di interesse in matrici complesse, senza che si renda necessaria una purificazione completa del campione.

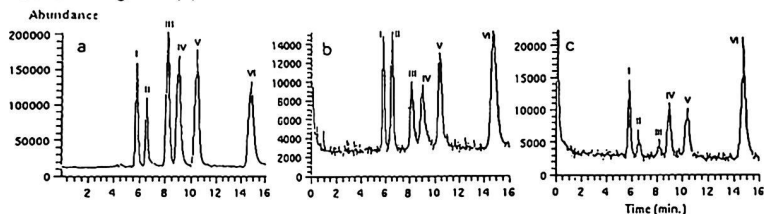
L' obiettivo del presente studio é stato di verificare la possibilità di impiego del sistema PB LC-MS nell' analisi delle vitamine A, D ed E in matrici alimentari e farmaceutiche. L' interfaccia Particle Beam utilizzata offre la possibilità di ottenere spettri di massa ad impatto elettronico confrontabili con quelli di raccolte e spettri di massa in ionizzazione chimica convenzionali.

Un' indagine preliminare é stata volta all' ottimizzazione dei parametri sperimentali dell' interfaccia (posizione del capillare nel nebulizzatore, pressione del gas di nebulizzazione, temperatura della camera di desolvatazione) e dello spettrometro di massa (temperatura della sorgente ionica), che sono noti influire sulla sensibilità della tecnica⁶.

E' stato quindi sviluppato un metodo di separazione in fase inversa utilizzando una colonna C8 ed eluendo con metanolo/acqua (97/3). Le analisi

LC-MS sono state effettuate impiegando sia la sorgente ad impatto elettronico (EI) che la sorgente a ionizzazione chimica, acquisendo il segnale di ioni positivi (PICl) ed il segnale di ioni negativi (NICl); importanti informazioni strutturali sono state ottenute dagli spettri in ionizzazione chimica.

Nella figura seguente sono riportati i cromatogrammi di una miscela di vitamine A (400 ng, I), A acetato (1.10 µg, II), A palmitato (2.05 µg, III), D₃ (400 ng, IV), E (475 ng, V), E acetato (700 ng, VI); la separazione è stata ottenuta in acquisizione "full scan", operando con la sorgente EI (a), Cl-ioni positivi (b), Cl-ioni negativi (c).



Il metodo PB LC-MS messo a punto è stato applicato per l'identificazione delle suddette vitamine in alimenti quali latte, latte vitaminizzato, albicocche secche, lecitina di soia ed in integratori dietetici; eccetto che per i campioni di latte, per i quali si è reso necessario un trattamento preliminare di saponificazione, negli altri casi è stato impiegato un rapido procedimento di estrazione con metanolo. È stato infine determinato il limite di rivelazione delle vitamine liposolubili utilizzando la sorgente EI e la tecnica di acquisizione "selected-ion monitoring" (SIM): in queste condizioni, sono stati calcolati limiti di rivelazione (S/N 3/1) compresi nell'intervallo 0.6-25 ng.

- 1 H. HASEGAWA: *J. Chromatogr.*, **605**, 215 (1992).
- 2 J.P. JORDAN, M.D. NORMAN, C.J. LACEY: *Analyst*, **117**, 1441 (1992).
- 3 S. SEITZ, R. KOCK, H. GREILING: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 77 (1992).
- 4 M. DELGADO ZAMARREÑO, A. SANCHEZ PEREZ, C. GOMEZ PEREZ, J. HERNANDEZ MENDEZ: *J. Chromatogr.*, **623**, 69 (1992).
- 5 A. BOGNAR: *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, **194**, 469 (1992).
- 6 P.R. TILLER: *J. Chromatogr.*, **647**, 101 (1993).

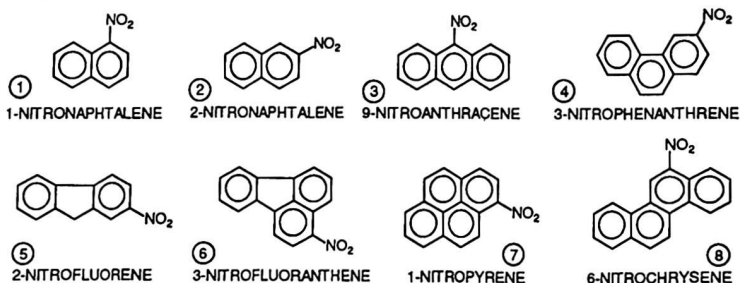
SUB-PPB DETECTION OF NITRO-PAH IN AIR PARTICULATE AND SOIL BY GAS CHROMATOGRAPHY - NEGATIVE CHEMICAL IONIZATION - TANDEM MASS SPECTROMETRY.

Marco Vincenti¹, Claudio Minero¹, Ezio Pelizzetti¹,
Marco Fontana² and Roberta De Maria²

¹Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125 Torino, Tel.: (011) 670.7630, Fax.: (011) 670.7615.

²Laboratorio di Sanità Pubblica, Sezione Chimica - Aria, USSL n° 24, Grugliasco (Torino), Tel.: (011) 401.7621.

Nitroarenes in general, and nitro-derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in particular, are probably the most important class of mutagens identified as air pollutants in the last decade. Their detection and analysis in air-particulates generally requires a preliminary step, where particulate extracts are fractionated by means of thin layer or liquid chromatography and/or HPLC, followed by electron capture gas chromatography (EC-GC) or gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The fractionation step is necessary, but often not sufficient, to reduce the chemical noise arising from the large variety of organics present in particulate extracts. These organics are generally at concentrations several order of magnitudes higher than nitro-PAHs and interfere with their detection.



In the present work, a procedure for the determination of nitro-PAHs on crude air-particulate and soil extracts is introduced. Elimination of fractionation procedures is made possible by the use of both a selective ionization method in GC-MS, such as electron-capture chemical ionization, and a specific fragmentation process in a tandem mass spectrometric experiment (GC-MS-MS). Eleven standards of nitro-PAH (the ones listed above plus 1,3- 1,5- and 1,8-dinitronaphthalene) were utilized to compare different analytical procedures and to adjust the experimental conditions. It was found that among the

possible MS-MS scans (neutral losses of NO and NO₂, both in EI and negative CI) the one yielding the best performance in terms of specificity and homogeneity of response is the NO₂⁻ (m/z 46) parent ion scan. To achieve optimal cleavage of nitro-PAH (negative) molecular ions, the best collision energy and collision gas pressure were determined with the aid of breakdown graphs.

Analytical figures of merit were determined, including response factors, calibration curves and detection limits, for (i) negative ions CI-MS, (ii) parent scan CI-MS/MS, (iii) multiple reaction monitoring CI-MS/MS. Calibration curves turned out to be linear in a 3 order-of-magnitude range for all types of experiment. The detection limits were in the low ppb range for cases (i) and (ii), while MRM experiments yielded detection limits in the hundreds of ppt range (hundreds of femtograms injected) for all eleven standards. Similar results were also obtained in real environmental samples).

Air particulate samples were collected mainly within a foundry, at various working posts. A few samples were also collected in urban areas for a preliminary investigation. Collection filters were extracted in toluene under sonication after 30 m³ air sampling. The extracts were concentrated to 1 mL and then analyzed without further separation treatments.

The distribution of nitro-PAH in foundry air-particulate samples turned out to be very uneven. The detectable concentration of specific nitro-PAHs ranged from below 0.01 ng/m³ up to 3.5 ng/m³ (found for 9-nitro-anthracene in a shakeout working post).

Superficial soil samples (20 g) were collected on the border of a state-highway. They were extracted for 15 hours in a soxhlet device using a 1:1 toluene/ methanol solvent. Then, the solution was concentrated, eluted on a silica gel column and analyzed. Nitro-PAH identified in real samples included 1- and 2-nitronaphtalene, 9-nitroanthracene, 3-nitro-phenanthrene, 1-nitropyrene, 3-nitro-fluoranthene and 6-nitrocrysene ranging from less than 500 fg (25 ppt in the soil) up to 8 pg (400 ppt in the soil). In order to determine the recovery of nitro-PAHs from the soil and air particulate samples, some of them were spiked with the 11 standard solution and then extracted. The comparison with quantitative results obtained from unspiked samples proved that the recovery of nitro-PAHs added (2 ppb in the extracts) was excellent.

SELECTIVE HOST-GUEST COMPLEXATION AND DESORPTION IN A PURGE-AND-TRAP CARTRIDGE USING SUPPORTED MACROCYCLIC CAVITANDS.

Claudio Minero¹, Marco Vincenti¹, Ezio Pelizzetti¹,
and Enrico Dalcanale²

¹Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125 Torino, Tel.: (011) 670.7630, Fax.: (011) 670.7615.

²Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Università di Parma, Viale delle Scienze, 43100 Parma, Tel.: (0521) 905.414, Fax.: (0521) 905.472.

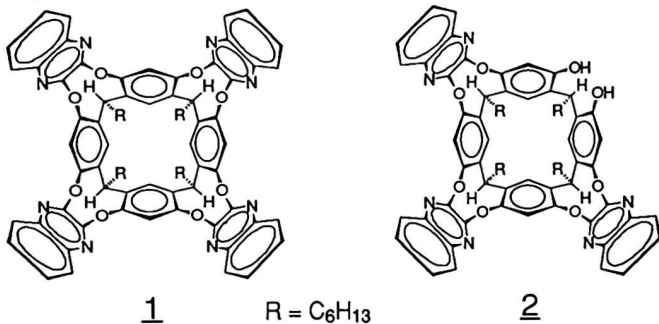
Molecular recognition is a process involving both binding and selection of a substrate by a given receptor molecule. When the substrate is a neutral organic molecule the design of the receptor requires, in addition to shape complementarity the modulation of weak attractive forces. Cavitands are synthetic organic macrocycles with enforced concave surfaces of molecular dimensions, capable of molecular recognition. They form host-guest complexes with several neutral substrates in solution¹, in the solid² and in the gas-phase³⁻⁴. In particular, gas-phase studies, where solvation effects do not interfere with host-guest complexation, revealed high selectivity toward various substrates and uncovered specific functional group interactions, leading to a new form of molecular recognition.

These observations lead us to predict that also gas-solid interactions might exhibit a similar selectivity. Consequent analytical applications of our hypothesis were in the construction of sensors⁵ and in the use as selective adsorbents (the present study). In purge-and trap devices the adsorbent is either silica or tenax or carbon, materials capable of trapping all the organic molecules purged from an aqueous solution. They are not selective, often yielding rather complex gas chromatograms, and adsorb also a quite high amount of water.

We supported the cavitands **1** and **2** both on glass particles and alumina to form a thin film (about 2 molecular layers) of candidate adsorbent. With such a material the trapping column of a purge-and-trap device was filled. A synthetic mixture of various common water contaminants was prepared and analyzed using standard purge-and-trap procedures.

It was observed that both cavitands were stable up to 280 °C. It was also observed that they were selective adsorbents for aromatic and chlorinated molecules, while water and aliphatic substrates were not retained. Comparison between supported cavitand cartridges with naked glass and naked alumina cartridges showed that the two cavitands can be considered strong adsorbents,

especially for small chlorinated molecules that tend to be retained even at high temperatures.



In general, using cavitand cartridges, it was possible to easily detect most analytes at a concentration of 5-30 ppb in water. It was also possible to desorb the analytes selectively, by heating the column at progressively higher temperatures in consecutive GC analysis.

This progressive desorption of analytes at different temperatures was also exploited to calculate the ΔH of formation for the host-guest complexes using Vant'Hoff plots.

Future work will be addressed to test new cavitand molecules as adsorbents and compare their behavior with a variety of traditional and non-traditional adsorbents.

1. Soncini, P.; Bonsignore, S.; Dalcanale, E.; Ugozzoli, F. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 4608.
2. Dalcanale, E.; Costantini, G.; Soncini, P. *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1992, 13, 87.
3. Vincenti, M.; Dalcanale, E.; Soncini, P.; Guglielmetti, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 445.
4. Vincenti, M.; Pelizzetti, E.; Dalcanale, E.; Soncini, P. *Pure Appl. Chem.* 1993, 65, 1507.
5. Nelli, P.; Dalcanale, E.; Faglia, G.; Sbreveglieri, G.; Soncini, P. *Sens. Actuators B*, 1993, 000.

DETERMINAZIONE COMPUTERIZZATA DEL CONTENUTO DI ZOLFO NEI CARBURANTI MEDIANTE GASCROMATOLOGRAFIA CAPILLARE CON RIVELATORE FOTOMETRICO

Lelio Zoccolillo, Mauro Conti, Andrea Magri'

Dipartimento di Chimica, Università "LA SAPIENZA", P.le A. Moro 5, 00185 Roma.

Tel. 06-49913327; Fax 06-490631

La determinazione del contenuto di zolfo nei carburanti per autotrazione (benzina, gasolio) è importante sia a livello di controllo degli impianti di raffinazione, sia in relazione all'emissione di biossido di zolfo (SO_2) nei gas di scarico o alla diretta formazione di acido solforico in caso di motori forniti di marmitta catalitica.

Per la determinazione del contenuto di zolfo nei carburanti viene impiegato il metodo ASTM D1552-83 che consiste nella combustione del carburante in corrente di ossigeno durante la quale lo zolfo dei composti solforati produce SO_2 che raccolta in soluzione acida, per acido cloridrico, viene titolata con una soluzione di iodato di potassio in presenza di salda d'amido.

In questo lavoro viene proposta una nuova metodologia in cui il contenuto di zolfo di un carburante viene determinato mediante gascromatografia capillare con rivelatore fotometrico (FPD). Il carburante viene iniettato nel gascromatografo direttamente o opportunamente diluito in n-esano. Il metodo non richiede l'identificazione dei numerosi composti solforati generalmente presenti in un carburante. Dopo la registrazione del cromatogramma un integratore munito di scheda basic o un personal computer elabora, mediante apposito programma, la risposta del rivelatore relativa a ciascun composto solforato ottenendone il corrispondente contenuto di zolfo. Nella elaborazione viene impiegata l'equazione della retta di calibrazione del rivelatore corretta, nel termine noto, per la funzione che descrive l'andamento dell'effetto quenching sui composti solforati da parte della componente idrocarburica della matrice in funzione del tempo di ritenzione. La retta di calibrazione del rivelatore è ottenuta con miscele di un congruo numero di composti solforati in n-esano specifici del tipo di carburante in esame. Pertanto il contenuto di zolfo

relativo a ciascun composto solforato presente nel carburante è ottenuto dall'equazione:

$$C_i = A \cdot \exp[B \cdot \ln(S_i) + R_i]$$

dove:

C_i = mg / L di zolfo nel carburante relativo all'iesimo composto solforato

S_i = area del picco dell'iesimo composto solforato

A e B = costanti correlate ai parametri della retta di calibrazione del rivelatore

R_i = fattore di correzione dell'effetto quenching sull'iesimo composto solforato

Il contenuto di totale zolfo del carburante è ottenuto dall'equazione:

$$C_t(\text{mg / L}) = \sum C_i$$

ed è fornito direttamente dopo la registrazione del cromatogramma.

Il metodo è abbastanza accurato e riproducibile, è rapido (30 minuti per l'analisi di una benzina, 60 minuti per l'analisi di un gasolio) ed è automatizzabile.

ADSORPTION OF SURFACTANTS ON CHROMATOGRAPHIC REVERSED STATIONARY PHASE. EFFECT OF ELUENT COMPOSITION

Sergio Zappoli (*), **Carlo Tomba (**)** and **Federica Govoni (*)**

(*) Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, I-40136 Bologna, Italy

(**) Bracco S.p.A., R & D Division, Via E. Folli 50, I-20134 Milano, Italy

Ion pair chromatography is a widely used technique for assaying charged compounds by reversed phase chromatography.¹ Although a great number of applications have been proposed, less attention has been devoted to the intrinsic rules governing such a technique.

In previous studies² we pointed out that the retention of complexed metal ions strongly depends on the combination of different parameters, among which ion interaction reagent (IIR) concentration, ionic strength, and nature and concentration of the organic modifier are the most significant. A multiplicative relation was found for the IIR concentration adsorbed on the stationary phase and the ionic strength of the mobile phase.

The relationship between adsorption of IIR and eluent composition does not enable an exchange constant for the derivatized phase to be defined because the number of exchangeable sites varies with the chemical composition of the mobile phase. This however does not explain the retention behaviour of analytes as in terms of a single parameter.

The purpose of this study was to obtain insights into the changes the stationary phase undergoes when the eluent composition is varied. An experimental design technique was used to investigate the effects of the simultaneous variation of ionic strength, organic modifier concentration, and IIR concentration on the amount of IIR adsorbed onto the stationary phase.

To obtain values for adsorbed surfactant, the "breakthrough" method is usually adopted³. This kind of measurement is rapid and easy to perform, but, in our opinion, it is necessary to find an independent method to confirm the data obtained. To this end, after equilibration of the RP column with the eluent, the IIR adsorbed on the stationary phases was collected by eluting with methanol. Analysis of surfactants by traditional methods (extraction as methylene blue ion-pairs) is usually very cumbersome and does not have sufficient accuracy

when applied to a methanol-water matrix. An alternative procedure consists in taking advantage of the conductivity of ionic surfactant solutions, and drawing a

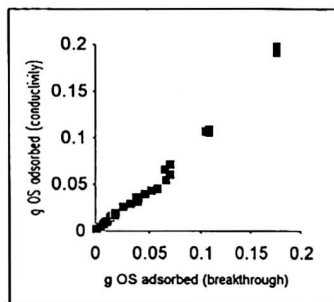


Figure 1. Plot of conductivity calibration curve data vs breakthrough-point data

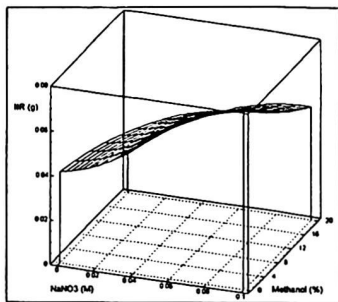


Figure 2. Amount of octanesulfonate adsorbed on the stationary phase vs. concentrations of sodium nitrate and methanol.

concentration vs conductivity calibration curve. Using such a curve, it is possible to obtain reliable data on adsorbed IIR. This direct technique allowed us to validate the indirect breakthrough method (Fig.1).

Adsorption isotherms were determined for the anionic surfactant, 1-octanesulfonate, on silica based Merck Lichrospher 100 RP-18 5 μm stationary phase. The shape of the adsorption isotherms reveals a slope decrease for concentration higher than 10 mM. Such isotherm could be fitted using the multiplicative equation: $[\text{IIR}]_s = 0.018[\text{IIR}]_m^{0.57}$. The isotherm does not reach a Langmuir-like plateau. Moreover a discontinuity point around the critical micellar concentration is not clearly apparent. The experimental design approach enables the contrasting effect of salt and of organic modifier to be highlighted. Increasing salt concentration enhances the adsorption of IIR (probably through improved shielding of charges) while an increase in the concentration of organic modifier causes a reduction of the amount of IIR adsorbed (Fig. 2).

References

- 1) ROBARDS, K.; STARR, P.; PATSIDES, E.; *Analyst (London)*, **116**, 1247 (1991)
- 2) ZAPPOLI, S.; BOTTURA, C.; Submitted for publication to *Anal. Chem.*
- 3) LIN, W.Y.; TANG, M.; STRANAHAN, J.J.; DENING, S.N.; *Anal. Chem.*, **55**, 1872 (1983)

CROMATOGRAFIA AD INTERAZIONE IONICA: ANDAMENTI "ANOMALI" DEI FATTORI DI CAPACITA'

M.C. Bruzzoniti, G. Sacchero, C. Sarzanini, E. Mentasti

Dipartimento di Chimica Analitica - Università di Torino
Via P. Giuria 5, 10125 Torino (tel. 011-6707649)

Nelle sue applicazioni più tipiche, la cromatografia ad interazione ionica è una tecnica che permette la separazione di analiti ionici su fasi stazionarie apolari. Il meccanismo di ritenzione si basa sulla formazione di coppie ioniche tra l'analita ed uno ione accoppiante, aggiunto in fase mobile.

Numerosi studi sono stati effettuati al fine di caratterizzare la dipendenza del comportamento cromatografico degli analiti dalla composizione della fase mobile (pH, concentrazione dell'accoppiante, del modificante organico e della forza ionica: ioni competitori).

In una ricerca preliminare abbiamo studiato la separazione, mediante cromatografia ad interazione ionica, di ioni metallici (Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{4+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+}) precomplessati con l'acido 2-(5-cloro-2-idrossifenilazo)-1,8-diidrossinaftalen-3,6-disolfonico (Plasmocorinth B), un legante disolfonato. A tal fine, la fase stazionaria e l'eluente impiegati erano rispettivamente una silice a fase inversa funzionalizzata con catene C_{18} ed una miscela idroalcolica contenente lo ione tetrabuttilammonio quale reagente di interazione ionica (IIR).

Le variazioni dei tempi di ritenzione dei complessi metallici al variare della concentrazione di tetrabuttilammonio hanno evidenziato un'insolita dipendenza dei fattori di capacità (k') dalla composizione dell'eluente. Si è infatti verificato che gli andamenti dei k' presentano una "buca" per determinati valori di concentrazione di accoppiante, in contrasto con quelli descritti dalla letteratura che prevedono un loro incremento all'aumentare della concentrazione di IIR seguito da un plateau.

Sulla base di questi risultati abbiamo finalizzato le nostre ricerche alla caratterizzazione di questo fenomeno. A tal fine abbiamo studiato il comportamento cromatografico dei sopracitati ioni metallici complessati con un azolegante monosolfonato (Acid Alizarin Violet N), in funzione della

concentrazione dell'accoppiante e di uno ione competitore (nitrato) in fase mobile.

I risultati ottenuti hanno confermato la presenza di una "buca" negli andamenti previsti. Tale fenomeno risulta esaltato nella separazione di analiti con carica e struttura lipofila maggiori; ad esempio il complesso Cobalto-Acid Alizarin Violet N presenta una "buca" del tempo di ritenzione di circa il 90% variando linearmente la concentrazione dell'accoppiante tetrabuttilammonio da 12 a 24 millimolare.

Poichè una delle spiegazioni del comportamento anomalo poteva essere la formazione di micelle, sono state condotte misure di light scattering sugli eluenti utilizzati negli intervalli di concentrazione studiati. Poichè tali determinazioni hanno escluso il raggiungimento della concentrazione critica micellare, il fenomeno è stato studiato mediante una valutazione degli effetti della concentrazione degli ioni tetrabuttilammonio e nitrato in fase mobile sulla quantità di accoppiante adsorbito in fase stazionaria.

Si è inoltre verificata la dipendenza di tale comportamento cromatografico dalla struttura della fase stazionaria, confrontando le capacità di fasi stazionarie di diversa apolarità (C_8 , C_{18}) in differenti condizioni di forza ionica.

I risultati ottenuti hanno indicato che il fenomeno è correlato alla natura della fase stazionaria, confortando l'ipotesi di un riarrangiamento delle catene alchiliche a giustificazione dell'anomalia.

DETERMINAZIONE DEL BORO NELL'ARSENIURO DI GALLIO MEDIANTE CROMATOGRAFIA DI INTERAZIONE IONICA

Domenica Tonelli, Roberto Dragoni, Pietro Lanza, Sergio Zappoli

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Viale Risorgimento 4, 40136
Bologna, tel.051/6443666; fax 051/6443654.

L'arseniuro di gallio ha recentemente affiancato il silicio nelle applicazioni elettroniche e potrebbe essere un protagonista della futura tecnologia specialmente per essere adatto alla costruzione di dispositivi ad altissima frequenza. Il limite primario di tale materiale risiede nella sua fragilità, dovuta in gran parte all'elevata densità di dislocazioni reticolari che viene generalmente ridotta tramite drogaggio con boro.

Il dosaggio del boro può essere effettuato con diverse tecniche analitiche quali la spettrometria di massa dello ione secondario (SIMS), la spettrometria a scintillazione (SSMS) e l'emissione al plasma ad accoppiamento induttivo, che per l'elevata sensibilità si prestano all'analisi del boro presente in tracce. Il limite principale di tali tecniche risiede nel costo particolarmente elevato della strumentazione.

Recentemente, per la determinazione del boro in matrici acquose, ha trovato applicazione la HPLC a scambio ionico, sia mediante rivelazione spettrofotometrica, previa formazione di composti colorati, o con rivelazione conduttometrica dello ione fluoborato.

Il nostro gruppo di ricerca ha già messo a punto in precedenza un metodo HPLC con rivelazione conduttometrica che, per la sua semplicità, si presta ad analisi di routine, ma che non è sufficientemente sensibile da poter essere applicato a campioni di GaAs, per i quali è necessaria una sensibilità dell'ordine di alcuni ppm.

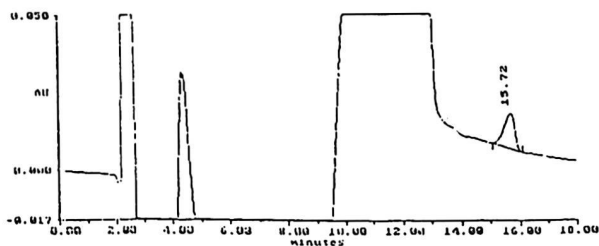
Questo lavoro presenta i risultati ottenuti per l'analisi del boro in forma di ione fluoborato. Il metodo messo a punto si basa sulla cromatografia di interazione ionica (IIC) ed utilizza il violetto cristalli (C.I. 42555) come controione idrofobico

che non solo modifica la fase stazionaria rendendola adatta alla separazione di anioni, ma permette anche la rivelazione indiretta dell'analita nel visibile, essendo esso stesso cromoforo.

L'utilizzo dei coloranti come reagenti per IIC non è molto diffuso nonostante essi permettano di modificare la fase stazionaria ottenendo colonne funzionalizzate dinamicamente con scambiatori ionici e/o con agenti chelanti, e, soprattutto, consentano di evitare reazioni di derivatizzazione.

Per poter disporre di colonne a diversa capacità, il violetto cristalli è stato adsorbito su fasi stazionarie di silice derivatizzata con catene C_{18} con granulometria di 5 e 10 μm , utilizzando varie concentrazioni sia di colorante che di solvente organico nell'eluente. La quantità di controione adsorbita è infatti determinante ai fini della separazione, ma soprattutto lo è per la stabilità della fase stazionaria, che potrebbe essere fortemente perturbata dall'elevata forza ionica del campione. Le condizioni cromatografiche adottate hanno permesso l'esecuzione di iniezioni in serie nell'arco della giornata, sia di soluzioni standard di fluoborato che di campioni di GaAs, senza dover ricorrere a lunghi tempi di ricondizionamento della colonna.

Il metodo messo a punto presenta una linearità di risposta fino a 50 ppm ed un limite di rivelabilità di 0.05 ppm per soluzioni standard di fluoborato, impiegando un loop da 50 μl , che per le nostre condizioni sperimentali corrisponde ad 1 ppm di boro nel campione di GaAs. La precisione ottenuta analizzando campioni reali di GaAs è risultata mediamente del 3-4%. In figura si riporta un cromatogramma relativo ad un campione contenente 32.3 ppm di boro.



COLONNA CAPILLARE PER CAMPIONARE E ANALIZZARE MICROINQUINANTI ORGANICI. ASPETTI TEORICI E RISULTATI SPERIMENTALI.

Mario Vincenzo Russo

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza" Roma
P.le Aldo Moro 5 - 00185 ROMA

Le tecniche d'introduzione del campione nell'analisi gas cromatografia (1) presentano limiti oltre i quali non è più conveniente operare, quindi c'è l'esigenza di sviluppare procedure di preconcentrazione, più o meno selettive, degli analiti. Oltre alle tecniche tradizionali di arricchimento di microinquinanti (2-4), sono state proposte soluzioni innovative (5-6), che risolvono, parzialmente, i problemi derivanti dall'eccessiva manipolazione del campione (comparsa di artefatti, perdita e trasformazione dei soluti, introduzione di contaminanti, ecc..).

Recentemente sono stati impiegati tubi capillari, tipo "wide-bore", con la superficie interna non trattata (7-8) o ricoperta da uno spessore di fase stazionaria elevato (9-10), per campionare direttamente sostanze organiche disciolte in acqua. In genere il campione viene spinto all'interno del capillare dove gli analiti risultano adsorbiti sulla superficie della colonna. I microinquinanti vengono desorbiti termicamente con una successiva rifoca-

lizzazione criogenica in una estremità del capillare. In alternativa il desorbimento è stato effettuato irradiando la superficie della trappola con una radiazione laser (11) o più semplicemente eluendo la colonna con un volume piccolo di un solvente opportuno (10).

In questo lavoro è stata studiata la possibilità di utilizzare direttamente la stessa colonna capillare, con fase stazionaria chimicamente legata, per intrappolare alcuni composti organici e per analizzarli gas cromatograficamente successivamente. Il sistema, dopo un lungo collaudo, ha fornito una buona riproducibilità e sono stati ottenuti recuperi superiori al 97.0% analizzando una miscela standard di idrocarburi policiclici aromatici. Inoltre è stato studiato l'effetto prodotto dalle condizioni operative sul processo di adsorbimento del soluto ad opera della fase stazionaria. L'esame dei risultati sperimentali hanno permesso di stabilire una correlazione significativa tra la dispersione frontale del soluto adsorbito e le seguenti grandezze: 1) diametro interno del capillare, 2) spessore della fase stazionaria, 3) velocità di campionamento, 4) volume di campione eluito, 5) natura e concentrazione del microinquinante.

I valori sperimentali misurati al variare delle caratteristiche della colonna capillare (diametro interno e spessore della fase) sono stati confrontati ed elaborati in

termini di varianza (12-13), utilizzando una relazione sviluppata per l'occasione e partendo dal modello proposto da Sternberg (14). Il sistema quindi permette di dosare tracce di sostanze organiche riducendo al minimo gli inconvenienti che derivano da una eccessiva manipolazione del campione e si è notato che la non rifocalizzazione del soluto non compromette in modo significativo l'efficienza della colonna capillare per sostanze poco solubili in acqua.

Bibliografia

- 1) V. PRETORIUS, K. LAWSON, W. BERTSCH; HRC & CC, 6, 185 (1983)
- 2) J. V. HINSHAW; Anal. Chem., 60, 40 (1988)
- 3) C. L. ARTHUR, J. PAWLISZYN; Anal. Chem., 62, 2145 (1990)
- 4) W. FRANK, H. FRANK; Chromatographia, 29, 571 (1990)
- 5) J. F. PANKOW; HRC & CC., 10, 409 (1987)
- 6) S. MULLER, M. OEHME; HRC & CC., 13, 34 (1990)
- 7) A. ZLATKIS, R. P. J. RANATUNGA, B. S. MIDDLEDITCH; Anal. Chem., 62, 2471 (1990)
- 8) A. ZLATKIS, R. P. J. RANATUNGA, B. S. MIDDLEDITCH; Chromatographia, 29, 523 (1990)
- 9) R. E. KAISER, R. RIEDER; J. Chromatogr., 477, 49 (1989)
- 10) S. BLOMBERG, J. ROERAADE; HRC & CC., 13, 509 (1990)
- 11) J. PAULISZYN, S. LIU; Anal. Chem., 59, 1475 (1987)
- 12) G. GORETTI, M. V. RUSSO, E. VESCHETTI; HRC & CC., 51, 15 (1992)
- 13) G. GORETTI, M. V. RUSSO, E. VESCHETTI; Chromatographia, 35, 653 (1993)
- 14) J. C. STERNBERG; Adv. Chromatogr., 2, 205 (1966)

APPLICAZIONE DELLA TECNICA GFFF ALLA CARATTERIZZAZIONE DI SILICI IN DISPERSIONE

P. Reschiqlian, G. Torsi

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" - V. Selmi, 2 - 40126 Bologna
tel:(051)259450 - fax:(051)259456

Le tecniche di Frazionamento in Campo-Flusso (FFF) appartengono alle metodiche analitico-separative di eluizione e, piu' strettamente, alla classe dei sistemi liquido-cromatografici. La famiglia FFF possiede una elevata capacita' separativa nei confronti di sistemi macromolecolari, colloidali e particellati in un ampio intervallo di dimensioni ($0.0001 \mu\text{m} \div 100 \mu\text{m}$) e di peso molecolare ($10^3 \div 10^8$) [1]. In particolare, la FFF a campo gravitazionale terrestre (GFFF) e' una tecnica ad alta semplicita' ed economicita' costruttiva indicata per la separazione e caratterizzazione di particelle in dispersione acquosa di dimensioni $1 \div 100 \mu\text{m}$. Il meccanismo separativo in GFFF si sviluppa per l'azione del campo gravitazionale terrestre applicato perpendicolarmente ad un flusso di fase mobile che scorre all'interno di un canale capillare a sezione rettangolare [2]. La teoria generale della FFF prevede che i tempi di ritenzione delle particelle frazionate in GFFF siano inversamente proporzionali alle loro dimensioni. Pertanto, al fine di vagliare le possibilita' di *size analysis* di tale tecnica, in questo lavoro sono stati utilizzati campioni di silice per uso HPLC in quanto reperibili sia caratterizzati che riproducibili per forma e dimensioni.

Frattogrammi di silice di diverso tipo (*sferica* o *irregolare*) e diametro nominale sono stati realizzati in varie condizioni di *flusso* e tipo di *fase mobile* al fine di dimostrare l'effetto di tali parametri sulla ritenzione e quindi sulla accuratezza dell'analisi dimensionale derivata. Nell'ambito della verifica delle possibilita' di applicare la tecnica GFFF all'analisi quantitativa di silici in dispersione, viene presentata inoltre un'applicazione del metodo per la determinazione diretta, dall'area della banda di frazionamento, della *quantita' assoluta* di analita in sistemi a flusso [3].

[1] J.C. GIDDINGS, Science, **260**, 1456(1993)

[2] J.C. GIDDINGS, M.N. MYERS, Sep. Sci. Technol., **13**, 637(1978)

[3] G. TORSI, G. CHIAVARI, C. LAGHI, A.M. ASMUNSDOTTIR, F. FAGIOLI,
R. VECCHIETTI, J. Chromatogr., **482**, 207(1989)

INTERAZIONE BIOSPECIFICA, METODI CROMATOGRAFICI E RADIOMARCATORI NELL'ANALISI DI BIOMOLECOLE

G. Raspi, A. Lo Moro, M. Spinetti

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa, tel. 050 918111

Le biomolecole sono state selezionate nel corso dell'evoluzione biologica per la loro capacità di manifestare funzioni particolari nella cellula.

La ricerca descritta in questa comunicazione ha lo scopo di evidenziare e di misurare concentrazioni di biomolecole presenti in matrici biologiche, in vista dell'applicazione dei metodi approntati nel confronto tra campioni prelevati da soggetti indenni e quelli provenienti da soggetti con alterazione di alcune funzioni fisiologiche dell'organismo.

L'indagine è stata iniziata con l'esame del problema della determinazione analitica di alcune proteasi di tipo serinico, le quali hanno un ruolo importante in numerosi processi fisiologici e sono largamente usate in biochimica sperimentale. Le procedure di analisi più frequentemente usate sono di tipo spettrofotometrico: esse si basano sull'idrolisi, per catalisi enzimatica in condizioni controllate, di un substrato appropriato oppure sull'uso di inibitori di tipo proteico, che formano complessi molto stabili e a stechiometria nota con le proteasi. Queste procedure sono non specifiche e non permettono di distinguere tra più proteasi presenti contemporaneamente, che è invece l'eventualità più probabile quando i campioni sono ottenuti da matrici biologiche. Per ovviare a tale limitazione, il nostro approccio al problema analitico utilizza la formazione di complessi stabili enzima-inibitore, con proteasi singole o in miscela, e la separazione dei complessi mediante cromatografia di interazione idrofobica (HIC), che presenta versatilità e ampio potere di risoluzione. Risulta così possibile seguire i vari complessi formati, qualitativamente e quantitativamente, attraverso i loro segnali cromatografici, permettendo l'individuazione sicura e la determinazione contemporanea di più enzimi.

Gli aspetti principali del metodo sono:

- la formazione di complessi stabili inibitore-enzima e la loro rivelazione con la tecnica HIC che garantisce un'identificazione non ambigua.

- la determinazione di singoli enzimi, ad esempio per controlli in processi industriali di purificazione enzimatica o per accertamento della relazione stechiometrica intercorrente tra enzima e inibitore.
- la determinazione simultanea di più enzimi con un minimo di operazioni preliminari.

La procedura, provata su alcuni modelli, è semplice ed ha mostrato accuratezza e precisione adeguate.

Allo scopo di evitare interferenze sul segnale UV, possibili per la presenza contemporanea di specie non reattive con l'inibitore e di estendere la metodologia anche a queste matrici complesse, è proposto l'uso di inibitori marcati, il cui segnale radiochimico è facilmente rivelabile e rigorosamente misurabile dopo la separazione cromatografica. Inoltre, inibitori praticamente carrier-free permettono di estendere la determinazione quantitativa a limiti di concentrazione estremamente bassi.

Nella comunicazione è descritta in particolare la metodologia, sono riportati alcuni esempi di applicazione su sistemi di enzimi, risultati e limiti di errore ed è analizzata la possibilità di estensione e di applicazione del metodo.

HYDROLYSIS METHOD USING MICROWAVES. DETERMINATION OF SIALIC ACIDS IN BIOLOGICAL SYSTEMS. A. Laganà, G. Fago, A. Marino, B. Pardo Martinez, R. Ricciarello.

Department of Chemistry, "La Sapienza" University, P.le Aldo Moro 5,
00185 Rome, Italy. Tel (06) 49913679, FAX (06) 490631

The sialic acids are a family of N- and O- substituted derivatives of neuraminic acid, a nine-carbon polyhydroxyamino-ketoacid sugar (5-amino-3,5-di-deoxy-D-glycero-D-galacto-nonulosic acid), usually found in the terminal residues of eucaryotic oligo- or polysaccharides, gangliosides, glycoproteins and glycolipids. The most commonly occurring sialic acids are the two N-substituted forms: N-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) and N-glycolylneuraminic acid (Neu5Gc). Increased serum levels of these compounds have been observed in patients with cancer and various other diseases, as well as in patients with congenital metabolic disorders.

The most commonly used methods for their determination in biological samples are those involving thiobarbituric acid, colorimetric and fluorometric assays in which arsenite salts are used as reducing agents, which have been classified as carcinogens and their sensitivity is unsatisfactory.

Recently, the HPLC method with fluorometric detection using 1,2-diamino-4,5-methylenedioxybenzene (DMB), a fluorogenic reagent for α -ketoacids, has been developed for the determination of Neu5Gc and Neu5Ac in human and rat sera which is very sensitive.

The liberation of sialic acids from glycoconjugates, which is necessary for their separation and determination, is most often achieved by means of acid hydrolysis. If acid hydrolysis is to be used for the release of sialic acids, it is important to minimize the destruction due to hydrolysis itself in order to reduce its possible interference in the subsequent derivatization and separation. In the present study we propose a method of analysis involving hydrolysis by means of microwaves as an alternative to acid hydrolysis. In order to optimize the release of sialic acids and to minimize the effect of destruction, the following analytical variables were investigated: temperature, time and concentration of the acid. This method successfully achieve the cleavage of the glycosidic bonds and reduces destruction and analysis time. We investigated the quantitative determination and their distribution in several rat biological

systems (serum, submandibular, sublingual and parotid glands. The neuraminic acids contained in the samples are released in the presence of 2 M CH_3COOH by means of microwave hydrolysis (time required only 10 minutes); after derivatization, the compounds were separated on a reversed phase column by means of isocratic elution using a mobile phase of water (pH = 3 with H_3PO_4)-methanol-acetonitrile (86:6:8,v/v). Fluorescence detection was performed at an excitation wavelength of 373 nm and an emission wavelength of 448 nm.

Our results for serum are in agreement with the literature: the Neu5Gc/Neu5Ac ratio (expressed in $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$) was reported as 3/97 by Hara, while the ratio we found was 9/91.

In the case of Neu5Gc and Neu5Ac in the salivary glands of the rats investigated, we found that the sublingual gland contained mainly Neu5Ac, the parotid gland contained about six times as much Neu5Ac, while the submandibular gland contained about half as much Neu5Ac.

SIMULAZIONE NUMERICA DELLA CROMATOGRAFIA NON-LINEARE CON METODO MONTE CARLO

Francesco Dondi, Maurizio Remelli, Pietro Munari

Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara,
via Luigi Borsari 46, I-44100 Ferrara, ITALIA.

Tel: +39 (0)532 291154; Fax: +39 (0)532 240709;

L'eluizione non lineare in cromatografia insorge quando il fattore di carica, cioè il rapporto tra quantità di campione e di fase stazionaria, non è infinitamente piccolo. Il comportamento non lineare in cromatografia ha notevoli risvolti pratici; ad esempio, nella cromatografia preparativa si opera sempre con fattori di carica elevati, poiché lo scopo è la produzione di rilevanti quantità di prodotti puri. L'opposto accade nella cromatografia analitica con superfici eterogenee che determinano codatura cinetica. In questo secondo caso, è la piccola quantità di centri eterogenei ad adsorbimento forte, rispetto al campione, a determinare l'effetto, in questo caso indesiderato poiché peggiora la separazione.

La modellizzazione teorica della cromatografia non-lineare è essenzialmente basata sulla soluzione numerica di equazioni di bilancio di massa differenziali. Tuttavia, queste soluzioni sono di complesso trattamento e risultano intrattabili quando si hanno sistemi multicomponenti.¹

Si è sviluppato il metodo Monte Carlo di simulazione del processo cromatografico con lo scopo di studiare i sopra menzionati problemi ed, in generale, al fine di meglio comprendere e modellizzare l'eluizione cromatografica partendo da un punto di vista microscopico. Il modello è quello della migrazione stocastica² di un certo numero di molecole trattate in modo simultaneo all'interno di un reticolo di siti della fase stazionaria. Questo modello è quindi in grado di considerare sin dall'inizio le interazioni soluto-soluto sopra il sito.

Vengono presentate le relazioni tra quantità dinamiche (tempi di permanenza su un sito, frequenza di contatto gas-solido), termodinamiche (costanti di partizione,

isoterma di adsorbimento) e cromatografiche (fattore di capacità a diluizione infinita), nell'ipotesi di un adsorbimento localizzato monostrato, tipo Langmuir.³

Il programma di calcolo Monte Carlo è stato validato rispetto alle soluzioni analitiche del modello stocastico di cromatografia non-lineare di Giddings e Eyring.^{4,5} Viene discussa la corrispondenza fra parametri di simulazione e realtà all'interno del processo di scaling di un caso reale. Vengono presentati gli effetti di isoterma di tipo Langmuir.

- 1 S. GOLSHAN-SHIRAZI, G. GUIOCHON, in "Theoretical Advancement in Chromatography and Related Separation Techniques", NATO ASI Series, Vol. 383, F.Dondi and G.Guiochon eds., Kluwer Acad. Publs., Dordrecht 1992, pp 1-136.
- 2 F. DONDI, G. BLO, M. REMELLI, P. RESCHIGLIAN, in "Theoretical Advancement in Chromatography and Related Separation Techniques", NATO ASI Series, Vol. 383, F.Dondi and G.Guiochon eds., Kluwer Acad. Publs., Dordrecht 1992, pp 173-210.
- 3 J. deBOER, "The Dynamical Character of Adsorption", Clarendon Press, Oxford, 1960.
- 4 J.C. GIDDINGS, H. EYRING, *J. Phys. Chem.*, **59**, 416, (1955).
- 5 F. DONDI, M. REMELLI, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1885, (1986).

APPLICAZIONI DELLA TECNICA HPLC A INTERAZIONE IONICA NELL'ANALISI AMBIENTALE.

D.Giacosa, C.Abrigo, M.C.Gennaro

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino

Via P. Giuria, 5 - Torino

tel. 011/6707626, fax 011/6707615

Grazie alla sua versatilità, la tecnica di cromatografia HPLC con reagente di interazione ionica ha permesso interessanti applicazioni nell'analisi ambientale.

Uno studio, che si inserisce in un progetto nazionale per la salvaguardia della laguna di Venezia, è volto alla determinazione di anioni inorganici nelle acque di mare. A questo scopo si è sviluppato un metodo che permette in una sola eluizione cromatografica e mediante l'utilizzo in serie dei rivelatori spettrofotometrico e conduttometrico la simultanea separazione e determinazione di nitriti, nitrati, ioduri, bromuri, cloruri, solfati. La discussione e il confronto dei dati analitici ottenuti per campioni di acqua prelevati in laguna in funzione della posizione geografica, della stagionalità e della marea permette di trarre utili informazioni per la valutazione del livello di inquinamento e dell'entità e periodicità degli scambi di acqua tra laguna e mare aperto.

Un altro tema di ricerca nell'analisi ambientale concerne lo sviluppo di metodi per la separazione di pesticidi appartenenti a diverse classi funzionali, quali triazine, pesticidi ureici e fenossiacidi. Sulla base dei risultati dello studio condotto sulla dipendenza della ritenzione dalle diverse condizioni sperimentali e dalle proprietà dei soluti, i metodi sono stati ottimizzati per quanto riguarda risoluzione, sensibilità e selettività. In appropriate condizioni sperimentali si è messo a punto un metodo che consente la separazione di una miscela complessa di pesticidi appartenenti alle diverse classi studiate, con limiti di rilevabilità inferiori alle concentrazioni soglia imposte dalle normative europee.

La scelta di diverse condizioni (concentrazione e proprietà chimiche del reagente di interazione, percentuale di modificatore organico e pH della fase mobile, lunghezza d'onda di rivelazione) permette di rendere il metodo selettivo nei confronti di alcuni componenti della miscela, di risolvere problemi di identificazione,

di risoluzione e spesso di interferenza da parte di specie presenti nelle diverse matrici reali.

I metodi sviluppati sono stati applicati nell'analisi di acque di fiume, di mare, di risaia e di diversi tipi di suolo.

Riferimenti

- M.C.GENNARO, C.ABRIGO, E.MARENGO, A.LIBERATORI

A selective determination of azide by ion-interaction reversed-phase HPLC
J. Liq. Chromatogr. **16**, 2715-2730 (1993)

- M.C.GENNARO, E.FERRARA, O.ABOLLINO, A.VANNI, B.M.PETRONIO,
G.PETRUZZELLI, A.LIBERATORI

Multi-method analysis in studies of characterization and degradation of urban sludges.

Int. J. Environm. Anal. Chem. **53**, 101-114 (1993)

- M.C.GENNARO, C.ABRIGO, G.SAINI

Simultaneous determination of nitrite, nitrate, iodide, chloride and sulfate in Venice lagoon water by ion-interaction reversed-phase HPLC chromatography and dual detection.

Ann.Chim. **83**, 125-146 (1993)

- M.C.GENNARO, C.ABRIGO, D.GIACOSA, G.SAINI

The role of tide on the composition of Venice lagoon water. Determination of phosphate, silicate, nitrite, nitrate, iodide, bromide and sulfate by spectrophotometry and HPLC ion-interaction chromatography.

J. Environm. Sci. and Health, in stampa

- M.C.GENNARO

Reversed-phase Ion-Pair and Ion-Interaction Chromatography. Retention mechanisms. Interdependence of chromatographic factors. Applications. Chemometric optimization.

Advances in Chromatography, P.R.Brown and E.Grushka Ed., Marcel Dekker, Inc., NY 10016, vol. **35** (giugno 1994), in stampa.

LA TECNICA HPLC A INTERAZIONE IONICA NELL'ANALISI FARMACOLOGICA E CHIMICO-CLINICA-DIAGNOSTICA.

C.Abrigo, D.Giacosa, M.C.Gennaro

Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino,
Via P.Giuria, 5 - Torino, Italia tel. 011/6707626 fax 011/6707615

C.Baldin, M.T.Martelletti

Unità Socio Sanitaria Locale n. 76 - Casale Monferrato (AL)

F.Bogetto, P.Prolo, U.Albert, L.Ravizza

Istituto di Clinica Psichiatrica dell'Università di Torino,
Via Cherasco, 11 - Torino

Di sempre crescente interesse sociale è lo sviluppo di nuovi metodi analitici accurati, riproducibili, sensibili e rapidi per la identificazione e determinazione in fluidi biologici di specie la cui presenza o quantità possa essere considerata indice di patologia incipiente o in atto.

In questo laboratorio sono già stati messi a punto metodi di cromatografia a interazione ionica per il controllo della concentrazione nel plasma umano di teofillina (usata come farmaco stimolatore del sistema nervoso centrale) e per il dosamento di glutatione (farmaco usato come radical scavenger e nella terapia di intossicazioni ed effetti secondari di trattamenti chemioterapici).

Viene qui presentato un metodo di cromatografia ad interazione ionica per il dosamento nel siero umano di creatinina, la cui concentrazione è un indice importante per la diagnosi di patologie renali, muscolari e della tiroide. Il metodo non è soggetto ad interferenze da parte di bilirubina, glucosio, acido ascorbico, acido urico, acido acetoacetico, DOPA (3,4-dihydroxyphenylalanine) e acido ippurico, e mostra limite di rilevabilità di 0.1 ppm.

Al fine di proporlo come possibile metodo di riferimento, i risultati ottenuti per diversi campioni di plasma e per soluzioni certificate sono stati confrontati mediante test statistici di intercalibrazione con i risultati ottenuti per i medesimi campioni in laboratori ospedalieri mediante il metodo colorimetrico di Jaffè e il metodo enzimatico CRDI.

Un metodo con limite di rilevabilità di 0.1 ppm è stato sviluppato per la determinazione della isoniazide, agente antitubercolotico e antimicotico caratterizzato da una struttura simile alla piridoxamina e in grado di inibire nel bacillo della tubercolosi la reazione enzimatica catalizzata da piridoxamina. Il metodo è stato applicato al dosamento di isoniazide in preparazioni farmaceutiche.

Un'altra applicazione riguarda la terapia farmacologica del disturbo ossessivo-compulsivo, basato sul rapporto tra risposta clinica e livello plasmatico del farmaco fluoxetina e dei suoi metaboliti. Si è sviluppato a questo proposito un metodo di cromatografia a interazione ionica che permette, con buona risoluzione, la determinazione nel plasma sanguigno di fluoxetina e norfluoxetina, suo principale metabolita.

Riferimenti.

- M.C.GENNARO, C.ABRIGO Separation of reduced and oxidized glutathione in a pharmaceutical preparation by ion-interaction reversed-phase HPLC.

J. Pharmac. Biomed. Analysis, **10**, 61-65 (1992)

- M.C.GENNARO, C.ABRIGO, P.BIGLINO Quantification of theophylline in human plasma by reversed-phase ion-interaction high-performance liquid chromatography and comparison with TDx fluorescence polarization immunoassay procedure.

The Analyst, **117**, 1071-1074 (1992)

- M.C.GENNARO Reversed-phase Ion-Pair and Ion-Interaction Chromatography. Retention mechanisms. Interdependence of chromatographic factors. Applications. Chemometric optimization.

Advances in Chromatography, P.R.Brown and E.Grushka Ed., Marcel Dekker, Inc., NY 10016, vol. **35** (giugno 1994), in stampa

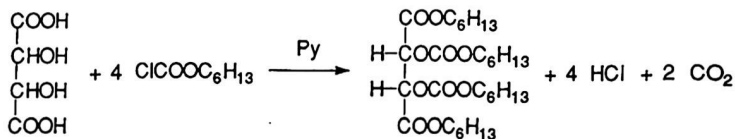
DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF HIGHLY HYDROPHILIC COMPOUNDS IN WATER BY DIRECT DERIVATIZATION AND GC - CHEMICAL IONIZATION MS.

Marco Vincenti, Claudio Minero, Stefania Lago, Ezio Pelizzetti

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 5,
10125 Torino, Tel : (011) 670.7630, Fax.: (011) 670.7615.

The determination of highly hydrophilic compounds in water, such as polycarboxylic acids and polyhydroxy-amines, is extremely difficult because (i) they cannot be extracted into an organic solvent, (ii) their chromatographic separation and detection is difficult, (iii) they are hardly derivatized in aqueous matrix, due to the hydrolysis of whatever derivatizing agent used. Hušek et al. (Ref 1-2) showed that derivatization of moderately hydrophilic compounds can be achieved in the presence of some percentage of water using methyl- or ethyl chloroformate for the derivatization. However, we verified that either these reagents failed to derivatize highly hydrophilic compounds, or the derivatization products could not be extracted from the reaction medium; the derivatization of hydroxycarboxylic acids did not work in a purely aqueous solvent.

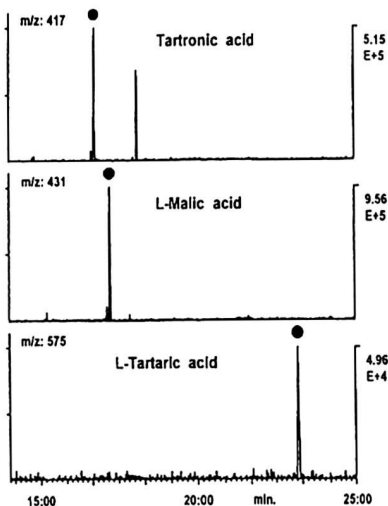
We developed a new procedure (Ref. 3-4) that allow to derivatize a large set of polar groups in highly hydrophilic substances (polyhydroxy-polycarboxylic acids, glycols, hydroxylamines, dihydroxybenzenes and aminophenols) directly in water, so that preliminary extraction and fractionation procedures can be avoided. The key element of this methodology is the specific derivatizing agent used, namely n-hexyl chloroformate, which proved to be much more effective than other alkyl and aryl chloroformates. Carboxylic, hydroxylic and amino groups are converted to hexyl esters, carbonates and carbamates, respectively, as exemplified in the following scheme, where Py stays for pyridine and DCHC for dicyclohexylcarbodiimide, both being catalysts.



Due to the introduction of various hydrophobic hexyl groups in the structure, the derivatization products can be quantitatively extracted in n-hexane in one step. The extract can subsequently be analyzed by GC-MS. The whole procedure takes only 3 minutes from sample collection to injection into the GC. EI mass spectra can neither be used for the structural identification of the derivatives nor for their quantitation, due to the extensive and unspecific fragmentation observed.

Positive ion CI is the ionization method of choice, since it provides, for all derivatives, both the protonated molecular ion and a meaningful fragmentation.

The results can be plotted as mass-chromatograms, as reported in Figure for the molecular ions of tartronic, malic and tartaric acid derivatives: initial concentration of these three analytes in water was 5 ppb, while a 30-times concentration was achieved by partial vaporization of the extraction solvent (*n*-hexane). In general, detection limits in the low ppb range were found for most of the compounds studied. Calibration curves exhibited a good linearity within a 2-3 orders of magnitude, so that quantitative determinations were possible.



The derivatization method was applied to 32 different standards including polyhydroxy and polycarboxylic acids (methylmalonic, L-tartaric, tartronic, L-malic, lactic, maleic), small carboxylic acids (acetic, propionic, propiolic, oenantic, glycolic), phenols (phenol, catechol, resorcinol, hydroquinone), glycols (ethylene-, diethylene-, triethylene glycols, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol), hydroxylamines (hydroxylamine, N-methyl- and O-methyl-hydroxylamine, N,O-dimethyl- and N,N-dimethyl-hydroxylamine) aminophenols (2-, 3- and 4-aminophenol and aniline) and other functionalized amines (hydrazine, formamidoxime, hydroxyurethane and acetohydroxamic acid).

A large set of experimental parameter was investigated in order to optimize the derivatization and detection conditions, including the reaction medium, the ionic strength, the catalyst, the reaction temperature, the sequence and times of the procedure steps, the derivatizing agent (methyl-, ethyl-, n-butyl-, n-hexyl-, phenyl- and benzyl chloroformates), the chemical ionization reagent gas and its pressure within the ion source. Although the procedure was developed in distilled water, it was verified that complex matrices such as salty water (Ref. 3), crude river water and wine (Ref. 4) does not interfere with the derivatization and determination of analytes.

1. Hušek, P. *J. Chromatogr.* 1993, 630, 429-437.
2. Hušek, P.; Huang, Z.-H.; Sweeley, C.C. *Anal. Chim. Acta* 1992, 259, 185.
3. Minero, C.; Vincenti, M.; Lago, S.; Pelizzetti, E. *Fres.J. Anal Chem.* in press.
4. Vincenti, M.; Minero, C.; Pelizzetti, E. *Annali Chim. (Rome)* 1993, 83, 511.

FORMATION OF CONDENSATION PRODUCTS IN ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES. THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DICHLOROPHENOLS ON TiO₂

Claudio Minero, Ezio Pelizzetti, Michela Segal and Marco Vincenti

Dipartimento di Chimica Analitica, via P.Giuria 5, 10125 Torino, Italy

☎ 011-6707632 ☎ 011-6707615

The use of oxidants for water remediation and disinfection can lead to formation in the treated water of by-products through the reaction of the oxidant with the organic and inorganic matter [1]. Some of these by-products have been found to be of human health concern. Examples of this sort are the formation of trihalomethanes and chlorinated aromatics during disinfection with chlorine, oxidized products by the interaction of chlorine with organics on activated carbon, aldehydes and ketones from ozone treatment, dibenzofuranes, dibenzodioxins and related compounds from oxidation of phenol in supercritical water.

The TiO₂-mediated photocatalysis is a possible treatment process for water decontamination.[2] In this process, light of suitable energy (generally, at wavelength less than 400 nm, or solar light) generates electron/hole pairs. Both species can contribute to the organic substrate degradation being the potential of the hole and of the conduction band electron sufficient to oxidize or reduce many organic molecules. In aerated solution dioxygen is an effective scavenger of the conduction band electrons. Complete mineralization into carbon dioxide and, eventually, inorganic ions has been assessed for an extensive range of organic molecules.

The ability to mineralize dichlorophenols (DCPs) in aqueous solution by means of photocatalysis has already been demonstrated.[3] During the decontamination process, due to their structure and to the operating radical oxidation mechanism, these compounds can lead to formation and persistence of condensation by-products, namely polychlorobiphenyls (PCBs), polychlorodibenzofuranes and polychlorodibenzodioxins. These possible intermediates can potentially yield an outflow more toxic than the starting solution. Limited attention has been dedicated insofar to the formation of these dangerous intermediates and to the occurrence of other noxious by-products. Recently we reported the formation of traces of chloro-hydroxy derivatives of biphenyls during the photocatalytic transformation of 1,2,4-trichlorobenzene on TiO₂. [4]

The formation and the following disappearance of condensation products from DCPs is here reported. We studied the photocatalytic degradation of the six DCP isomers at relatively high concentration (20 mg L⁻¹). The transient concentration of condensation intermediates is maximum when relatively high

amounts of DCPs are dissolved in aqueous TiO₂ suspensions and these are irradiated for short time periods.

The qualitative identification of the condensation products was performed from interpretation of their EI and NI-Cl mass spectra and on the basis of chromatographic and chemical considerations. From experimental data it is possible to conclude that condensation products are not (poly)hydroxypolychlorobiphenyl ethers or -dibenzodioxins. We have identified 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetrachlorobiphenyl, for which a standard was available, as one of the condensation products from 2,6-DCP. Yet, the reason to rule out (poly)hydroxypolychlorobiphenyl ethers as condensation products proceeds from experiments run in NI-Cl-MS, where PCBs were found to produce an extremely high response, while (poly)hydroxypolychlorobiphenyl ethers and polychlorodibenzodioxins are known to have a much lower cross section for electron capture. In our case, all GC peaks classified as polyhydroxyPCBs from GC-EI-MS were found also in GC-NI-Cl-MS experiments, exhibiting high intensity and comparable relative abundance, confirming the former identification.

We identified from 9 to 23 different condensation products for every DCP. The predominant ones are tetrachloro-trihydroxy-biphenyls, tetrachloro-dihydroxy-biphenyls, trichloro-trihydroxy-biphenyls and trichloro-dihydroxy-biphenyls.

Quantitative determination of condensation products has been executed in EI, using a procedure based on the addition of internal standards. Biphenyls were quantitatively extracted from the reaction slurry by continuous liquid-liquid extraction. The maximum concentration is in the part-per-billion range, depending on the DCP isomer considered. 2,3-DCP and 2,6-DCP give the highest concentrations.

Since condensation products belong to the class of biphenyl derivatives and these are completely destroyed before the initial DCPs completely disappear, the TiO₂-mediated oxidation process can be considered as a safe process.

- [1] E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero and M. Vincenti, "Disinfection By-Products in Drinking-Water Treatments. Mechanism of Formation, Analysis and Research Needs", *Chim. Ind.* (1994), in press
- [2] E. Pelizzetti, C. Minero and M. Vincenti, in "Technologies for Environmental Cleanup: Toxic and Hazardous Waste Management", A. Avogadro and R.C. Ragaini eds., ECSC (1994), p 101.
- [3] J.C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti and P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72 (1993) 261-267
- [4] E. Pelizzetti, C. Minero, M. Sega and M. Vincenti, in "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi eds., Elsevier, New York (1993), p 291.

OCCURRENCE OF OXIDATIVE AND REDUCTIVE PATHWAYS IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AROMATICS WITH NITROGEN-CONTAINING SUBSTITUENTS

P.Piccinini, C.Minero, M.Vincenti and E.Pelizzetti

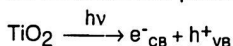
Dipartimento di Chimica Analitica, via P.Giuria 5, 10125 Torino, Italy

☎ 011-6707632 ☎ 011-6707615

Aromatic compounds bearing nitrogen-containing substituents (e.g. nitro-, nitroso-, amino-) are present in a variety of products, including pesticides, dyestuff, drugs, explosives, etc. Chemicals of these families have been detected in ambient freshwater, marine environments, drinking water supplies and also in atmospheric particulates as a consequence of direct emission or photochemical reactions.

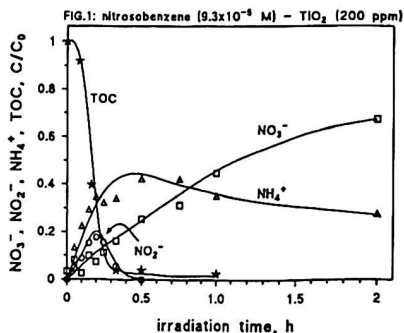
Purification of large volumes of effluents containing these derivatives is therefore of great interest and, since some of them are resistant to microbial degradation, chemical methods of treatment (e.g. hydrogen peroxide, ozone with or without UV light) have been proposed. Because photocatalytic processes have been demonstrated to be efficient in the complete mineralization (i.e. final formation of carbon dioxide and inorganic ions) of organic compounds[1], their application to these compounds has been investigated.

The process is based on the generation by light of proper wavelength of redox active species at the semiconductor particle surface.



In aerated solution trapped electrons may be scavenged by oxygen, while the vacancy can generate very oxidizing species (e.g. hydroxyl radical).

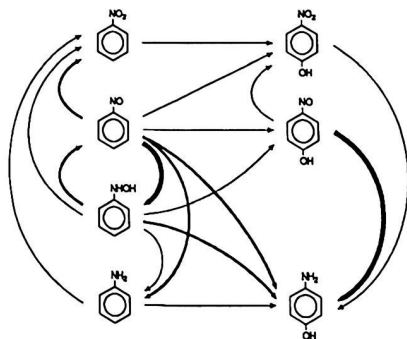
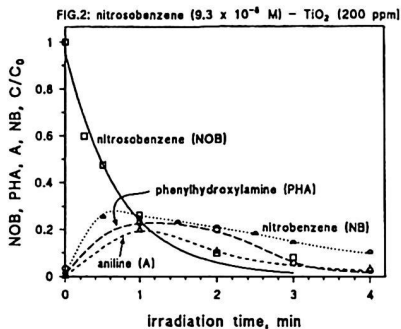
The irradiation of nitrobenzene[2], nitrosobenzene phenylhydroxylamine and aniline in aerated aqueous solution and in the presence of TiO_2 at pH ca. 5 leads to the virtually complete disappearance of the organic carbon content and the formation of nitrate and



ammonium ions (nitrite ion may be observed at early irradiation times) (see Fig.1 for nitrosobenzene degradation).

Interestingly the ratio nitrate/ammonium ion is dependent on several experimental parameters (concentration of organic and catalyst, pH, irradiation intensity and time) and on the oxidation state of nitrogen in the initial compound. For example under the same experimental conditions and the same irradiation time (4 hours) a ratio nitrate to ammonium of 6:1 is observed in the nitrobenzene photocatalytic transformation^[3], whereas a ratio 2:1 for nitrosobenzene and 1:3 for aniline are reached. Since very little amount of ammonium ions is formed in these conditions when nitrate or nitrite ions are treated under photocatalytic conditions, this observation can be rationalized suggesting that ammonium ions are mainly formed through reductive pathways involving the nitrogen containing group still linked to the aromatic moiety. In this light analysis of the intermediate formed (HPLC and GC/MS after derivatization) allowed to detect the formation of reduced organic compounds (e.g. phenylhydroxylamine and aniline from nitrosobenzene) as shown in Fig.2.

The scheme represents the transformations occurring under photocatalytic conditions for these related compounds. Further hydroxylation and oxidation lead to the opening of the ring and to the final mineralization.



REFERENCES

1. D.F.Ollis, E.Pelizzetti, N.Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25**, 1522;
2. E.Pelizzetti, C.Minero, P.Piccinini, M.Vincenti, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **125**, 183;
3. C.Minero, E.Pelizzetti, P.Piccinini, M.Vincenti, *Chemosphere*, 1994, **28**, 1299.

DETERMINAZIONE SIMULTANEA DI RUFLOXACINA E TEOFILLINA IN PLASMA UMANO MEDIANTE HPLC

Giuseppe Carlucci e Pietro Mazzeo

Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali - Università dell'Aquila - Via Vetoio - 67010 Coppito (AQ) - Fax 0862-432573

E' ben nota l'interazione farmacocinetica tra la teofillina, farmaco largamente usato quale broncodilatatore, e vari agenti chemioterapici a struttura fluorochinolonica.

Nell'intento di valutare l'effetto della somministrazione contemporanea di teofillina e di rufloxacin, fluorochinolone di recente introduzione in terapia, sulla dose efficace del broncodilatatore, è stato messo a punto un metodo per la determinazione simultanea dei due farmaci nel plasma umano.

La metodologia impiegata prevede estrazione liquido-liquido delle due sostanze dal plasma, mediante utilizzazione di una miscela diclorometano-etero etilico (80:20), e successiva analisi per cromatografia liquida ad alta efficienza in fase inversa su colonna Spherisorb S5 ODS 2 (25 cm x 4.6 mm), munita di precolonna Spherisorb ODS 10 µm

(2 cm x 4.6 mm), impiegando come fase mobile una miscela costituita da acetonitrile (15 v) e da una soluzione di solfato acido di tetrabuttilammonio in tampone fosfato a pH 3 (1.5 g/l) (85 v), dispensata con un flusso di 1.3 ml/min, con una lunghezza d'onda di rivelazione pari a 280 nm.

Nelle condizioni descritte si ottiene un'ottima separazione delle due sostanze, senza alcuna interferenza da parte di altre componenti del plasma, in tempi di analisi sensibilmente ridotti, con risultati accurati e precisi.

DETERMINAZIONE SIMULTANEA DI NEOPTERINA E PSEUDOURIDINA URINARIE MEDIANTE HPLC. RISULTATI PRELIMINARI DI UNO SCREENING SU PAZIENTI AFFETTI DA CANCRO.

M. La Sorsa, F. Palmisano, T. Rotunno

Dipartimento di Chimica Universita' di Bari Via E. Orabona 4 70126 Bari

Fax 080 544 2026

La neopterina (Npt), una pteridina derivata dal trifosfato di guanosina, e la pseudouridina (Psu), un nucleoside modificato proveniente dalla degradazione del t-RNA, sono stati studiati intensamente per il loro uso come indicatori prognostici per pazienti affetti da diversi tipi di tumore.

Studi diretti a chiarire la relazione fra le pteridine, il sistema immunitario e tumori hanno indicato una alterazione del metabolismo delle pteridine durante il decorso della malattia maligna, come dimostrato dall'aumento della escrezione urinaria di neopterina e biopterina. L'analisi della neopterina urinaria e' diventata importante per il monitoraggio di malattie quali: infezioni virali, neoplasie ematiche, tumori della prostata e del tratto urinario, tumori del seno, dell'utero e delle ovaie, AIDS e rigetto nei trapianti.

La pseudouridina viene trovata nel t-RNA ad alte concentrazioni. Essa non viene reincorporata nel t-RNA e la mancanza di un meccanismo per la sua degradazione rende la secrezione urinaria di questo nucleoside un indice ideale delle modificazioni conformazionali e strutturali del t-RNA, come anche della sua velocita' di turnover. Livelli di Psu al di sopra della normalita' sono stati misurati nelle urine di pazienti affetti da cancro. Il monitoraggio della Psu urinaria si e' rivelato utile per la valutazione diagnostica e prognostica di pazienti affetti da tumore, incluso il mesotelioma per il quale gli altri metodi diagnostici sono difficili e dolorosi.

Attualmente la creatinina (Cre) viene considerata uno standard interno ideale per entrambi i marcatori. Infatti sono i rapporti [Psu]/[Cre] e [Npt]/[Cre] ad essere considerati parametri significativi piu' che le singole concentrazioni [Psu] e [Npt]. Inoltre, entrambi i rapporti sono costanti sia nei campioni di urina estemporanei sia nelle urine delle 24 ore.

Npt, Psu e Cre sono normalmente determinati(1-4) con metodi indipendenti su differenti aliquote del campione con la conseguenza di un aumento della variabilita' associata ai rapporti [Psu]/[Cre] e [Npt]/[Cre].

E' stato messo a punto un metodo HPLC con rivelazione UV e fluorescenza capace di determinare simultaneamente Psu, Npt e Cre nella stessa aliquota di urina. Questa procedura e' semplice e rapida poiche' richiede solo la diluizione di un campione filtrato di urina e la sua diretta iniezione in colonna. Perdite di analita come anche i contributi alla varianza dei risultati sono minimizzati a causa del ridotto numero di operazioni. I rapporti Psu/Cre e Npt/Cre espressi come area dei rispettivi picchi nello stesso cromatogramma, sono altrettanto significativi dei rapporti di concentrazione, ma con il vantaggio di non richiedere calibrazione e di essere indipendenti dalla instabilita' del sistema analitico.

La validita' della pseudouridina e della neopterina come marcatori tumorali viene confermata dai risultati ottenuti per una quarantina di soggetti normali ed un centinaio di pazienti affetti da cancro.

Bibliografia

1. K.C. Kuo, C.W. Gehrke, R.A. McCune, T.P. Waalkes, E. Borek, *J. Chromatogr. Biomedical Appl.* 145 (1978) 383
2. A. Hausen, D. Fuchs, K. Konig, H. Wachter, *J. Chromatogr.* 227 (1982) 61
3. F. Palmisano, T. Rotunno, A. Guerrieri, P.G. Zambonin, *J. Chromatogr. Biomedical Appl.* 493 (1989) 35
4. F. Palmisano, A. Guerrieri, T. Rotunno, P.G. Zambonin, *Chromatographia* 28 (1989) 605

DETERMINAZIONE RAPIDA DI METIL ESTERI IN CARBURANTI DIESEL OTTENUTI DA OLI VEGETALI

P. De Filippis, C. Giavarini, M. Scarsella, M. Sorrentino*

Dip. Ingegneria Chimica, Università degli studi di Roma "La Sapienza"

Via Eudossiana 18, 00184 Roma tel. 44585565, fax 44585416

*Dip. delle Dogane, Ispettorato Generale per i Servizi Chimici

L'uso di oli vegetali come potenziali sostituti degli attuali carburanti diesel derivati dal petrolio ha suscitato largo interesse negli ultimi anni, specialmente a causa dei problemi di impatto ambientale connessi con l'uso del carburante diesel convenzionale. Gli oli vegetali presentano un buon potere calorifico e nell'uso come combustibili producono gas esausti esenti da SO_x e con un ridotto contenuto di CO e di aromatici policiclici. Il limite per il loro uso nei moderni motori diesel è la alta viscosità, circa dieci volte superiore a quella del gasolio.

I metodi maggiormente in uso per la riduzione della viscosità degli oli vegetali a valori tali da permetterne il loro uso come carburanti diesel comprendono la diluizione, la pirolisi, il microemulsione e la transesterificazione: il metodo industriale attualmente più applicato in Europa è la transesterificazione base-catalizzata, mediante la quale dai trigliceridi di acidi grassi costituenti l'olio vegetale vengono prodotti metil esteri¹.

il prodotto transesterificato, di bassa viscosità, può essere utilizzato nei moderni motori diesel senza modifiche o particolari precauzioni: la limitazione principale riguarda il contenuto massimo ammesso di quei prodotti, come glicerina e gliceridi di acidi grassi che nell'uso provocano la formazione di incrostazioni e i cui gas esausti risultano ricchi di acroleina. E' necessario quindi che il prodotto di transesterificazione risulti di elevata purezza, con un contenuto in metilesteri superiore al 98%.

I metodi analitici impiegati attualmente per la valutazione del contenuto di metil esteri di acidi grassi nei prodotti di transesterificazione sono basati su tecniche GLC, TLC/FID e HPLC/GPC²⁻³. Tali metodi analitici permettono la valutazione oltre che del contenuto di metil esteri anche del contenuto dei coprodotti mono- e digliceridi e dei trigliceridi eventualmente ancora presenti, ma risultano di difficile applicazione per un rapido quanto necessario controllo di processo "on line".

E' stato quindi messo a punto un metodo analitico rapido per la determinazione del solo contenuto di metil esteri in prodotti di transesterificazione, tale da poter essere utilizzato direttamente come controllo di processo.

Il metodo si basa sui differenti valori di viscosità presentati da esteri glicerici e metilici dei medesimi acidi grassi. Tale differenza di viscosità, spesso di almeno un ordine di grandezza, permette di determinare il contenuto di metil esteri della miscela a partire da una misura di viscosità fatta direttamente sul prodotto transesterificato.

Questa metodologia presuppone due approssimazioni: 1) i gliceridi (mono-, di- e trigliceridi) presenti nel prodotto transesterificato vengono considerati, ai fini del calcolo della viscosità della miscela, come un solo componente; 2) nel tratto di concentrazione in metil estere compreso tra 50 e 100% sono considerate trascurabili le interazioni polari tra i componenti la miscela.

Utilizzando oli di soia di diversa provenienza è stata eseguita una serie di reazioni di transesterificazione a differenti rese in metil estere, secondo le metodologie applicate industrialmente⁴, che prevedono l'uso, come catalizzatore, di NaOH e rapporti MeOH/olio superiori a 5.

Tutti i prodotti ottenuti sono stati analizzati per via gascromatografica, utilizzando la metodica analitica GLC messa a punto dalla Stazione Sperimentale Oli e Grassi⁵ (normalmente utilizzata a livello industriale), determinandone il titolo in esteri metilici, nonché in mono- di- e trigliceridi.

La determinazione della viscosità dei prodotti di transesterificazione è stata eseguita a varie temperature, utilizzando un microviscosimetro a caduta di sfera.

I dati di viscosità ottenuti sono stati quindi correlati con le concentrazioni in metil estere determinate gascromatograficamente, applicando l'equazione di Irving⁶:

$$\ln \eta_{\text{mix}} = \sum w_j \ln \eta_j$$

dove η_{mix} = viscosità della miscela

η_j = viscosità del componente j

w_j = frazione ponderale del componente j

Si ottiene così una serie di curve di taratura a diversa temperatura, utilizzabili direttamente dagli operatori per un controllo di processo.

Bibliografia

- 1 - A. W. SCHAWAB, M.O. BAGBY AND B. FREEDMAN, FUEL, **66**, 1372, (1987)
- 2 - J. GRAILLE, P. LOZANO, D. PIOCH, P. GENESTE, Oléagineux, **40**, 271, (1985)
- 3 - B. TRATHNIGG, M. MITTELBAACH, Journal of Liquid Chromatography, **13**, 95, (1990)
- 4 - H. STAGE, Fat Sci. Technol., **90**, 28, (1988)
- 5 - C.MARIANI, P.BONDIOLI, S.VENTURINI, E.FEDELI. Riv. Ital. Sostanze Grasse, **68**, 549, (1991)
- 6 - J. B. IRVING, NEL Rep. No 630, 631, Febr. 1977

SVILUPPO DI METODI HPLC E GC-MS PER LO STUDIO DELLA BIOTRASFORMAZIONE DI FLUOROPIRIMIDINE AD ATTIVITA' ANTINEOPLASTICA

A. Guerrieri (°), F. Palmisano e C.G. Zambonin

Dipartimento di Chimica, Università di Bari, via Orabona n° 4, 70126 BARI, ITALY - (°) Dipartimento di Chimica, Università della Basilicata, via N. Sauro n° 85, 85100 POTENZA, ITALY

Le fluoropirimidine sono molecole note per la loro attività antitumorale. Fra esse, il 5-fluorouracile (5-FU) può essere considerato uno dei farmaci più attivi nella terapia del cancro [1]. Recentemente sono stati sintetizzati nuovi omologhi del 5-FU [2] nel tentativo di ridurre gli inevitabili effetti tossici collaterali ed aumentare l'efficacia terapeutica. Esempificativo è il caso del profarmaco doxifluridina (5'-deossi-5-fluorouridina, 5'-dFUR), capace di rilasciare il 5-FU preferenzialmente nelle cellule tumorali [3].

Sebbene gli intermedi anabolici del 5-FU (e quindi del 5'-dFUR) siano stati da lungo tempo indicati come i principali responsabili della citotossicità del farmaco, recenti studi stanno mostrando che anche i cataboliti possono influenzare, più o meno direttamente, l'attività antitumorale complessiva. In particolar modo, il primo prodotto di degradazione riduttiva del 5-FU ossia il 5,6-diidro-5-fluorouracile (5-FUH₂) sembra di per sé possedere una attività citotossica paragonabile a quella del farmaco genitore [4]. Poiché la degradazione a 5-FUH₂ è lo stadio cineticamente determinante l'intero catabolismo del farmaco, livelli elevati di 5-FUH₂ possono inoltre modificare l'anabolismo del 5-FU con conseguenti ripercussioni sulla sua efficacia chemioterapica [5]. Conseguentemente, la determinazione [7-9] dei livelli di 5-FUH₂, oltre che di 5'-dFUR e 5-FU, in pazienti sottoposti a trattamento chemioterapico con doxifluridina può fornire una serie di informazioni che, assieme ai dati clinici, può portare all'individuazione di schemi di somministrazione in grado di ottimizzare l'efficacia terapeutica del farmaco.

Nel laboratorio degli autori sono stati sviluppati due metodi analitici indipendenti, HPLC-rivelazione UV diode array (HPLC-DAD) e GC-MS, per la determinazione simultanea di 5'-dFUR, 5-FU, 5-FUH₂ ed altri anaboliti coinvolti

nell'attivazione metabolica del 5-FU. Il pretrattamento del campione (comune ad entrambi i metodi sviluppati) consiste in uno stadio preliminare di deproteinizzazione del siero seguito da estrazione liquido-liquido o liquido-solido. La metodica HPLC-DAD prevede la separazione degli analiti mediante tecnica a fase inversa in gradiente e successiva rivelazione UV a 220 e 269 nm accoppiata alla tecnica di "peak suppression" [6]. La seconda metodica prevede, invece, una preliminare derivatizzazione con N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamide/piridina, separazione gas cromatografica dei trimetilsililderivati su colonna capillare e successiva rivelazione con spettrometria di massa ad impatto elettronico. Le due metodiche sono confrontate criticamente in termini di sensibilità, linearità, precisioni e rapporto costo/benefici. E' stata inoltre evidenziata la presenza di un nuovo metabolita la cui identificazione é attualmente in corso.

BIBLIOGRAFIA

- 1 R. DUSCHINSKY, E. PLEVEN and C. HEIDELBERGER, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4559, (1957)
- 2 A.F. COOK, M.J. HOLMAN, M.J. KRAMER and P.W. TROWN, *J. Med. Chem.*, **22**, 1330, (1979)
- 3 R.D. ARMSTRONG and R.B. DIASIO, *Cancer Res.*, **41**, 4891, (1981)
- 4 R.B. DIASIO, J.D. SCHUETZ, H.J. WALLACE and J.P. SOMADOSSI, *Cancer Res.*, **45**, 4900, (1985)
- 5 N. VAN DEN BOSCH, O. DRIESSEN, E.A. VAN DER VELDE and C. ERKELENS, *Ther. Drug. Monitor.*, **9**, 443, (1987)
- 6 L. HUBER, Applications of diode-array detection in high performance liquid chromatography, appendix A, pp. 82, 1989, Hewlett-Packard Co., Publication Number 12-5953-2330
- 7 F. PALMISANO, F. BERARDI, M. DE LENA, A. GUERRIERI, V. LORUSSO and P.G. ZAMBONIN, *Chromatographia*, **33**, 413, (1992)
- 8 A. GUERRIERI, F. PALMISANO, P.G. ZAMBONIN, M. DE LENA and V. LORUSSO, *J. Chrom. Biomed. Appl.*, **617**, 71, (1993)
- 9 A. GUERRIERI, F. PALMISANO, C.G. ZAMBONIN, M. DE LENA, *Anal. Chim. Acta*, (1994) accettato per la pubblicazione

PRECONCENTRAZIONE E SEPARAZIONE DI ANALITI A LIVELLO DI TRACCE MEDIANTE TECNICHE DI FLOTTAZIONE

G. Raspi, A. Lo Moro, M. Spinetti, Giama Ali Elmi

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, Via Risorgimento 35, 56126 Pisa, Tel. 050 918111

Nell'analisi di sostanze presenti a livello di tracce si rivela utile la concentrazione quantitativa degli analiti prima della loro determinazione per consentire l'estensione dei limiti di rivelabilità, il miglioramento della precisione e dell'accuratezza dei risultati analitici, l'applicabilità di un numero più ampio di tecniche di misura.

La ricerca descritta in questa comunicazione ha lo scopo di indagare su alcuni aspetti teorici e sperimentali della preconcentrazione di specie superficialmente attive o in esse convertibili, presenti a livello di tracce in varie matrici, mediante tecniche di separazione per adsorbimento su bolla.

Frazionamento a bolla e 'solvent sublation' sono le tecniche basate sull'adsorbimento a bolla, finora proposte per la separazione di sostanze che pur presentando attività superficiale non formano una schiuma permanente. Nella prima, l'adsorbimento selettivo sulle bolle prodotte da una corrente di gas provoca un'arricchimento di sostanze superficialmente attive nella zona superiore della colonna; la necessità di impiego di colonne lunghe e strette e l'aumento della dimensione delle bolle con l'altezza della colonna hanno limitato notevolmente l'uso della tecnica. Nella 'solvent sublation' una piccola quantità di liquido immiscibile è stratificata sulla soluzione acquosa e in esso si raccolgono le sostanze ('sublates') adsorbite sulle bolle di gas che giungono all'interfase. L'applicabilità della tecnica è vincolata alla disponibilità di un solvente appropriato e alla miscibilità parziale del solvente stesso nella soluzione acquosa.

L'apparecchio di estrazione a bolla usato in questa ricerca è caratterizzato dalla presenza di soluzioni acquose, una in colonna e l'altra nel recipiente di raccolta, che durante il funzionamento sono separate tra loro da uno strato di schiuma (trappola idrodinamica). Rispetto al frazionamento a bolla, il dispositivo presenta il vantaggio di una separazione facile dello strato arricchito da quello impoverito; rispetto alla 'solvent sublation' non si ha

ON-LINE SPECIATION OF ARSENICAL COMPOUNDS IN FISH AND MUSSEL EXTRACTS USING AN HPLC-ICP-MS SYSTEM

F. Petrucci¹, N. Violante¹, F. La Torre², S. Caroli¹

¹Applied Toxicology Department ²Pharmaceutical Department
Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena 299, 00161 Rome, Italy.
Tel/Fax (06) 4440112

The separation and determination of sub $\mu\text{mol l}^{-1}$ level of six environmentally significant As compounds was accomplished by means of high performance liquid chromatography (HPLC) combined on-line with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The species of interest (arsenite and arsenate, monomethylarsonic acid, dimethylarsinic acid, arsenobetaine and arsenocholine) were quantified in fish and mussel extracts after separation on a Dionex AS7 column equipped with an on-guard AG7 column using a bicarbonate buffer as the mobile phase in a gradient mode. The species thus eluted were directly forwarded to the ICP-MS detector. The detection power of the overall system allows each As form to be determined at concentrations as low as 0.0013 - 0.0027 $\mu\text{mol l}^{-1}$.

NEW METHOD FOR GUANASE ACTIVITY MEASUREMENT BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

S. Canepari, V. Carunchio, A.M. Girelli and A. Messina

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Rome (Italy), tel. 06-49913695

Guanase catalyses the hydrolytic deamination of guanine to xanthine and ammonia. Its activity is very low (less than 5 U/L) in normal serum, and increases by up to ten-fold or more in patients with liver disease, especially acute hepatitis and metastatic carcinoma of the liver (1). The measurement of guanase activity could represent a safer test for the evaluation of cell damage than aspartate-L-aminotransferase (AST) and alanine-L-aminotransferase (ALT) (2,3). Furthermore, in the case of banked blood, this value can be useful for preventing hepatic injury in cases of blood transfusion (4). Nevertheless, the employment of this diagnostic index is actually limited by the lack of an analytical method that is accurate and rapid enough for routine use. In fact all the methods proposed until now require the deproteination of the sample and/or involve additional reactions (5-8).

The reliability of chromatographic techniques in the development of improved methods for enzymic assay (9-11) has led us to examine the application of HPLC to the measurement of guanase activity. Special attention has been paid to the achievement of conditions for the direct determination of both substrate and product without the use of any additional reaction, as well as to the applicability of the proposed method to routine diagnostic assays.

The method is highly reproducible, with a coefficient of variation of less than 1 % and requires only ca. 10 min for a complete chromatographic separation of the enzyme reaction mixture. The method allows the detection of nanomolar changes to the concentrations of both the substrate and the product, and does not require sample pretreatment. Kinetic studies with the proposed method showed the guanase activity to have an apparent Michaelis constant of 13.3 μM and a maximum rate of 1.95 pmol/min per mg protein at 37 °C in TRIS-HCl buffer.

The application of the method to healthy and pathological sera has also been examined. The method resulted to be advantageously applicable to serum guanase assay, for its easy procedure, low limit of detection (0.1 U/L) and excellent reproducibility even at low levels (C.V.% = 5 % at 0.1 U/L). The assay is also well adapted to serial determinations which make it possible for clinical laboratories using an automatic sampler to do several tens of assays in a working day.

References

1. E.E. MANDEL and L.R. MACALINCAG, *Ann. J. Gastroenterol.*, **54**, 253 (1970)
2. Y. HAYASHI, K. ZAITSU and Y. OHKURA, *Ann. Chim. Acta*, **197**, 51 (1987)
3. Y. NISHIKAWA, K. FUKUMOTO and F. WATANABE, *Enzyme*, **33**, 143 (1985)
4. K. KATAI, *J. Kyoto Prefectural Univ. Med.*, **79**, 337 (1970)
5. A. ROUSH and E. NORRIS, *Arch. Biochem.*, **29**, 124 (1950)
6. A.C. VAN BENNEKOM, P.J. VAN LAARHOVEN, M.H.C. DE BRUYN and L.T. OEI, *J. Clin. Chem Clin. Biochem.*, **16**, 145 (1978)
7. N.H. SINGH, D. POPOVIC and S. SPAVIC, *J. Clin. Chem Clin. Biochem.*, **24**, 223 (1972)
8. S. ITO, T. TAKAOKA, H. MORI and A. TERUO, *Clin. Chim. Acta*, **115**, 135 (1981)
9. V. CARUNCHIO, A.M. GIRELLI, M. SINIBALDI and A.M. TAROLA, *Chromatographia*, **25**, 870 (1988)
10. S. CANEPARI, V. CARUNCHIO, A.M. GIRELLI and A. MESSINA, *Chromatographia*, **32**, 203 (1991)
11. S. CANEPARI, V. CARUNCHIO, A.M. GIRELLI and A. MESSINA, *J. Chrom. Biomed. Appl.*, **656**, 191 (1994)

SPETTROSCOPIA

ANALITICA

CARATTERIZZAZIONE DI GRUPPI FUNZIONALI AZOTATI SULLA SUPERFICIE DI FIBRE DI CARBONIO TRATTATE IN SCARICHE A CORONA

E. Desimoni, A.M. Salvi

Universita' degli Studi della Basilicata, Via N. Sauro 85, 85100 Potenza (tel. 0971 474238, fax 0971 474223)

Nell'ambito di un progetto di ricerca diretto alla messa a punto di nuovi trattamenti superficiali di fibre di carbonio (vedere ad esempio i riferimenti 1-4 ed i lavori in essi citati) e' stata studiata l'applicabilita' di trattamenti mediante scarica a corona.

Dopo un opportuno stadio di pre-condizionamento (1-4) fibre ad alto modulo sono state sottoposte a scariche a corona positive e negative a corrente continua sotto flusso di diverse miscele ossigeno/azoto a pressione e temperatura ambiente utilizzando un minireattore sviluppato all'Universita' della Basilicata.

La composizione superficiale e morfologia delle fibre prima e dopo il trattamento sono state confrontate mediante spettroscopia di fotoelettroni a raggi-X (XPS), spettroscopia elettronica Auger eccitata da raggi-X (XAES) e microscopia elettronica a scansione (SEM). La composizione superficiale era funzione del potenziale di scarica, dell'atmosfera gassosa, del tempo di trattamento, della geometria del reattore e delle condizioni di trattamento post-scarica.

In generale, sulla superficie delle fibre sono stati identificati gruppi funzionali contenenti ossigeno e gruppi funzionali contenenti azoto. La regione N1s di tutti i campioni, in particolare, era caratterizzata da due picchi a 399,2 eV e 400,8 eV e, piu' raramente, da un terzo picco a 402,2 eV. L'analisi dei risultati e' stata condotta utilizzando un approccio metodologico sviluppato in precedenza (1-4) che implica un accurato confronto dei risultati ottenuti dall'analisi di tutte le regioni spettroscopiche di interesse. I risultati sono in buon accordo con quelli riportati dai piu' recenti lavori relativi all'identificazione di

gruppi funzionali azotati sulla superficie di fibre di carbonio.

Riferimenti

- 1) E.DESIMONI, G.I. CASELLA, A. MORONE, A.M. SALVI, Surf. Interface Anal., **15**, 627 (1990)
- 2) E. DESIMONI, G.I. CASELLA, T.R.I. CATALDI, T. ROTUNNO, E. DI CROCE, Surf. Interface Anal., **18**, 623 (1992)
- 3) E. DESIMONI, A.M. SALVI, G.I. CASELLA, D. DAMIANO, Surf. Interface Anal., **20**, 909 (1993)
- 4) E. DESIMONI, A.M. SALVI, U. BIADER CEIPIDOR, I.G. CASELLA, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., in corso di stampa
- 5) C. JONES, E. SAMMAN, Carbon, **28**, 509 (1990)
- 6) C. JONES, Surf. Interface Anal., **20**, 909 (1993)
- 7) R.H. BRADLEY, X. LING, I. SUTHERLAND, G. BEAMSON, CARBON **32**, 185 (1994)

CARATTERIZZAZIONE XPS/SEM ED ELETTROCHIMICA DI UN ELETTRODO DI PLATINO POLIDISPERSO SU GRAFITE.

I. G. Casella, E. Desimoni.

Dipartimento di Chimica dell'Universita' della Basilicata. Via N. Sauro, 85, 85100 Potenza. Tel. 0971/474237, Fax 0971/474223.

Alcuni metalli di transizione trovano largo impiego (1-5) come sensori amperometrici per la determinazione in cromatografia liquida di importanti classi di molecole organiche. Elettrodi a base di Cu, Ni, Co, Pt, Au, ecc. mostrano spiccate capacita' elettrocatalitiche verso l'ossidazione di molecole quali carboidrati, alcoli, ammine e proteine.

Migliori prestazioni in termini di sensibilita' e riproducibilita' sono state ottenute con elettrodi modificati: il catalizzatore metallico veniva depositato in vari modi su substrati inerti o intrappolato in matrici polimeriche con spiccate specifiche perm-selettive (6-7).

Nel nostro laboratorio e' stato intrapreso uno studio concernente la caratterizzazione XPS/SEM ed elettrochimica di elettrodi a base di nichel e cobalto polidispersi su substrati grafittici (8-11); gli elettrodi sono stati vantaggiosamente impiegati come sensori amperometrici nella determinazione di zuccheri ed alcoli in matrici reali.

Questo lavoro riguarda la caratterizzazione XPS/SEM ed elettrochimica di un elettrodo di carbone vetroso (GC) modificato chimicamente con platino. L'elettrodo veniva modificato per deposizione sulla sua superficie di 20 μ L di soluzione 50 mM di $PtCl_3$ e successivo trattamento in stufa a 40 $^{\circ}C$.

L'analisi XPS, effettuata dopo polarizzazione dell'elettrodo modificato in 0.1 M $HClO_4$ a diversi potenziali elettrodi, ha rivelato la presenza di specie quali Pt(0), Pt(II), e Pt(IV); sono state evidenziate inoltre specie ossigenate e ioni cloruro. Nel range di potenziale compreso tra -0.3V e 0.9V prevalevano specie quali $Pt(OH)_{ads.}$ e $Pt(OH)_2$, mentre ad alti potenziali (1.5V) erano presenti specie quali $PtO_{ads.}$, PtO e PtO_2 .

L'analisi morfologica SEM ha rivelato che il deposito di platino era presente sulla superficie grafittica in forma polidispersa di tipo granulare, esagonale e

globulare.

L'elettrodo (stazionario o rotante) e' stato caratterizzato elettrochimicamente in 0.1 M HClO₄ con tecniche di voltammetria ciclica. Il comportamento elettrochimico in presenza alcool etilico (5-20 mM), e' stato interpretato sulla base di un possibile meccanismo radicalico di elettroossidazione.

Alcune prestazioni in termini di sensibilita', riproducibilita' e range di linearita' per una serie di alcoli e polialcoli sono state valutate in flusso (FIA) e in cromatografia liquida.

RIFERIMENTI

- 1) W. R. LACOURSE, D. C. JOHNSON, M. A. REY, R. W. SLINGSBY, *Anal. Chem.*, **63**, 134, (1991).
- 2) B. S. HUI, C. O. HUBER, *Anal. Chim. Acta*, **134**, 211, (1982)
- 3) D. C. JOHNSON, W. R. LACOURSE, *Anal. Chem.*, **62**, No.10, 589A, (1990).
- 4) R. E. REIM, R. M. VAN EFFEN, *Anal. Chem.*, **58**, 3203, (1986).
- 5) P. LUO, F. ZHANG, R. P. BALDWIN, *Anal. Chim. Acta*, **244**, 169, (1991).
- 6) J. A. COX, E. DABEK-ZLOTORZYNSKA, *J. of Chromatogr.*, **543**, 226, (1991).
- 7) J. M. ZADEII, J. MARIOLI, T. KUWANA, *Anal. Chem.*, **63**, 649, (1991).
- 8) I. G. CASELLA, E. DESIMONI, A. M. SALVI, *Anal. Chim. Acta*, **243**, 61, (1991)
- 9) I. G. CASELLA, E. DESIMONI, T. R. I. CATALDI, *Anal. Chim. Acta*, **248**, 117, (1991).
- 10) T. R. I. CATALDI, I. G. CASELLA, E. DESIMONI, T. ROTUNNO, *Anal. Chim. Acta*, **270**, 161, (1992).
- 11) I. G. CASELLA, T. R. I. CATALDI, A. M. SALVI, E. DESIMONI, *Anal. Chem.*, **65**, 3143, (1993).

LA DERIVATIZZAZIONE CHIMICA NELLA CARATTERIZZAZIONE XPS DI MATRICI COMPLESSE. CASO DEI POLIMERI ELETTROSINTETIZZATI

I.Losito, C.Malitesta, L.Sabbatini, P.G.Zambonin

Laboratorio di Chimica Analitica, Dipartimento di Chimica dell'Universita',
70126 Bari, tel-fax 5442019-2026

Nell'analisi XPS di matrici polimeriche complesse la risoluzione strumentale a disposizione non e' sempre sufficiente a consentire di separare il contributo di tutte le specie presenti. Per taluni gruppi funzionali la differenza in chemical shift e' talvolta insufficiente anche per gli strumenti piu' moderni [1]. In questi casi e' necessario il ricorso a metodiche che, sfruttando proprieta' diverse dalla capacita' di emettere fotoelettroni (ad es. la reattivita' chimica), consentano di operare una distinzione. A questo scopo e' stato introdotto [2] il concetto di derivatizzazione chimica (CD): si tratta di far reagire selettivamente il gruppo funzionale d'interesse con un derivatizzante contenente un elemento marker. Dalla presenza e dalla quantita' di tale elemento si puo' risalire alla funzionalita' oggetto d'indagine. Questo approccio, diffusamente impiegato in altre metodologie analitiche anche con scopi differenti, presenta delle peculiarita' in questo campo, poiche' la reazione deve coinvolgere una superficie solida, senza modificarne la struttura. La scarsa disponibilita' di standard superficiali, inoltre, rende arduo il compito di verificare l'andamento e la completezza della reazione. Nonostante cio', tale approccio e' stato utilizzato con qualche successo sia su materiali organici [3] che inorganici [4]. Molto spesso la sola analisi elementare ottenuta dagli spettri a bassa risoluzione, e' stata impiegata per la quantificazione e la comprensione dell'andamento della reazione.

Nella presente comunicazione verranno descritti risultati relativi alla prima applicazione di tale metodologia analitica CD/XPS a polimeri elettrosintetizzati: polipirrolo conduttore (PPY) ed overossidato (OPPY). Tale applicazione rappresenta un test severo per tali metodi, trattandosi di materiali contenenti contemporaneamente funzionalita' C/N e C/O, gruppi ionizzabili e carichi. La quantificazione dei gruppi funzionali indagati (C-OH, C=O, COOH) e' stata eseguita operando un'analisi incrociata degli spettri ad alta

risoluzione del marker e di tutti gli altri elementi presenti. Tale analisi accurata ha consentito di provare: 1) la presenza di "shake-up" a bassa energia di legame nella regione spettrale C1s, 2) la prevalente funzionalizzazione nella posizione α di OPPY e, per la prima volta, 3) la presenza di COOH in OPPY. Inoltre sono stati riscontrati decorsi inattesi e complicazioni nelle reazioni adoperate, sia con reagenti in fase gassosa che in soluzione. I risultati di tale caratterizzazione hanno consentito di stabilire una correlazione tra la struttura e le proprietà di permselectività esibite da OPPY, proprietà che lo rendono una interessante matrice intrappolante per biosensori amperometrici ad enzima immobilizzato [5].

[1] G.BEAMSON e D.BRIGGS, High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database, John Wiley & Sons-Chichester (1992)

[2] A.BRADLEY e M.CZUHA jr., Anal.Chem., **47**, 1838, (1975)

[3] A.CHILKOTI, B.D.RATNER in "Surface Characterization of Advanced Polymers", L.Sabbatini e P.G.Zambonin (editori), VCH-Weinheim (1993), cap.6

[4] T.A.DANG, R.GNANASEKARAN, D.D.DEPPE, Surface Interface Analysis, **18**, 141, (1992)

[5] D.CENTONZE, A.GUERRIERI, C.MALITESTA, F.PALMISANO, P.G.ZAMBONIN, Fresenius J.Anal.Chem., **342**, 729, (1992)

COUPLING A DRIFT REACTION CHAMBER TO A PROGRAMMABLE TEMPERATURE/GC SYSTEM: ANALYTICAL CONSIDERATIONS.

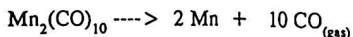
C.Dossi, A.Fusi, S.Rechia and R.Psaro

Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica and Centro CNR

Via Venezian, 21 I-20133 MILANO

Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy has been recently recognised as a promising technique for the *in-situ* characterisation of solid materials. The utilisation of specially-designed, commercially available reaction chambers made the study of samples in a powdered form possible under high-temperature, and even medium-pressure conditions. In the area of heterogeneous catalysis, which most benefited from this improvement, DRIFT studies are necessarily limited to the most abundant, infrared active surface intermediates. Even using an IR-active probe, such as CO, all information on the IR-silent species, as well as gaseous reaction products, are lost. A modified gaschromatograph has thus been interfaced to the DRIFT cell, for the analysis of reactants and products in the gas phase. High sensitivity to CO and CO₂ is obtained through the use of a catalytic converter and FID [1]. The DRIFT cell is attached to a vacuum/gas line and to a programmable temperature (PT) controller. In this way, temperature programmed reactions can be investigated by DRIFT and GC at the same time, by comparing, as a function of temperature, the variations in the intensity of IR bands with the appearance (or removal) rates of products in the gas phase. Minimisation of dead volumes, and consequently of the time lag between the DRIFT and GC response, was a primary concern in instrument design, to gain an *on-time* GC monitoring of the reaction products during the DRIFT analysis.

A simple, model reaction, the decomposition of the reference Mn₂(CO)₁₀ compound supported on zeolite, which cleanly occurs in flowing hydrogen between 100 and 150°C :



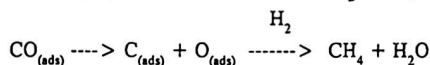
was chosen in order to test the overall response of the PT/DRIFT/GC system.

CO evolution during the thermal decomposition of Mn₂(CO)₁₀ was studied as a function of linearly-increasing temperature, by monitoring (i) the depletion rate of the 2050-cm⁻¹ band in the solid sample, and (ii) the concentration of CO in the gas phase. The close similarity of the two profiles thus indicated the perfect balancing of the

response of the two instruments.

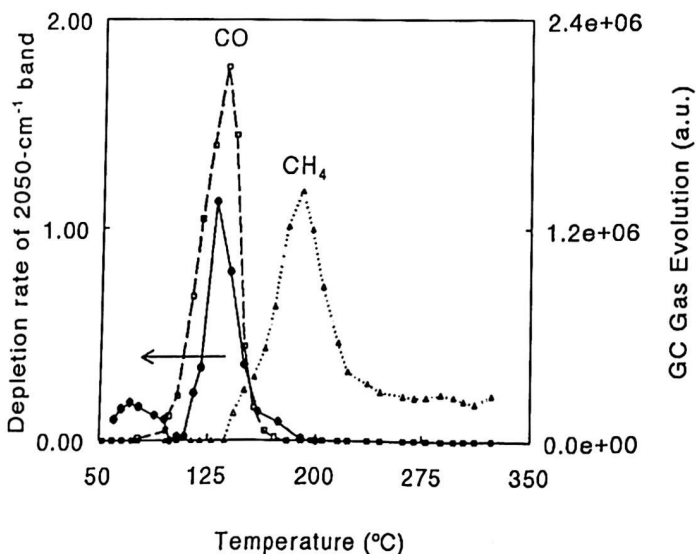
The need of a combined approach becomes evident as soon as more complex systems are involved, a typical example being the reactivity of zeolite-supported $Mn_2(CO)_{10}$ in the presence of Rh particles. DRIFT analysis showed no significant difference with the behavior of pure $Mn_2(CO)_{10}$ on zeolite, in marked contrast with the positive effect of rhodium evidenced by independent catalytic studies. The GC profile of evolving gas (see Figure) indicated instead that methane is evolved above $150^\circ C$. Two reaction mechanisms are thus suggested,

- i) the simple removal of CO occurring on Mn,
- ii) decomposition of CO molecule on rhodium, leading to surface carbides, which are eventually hydrogenated to methane in H_2 atmosphere:



The most relevant aspects of instrument design, as well as some selected applications to catalysis and material science will be presented and discussed.

[1] C.Dossi and A.Fusi, *Anal.Chim.Acta*, 217, 197 (1989).



LA SPETTROSCOPIA SERS: APPLICAZIONI ANALITICHE

F. Cariati, S. Bruni, L. Valentini

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica

Università di Milano

Via G. Venezian 21, 20133 Milano

tel. 02/26680554

fax 02/2362748

L'effetto SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) possiede un notevole potenziale analitico, poiché unisce ai vantaggi della spettroscopia Raman normale (facoltà di operare su soluzioni acquose, numerose bande vibrazionali disponibili per l'identificazione di un singolo composto) la possibilità di ottenere segnali intensi anche da soluzioni di bassa concentrazione.

L'effetto si osserva su sistemi metallici colloidalì oppure su superfici metalliche dotate di "rugosità" a livello microscopico. Quando si utilizza radiazione laser visibile per l'eccitazione dello spettro Raman, l'argento si rivela essere il metallo più efficiente nel produrre intensificazione del segnale Raman¹.

Per la facilità di preparazione e di campionamento, i sistemi colloidalì risultano particolarmente adatti all'analisi di soluzioni, ma presentano problemi di riproducibilità e stabilità. Inoltre la massima intensificazione del segnale Raman viene ottenuta quando il colloide ha raggiunto un dato grado di aggregazione, che può essere indotto o dall'analita stesso o mediante l'aggiunta di opportuni elettroliti². Tuttavia, è stato osservato che le diverse modalità di aggregazione del colloide possono produrre risposte spettrali variabili per una stessa sostanza e addirittura avere effetti opposti sull'intensificazione dello spettro di sostanze differenti³.

Scopo di questo lavoro è stato quindi la messa a punto di un metodo di preparazione e attivazione di colloidi di Ag quanto più possibile riproducibili, efficienti e adeguati all'analisi di vaste classi di sostanze. In particolare, si è studiata l'applicabilità di questa tecnica al riconoscimento di pesticidi, tensioattivi e precursori degli acidi umici in soluzioni acquose diluite, al fine di evidenziarne le potenzialità per l'analisi qualitativa e semi-quantitativa di sostanze inquinanti delle acque.

Bibliografia

- 1) J. A. CREIGHTON: "Spectroscopy of Surfaces" ed. da R. J. H. Clark e R. E. Hester, Wiley, Chichester (1986), p. 37.
- 2) J. J. LASERNA, E. L. TORRES, J. D. WINEFORDNER: Anal. Chim. Acta, 200, 469 (1987)
- 3) SHI-YOU FU, PENG-XIANG ZHANG: J. Raman Spectrosc., 23, 93 (1992)

Passive Film Composition of a Highly Corrosion Resistant Stain-less Steel with 6% Molybdenum

B. Elsener

Institute of Materials Chemistry and Corrosion, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Hnggerberg, CH-8093 Zurich

A. Rossi

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche, Università di Cagliari, Via Ospedale 72, I-09124 Cagliari

The most important environment / materials interactions occur in the uppermost parts of the surface of a solid and only surface analysis techniques such as XPS, AES, ISS, SIMS can provide information on these layers which range thickness from 1.0 to 10.0 nm. Typical examples important also from the point of view of their corrosion resistance are passive films on technical materials such as stainless steel. Analysis of stainless steel electrodes polarized in 1M HCl and 0.5M H₂SO₄ are reported in the literature but little has been published on the behaviour in neutral 1M H₂SO₄ solutions [1,2,3]. The aim of this study was to analyse the chemical composition of the passive film formed on the 1.4529 (21% Cr, 25% Ni, 6.5% Mo) surfaces after different pretreatments, at different polarization potentials and passivation times in sulfate solutions at various pH.

For the quantitative evaluation of the XP-spectra a model is proposed: it accounts for the attenuation effect of a carbon contamination overlayer and the different densities of the oxide film and the metal substrate. The atomic fractions of the elements in their different oxidation states, the oxide surface compositions, and the thicknesses of the oxide and the contamination layer are calculated. The results are presented as a function of the anodic polarization potentials and the passivation times at different solution pH.

Effect of pH and passivation potential

The passive film thickness increases linearly with the passivation potential but decreases with pH. The Cr(III) oxy-hydroxide in the passive films decreases with increasing passivation potentials, the Fe(ox) content increases. Oxidized Nickel is present only in small amounts with respect to the bulk. The Mo content increases with increasing potential. Mo(VI) content

amounts to ca. 12% and its concentration stays almost constant in the potential range.

Effect of passivation time

Prolonged passivation time (ageing) results in a slight increase in film thickness but no significant changes in the integral passive film composition are observed. ARXPS measurements indicate a bilayer structure of the passive film. This structure is more pronounced for higher potentials and for longer passivation times, in agreement with literature data [2]. Cr(III) hydroxide is enriched in the outer, Cr(III) oxide in the inner layer of the passive film. At longer passivation times the Fe(II) content in the passive film diminishes markedly.

Analysis of the passive film / alloy

The model for the evaluation of the XPS data allows to calculate the composition of the metallic interface. A strong Nickel enrichment (about twice the bulk composition) is found in the alloy beneath the passive film for all passivation times and potentials, the Mo and the Cr content are about the same as in the bulk. Consequently iron is markedly depleted.

As a conclusion, the higher degree of hydration, the presence of Mo(VI) and the lower Fe(II) content in the passive film together with the marked Nickel enrichment at the interface might explain the very high pitting resistance of the 1.4529 SS found in the laboratory and in practice [4] and the beneficial effect of passive film ageing.

References

- [1] K. Sugimoto and S. Matsuda, *Mater. Sci. Eng.*, **42**, 181 (1992).
- [2] E. De Vito and P. Marcus, *Surf. Interface Anal.* **19**, 403 (1992).
- [3] B. Elsener, D. De Filippo and A. Rossi, *Surface Modification of Passive Films*, ed. P. Marcus, B. Baroux and M. Keddad, The Institute of Materials, London (1994) p. 6 - 11.
- [4] H. Hasimair, R. Morach and H. Bohni, *Corrosion NACE*, **50**, 160 (1994).

QUANTITATIVE ANALYSIS OF $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ HETEROSTRUCTURES:
A COMBINED SIMS AND SNMS STUDY

A.Torrisi, Dipartimento di Scienze Chimiche, Viale A.Doria 6, 95125 Catania, Italy

The interest towards the III-V ternary semiconductor compounds is growing continuously in relation with their use in electronic and optoelectronic devices. This is mainly due to the high speed attainable and to the flexibility in the design of the device that allows to reach a given electronic performance simply by changing the composition, the doping and the thickness of the deposited layers. For this reason the control of the composition as well as that of the sharpness of the interfaces in these systems is of crucial importance.

Among the various analytical techniques suitable for this purpose, Secondary ion mass spectrometry (SIMS) combines a very high surface sensitivity with the possibility of obtaining depth profiles with high depth resolution, although undesirable phenomena, such as the matrix effect, can render difficult the quantification of the experimental data. Some of the disadvantages of the SIMS technique can be avoided, or at least strongly reduced, by using the related technique of Sputtered Neutrals Mass Spectrometry (SNMS).

The aim of this work is to compare the results obtained in the same combined instrument by means of SIMS and SNMS in the quantitative analysis of different reference $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0.15 \leq x \leq 0.4$) heterostructures and to make use of the SNMS data in order to evaluate the extent and trend of the matrix effect in SIMS analysis of such systems. For comparison, a thin MQW structure was also investigated.

It is found that both the techniques gave a good quantification of the constituent elements in these systems, provided that standard samples are available. In addition a standardless method for the determination, by means of SNMS, of the Ga content in $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ heterostructures is proposed. Finally it is shown that SNMS gives a tool for quantitative evaluation of the matrix effects in SIMS measurements at least for these systems.

A Model for Non-destructive Quantitative XPS Analysis of Thin Surface Films on Multicomponent Systems

A. Rossi

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche,
Università di Cagliari, Via Ospedale 72, I-09124 Cagliari, Italy

Interaction of materials with the environment (biocompatibility, catalysis, corrosion resistance) are controlled by thin films formed on their surface. These films with a thickness in the order of some nanometers may form spontaneously as a reaction product (e.g. in the atmosphere) or being produced intentionally by surface modification. Thickness and composition of the surface film as well as of the underlying interface greatly determine the overall material behaviour. Practically important examples are ion sensitive membranes, passive films (oxy-hydroxides) on stainless steels and heterogeneous catalysis.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a non-destructive "ex-situ" technique that determines the chemical state of the elements present in a surface layer in the order of some nanometers. The integrated intensities measured are related to the amount of the different elements present, thus XPS is a quantitative analytical technique. A quantitative evaluation of XPS data however is difficult due to:

- *instrumental parameters* affecting the measured intensities
- presence of a *background* resulting from inelastic scattering:
- *overlapping of peaks* originating from different chemical states of an element:
- *attenuation* of the detected electrons by the thin surface films

In this work a model for the quantitative evaluation of thickness and composition of thin surface films on multicomponent systems is presented. The model is based on the assumption of a three layer system (contamination, surface film, substrate), each of the layers being homogeneous in thickness and composition without concentration gradients. The correct evaluation of the intensities requires

- XPS instrument calibrated with respect to binding energy scale and energy analyser transmission function [1]

- standards for curve fitting of composed spectra with different chemical states
- theoretically based equations for the quantitative evaluation

In this work, the basic equations for the evaluation of the measured intensities takes into account the attenuation in the surface film (thickness t) and in the contamination layer (l_c) and result in:

$$I_j^{ox} = [(g_j \cdot \sigma_j^{ox} \cdot C_j^{ox} \cdot \rho_j^{ox} \cdot \Lambda_j^{ox}) / A_j] \cdot [1 - \exp(-t/\Lambda_j^{ox})] \cdot \exp(-l_c/\Lambda_j^{con}) \quad (1)$$

$$I_j^m = [(g_j \cdot \sigma_j^m \cdot C_j^m \cdot \rho_j^m \cdot \Lambda_j) / A_j] \cdot \exp(-t/\Lambda_j^{ox}) \exp(-l_c/\Lambda_j^{con}) \quad (2)$$

where A atomic weight, ρ the density (gcm^{-3}) and g is an instrumental factor (proportional to $E_{kin}^{-0.5}$). Photoionization cross-section values $\sigma(\eta, \omega, \gamma)$ were taken from [2] and corrected for the angular asymmetry function $L(\gamma)$ with $\gamma=49.1^\circ$ (our instrument). The photoionization cross sections are assumed to be the same in the different layers (metal, oxide, hydroxide). The function $L(\gamma)$ was calculated with the β values tabulated by Reilman and coworkers [3]. The mean free-path values $\Lambda(E_{kin})$ of the electrons were calculated as $\Lambda_i = B\sqrt{E_{kin}}$ ($B=0.054$ for elements in their formal oxidation state zero, $B=0.096$ for the oxidized forms and $B=0.087$ for the contamination layer [4]).

Results of the evaluation of thickness and composition of surface films on FeCrNi alloys [5], FeCrPC metallic glasses [6] and Fe/Ni [7] are presented and compared with data from sputtering profiles.

References

- [1] M.P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, (1993)
- [2] J.H.Scofield, *J.Electron Spectroscopy*, 8 (1976) 129
- [3] R.F.Reilman, A.Msezane and S.T.Manson, *J.Electron Spectroscopy and Relat. Phenom.*, 8,389 (1976)
- [4] M.P.Seah and W.A.Dench, *Surface and Interface Analysis*, 1, 1 (1979)
- [5] B. Elsener and A. Rossi, *Modification of Passive Films*, ed. P. Marcus, B. Baroux and M. Keddam, The Institute of Materials (1994), p. 6 - 11
- [6] B. Elsener and A. Rossi, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 2269-2276.
- [7] A. Rossi, C. Caljnski, H.W. Hoppe, H.H. Strehblow, *Surface and Interface Analysis*, 18 (1992) 269-276.

A NEW POWER SUPPLY AND CONTROL SYSTEM FOR STANDARDLESS ANALYSIS IN ETA-AAS

G. Torsi, S. Valcher, P. Reschiglian, L. Patauner, and L. Cludi

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" - V. Selmi, 2 - 40126 Bologna

tel:(051)259450 - fax:(051)259456

Some of the authors have recently reported that, with a proper atomizer and power supply, it is possible to obtain *Absorbance vs. Time* curves whose shapes could be explained by assuming that all the injected atoms are simultaneously present in the vapor phase in the furnace [1]. Such curves were obtained only for *Cd* and *Hg* because these elements are highly volatile.

In order to extend the number of elements which give similar curves, a more powerful power supply has been assembled for the specific purpose of increasing the heating rate. The new power supply here presented is built around two in-series, high-current 12 Volt batteries (commercial truck batteries) and a high-current, PC-driven MOSFET switch. The required power delivery and, therefore, the temperature control is obtained by changing the percent of the *on* state of the MOSFET at a given frequency (ca. 1 KHz) or by a feed-back control of the temperature.

The system is still under development and it is certainly not at its top. Nonetheless, curves similar to those reported for *Cd* are obtained for *Pb*, *Zn*, *Ag*, and *Tl*. An improvement of the curve shape towards the ideal case and the extension of the measurements to low-volatility elements are currently under study. With this power supply, the relative weakness of the atomizer systems as well as the problems connected to the nature of the graphite are surfacing.

- [1] G. TORSI, F. FAGIOLI, C. LOCATELLI, and P. RESCHIGLIAN,
Spectrochimica Acta, **48B**, 681(1993)

DETERMINAZIONE MEDIANTE FIAAS DI AL(III) IN TRACCE IN CAMPIONI AD ELEVATA SALINITÀ

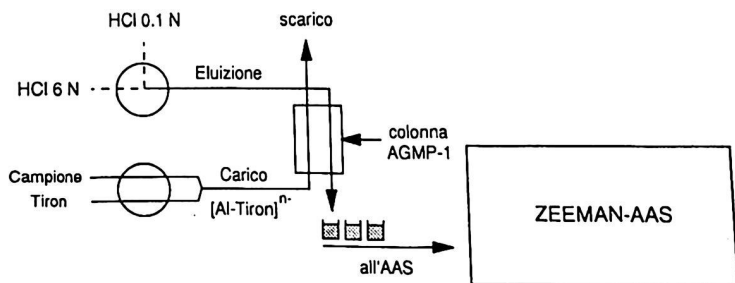
M. Aceto, O. Abollino, E. Mentasti, C. Sarzanini

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino

Via P. Giuria 5, 10125 Torino (tel. 011-6707649)

La determinazione, mediante tecniche di spettroscopia atomica, di basse concentrazioni di alluminio in campioni ad elevata salinità è estremamente difficoltosa ed influenzata da effetti matrice. Per concentrazioni dell'ordine dei $\mu\text{g/L}$, od inferiori, è pertanto necessario un pretrattamento del campione che permetta di allontanare la matrice salina e di preconcentrare l'analita rendendone possibile la determinazione dopo rimozione degli interferenti.

In questo studio si sono accoppiate una tecnica di preconcentrazione, precedentemente sviluppata [1], ed un sistema FIA-AAS. Lo schema, qui di seguito riportato, illustra la procedura seguita nella fase di ottimizzazione del metodo.



L'Al(III) è stato trattenuto ed arricchito, sotto forma di complessi anionici dell'acido 4,5-diidrossi-1,3-disolfonico (Tiron), in una microcolonna impaccata con resina macroporosa anionica (Bio-Rad, AGMP-1). Utilizzando un modulo flow-injection, gestito via software, si è ottimizzato lo stadio di preconcentrazione dell'Al(III) valutando l'effetto del pH, la concentrazione del

chelante, la velocità di flusso ed il volume del campione sulle rese di trattenimento.

In modo analogo si sono ottimizzati, per la fase di recupero, la composizione, la concentrazione ed i volumi richiesti di eluente. L'Alluminio è successivamente determinato on-line mediante spettrofotometria di assorbimento atomico a fornetto di grafite.

La procedura sviluppata permette inoltre un approccio allo studio della speciazione dell'Alluminio. Infatti il confronto tra i risultati ottenuti dall'analisi del campione prima e dopo acidificazione permette di distinguere tra l'Al presente originariamente in forma ionica o legato in complessi labili (con costante di stabilità inferiore a quelli originati con il Tiron) e la concentrazione globale in Al.

Infine, mentre parte della matrice è allontanata dall'analita perchè non trattenuta nella microcolonna, nella fase di recupero l'Alluminio può essere separato, dopo preconcentrazione, da elementi in grado di formare complessi con il Tiron e che potrebbero interferire nella sua determinazione. Un'eluizione acida con HCl permette infatti il rilascio dell'Al con contemporanea trasformazione di Fe nei suoi complessi anionici che sono trattenuti in colonna e quindi separati dall'analita.

Il metodo sviluppato, che ha fornito un range di linearità per concentrazioni comprese tra 100 ppt e 10 ppb, è stato applicato per la determinazione di Al(III) in campioni di acqua di mare con l'ottenimento di risultati accurati.

- [1] C.Sarzanini, E.Mentasti, V.Porta, M.C.Gennaro, Comparison of Anion-Exchange Methods for preconcentration of trace Aluminum, *Analytical Chemistry*, **59**, 484 (1987).

CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA FTIR DI PEROSSIACILNITRATI

F. Cariatì, A. Ori, A. Pozzi e S. Polesello

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica dell'Università degli Studi di Milano, via Venezian 21, 20133 Milano

Da alcuni anni (1,2) è stata riconosciuta l'importanza della determinazione in atmosfera di una classe di composti organici: i perossiacilnitrati. Questi composti possono essere infatti considerati indicatori del potenziale ossidante dell'atmosfera indotto da fenomeni di smog fotochimico.

La nostra indagine si è rivolta ai componenti più semplici di questa serie di composti, l'acetilperossinitrato (PAN) e il propionilperossinitrato (PPN); ne è stato studiato lo spettro infrarosso mediante una cella a cammino ottico multipasso. Nel corso di questo lavoro è stato possibile ottimizzare una sintesi di questo composto in un solvente altobollente (dodecano) per facilitarne la conservazione e il trasferimento nella cella di misura.

L'analisi quantitativa necessaria alle misure di calibrazione è stata effettuata mediante idrolisi del composto in soluzione alcalina e successiva analisi cromatografica dei nitriti e nitrati risultanti.

Lo studio degli spettri ottenuti ha permesso di ricavare i coefficienti di assorbimento integrati per alcune bande infrarosse caratteristiche in condizioni di pressione e temperatura ambiente. Questi dati sono stati confrontati con dati di letteratura ottenuti a basse pressioni (3,4); la conoscenza accurata di questi valori è infatti una condizione necessaria per lo sviluppo di metodi di analisi quantitativa di composti in atmosfera, che facciano uso della spettroscopia infrarossa.

Mediante misure FTIR in continuo è stato possibile studiare la cinetica di decadimento termico unimolecolare di questi prodotti: sono stati identificati i prodotti e sono state determinate le costanti cinetiche.

1. E.R.STEPHENS, *Anal.Chem.*, **36**, 928, (1966)
2. J.M.ROBERTS, *Atmos.Environ*, **24A**, 243, (1990)
3. N.TSALKANI, G.TOUPANCE, *Atmos.Environ*, **23**, 1849, (1989)
4. J.D.ROGERS, *Atmos.Environ*, **23**, 2891, (1989)

IDENTIFICATION BY DCI-MS OF POLYDIMETHYLSILOXANE LUBRICANT TRACES FROM LATEX CONDOMS IN CASES OF SEXUAL ASSAULT.

Marco Vincenti¹ and Robert D. Blackledge²

¹Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 5, 10125 Torino, Tel.: (011) 670.7607, Fax.: (011) 670.7615.

²Naval Criminal Investigative Service Regional Forensic Laboratory, Box 368220, San Diego, CA 92136-5054, USA..

A polydimethylsiloxane (PDMS) liquid is used as a lubricant by many condom manufacturers. Due to fears associated with acquired immunological deficiency syndrome (AIDS), plus the public knowledge that DNA profiling of semen residues may positively identify the assailant, the use of condoms in sex crimes is likely to increase. In the Armed Forces of the United States, members who have been diagnosed as being HIV positive are counseled that if they engage in unprotected sex they will be charged with aggravated assault. This may lead to false claims of condom failure.

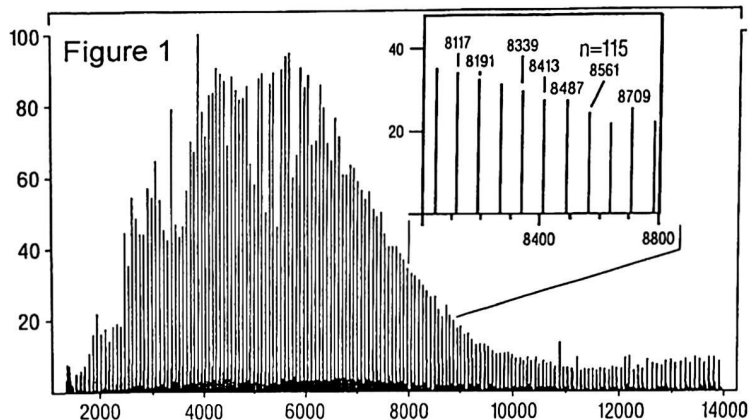
Using dichloromethane for extractions on vaginal swabs and other evidence items, a protocol was developed which can identify PDMS traces both by desorption chemical ionization mass spectrometry (DCI-MS) and by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Initial attempts to characterize PDMS by DCI-MS were executed on a series of PDMS standards with viscosities ranging from 1 to 350 cSt. All standards yielded neat mass spectra, exhibiting a regular sequence of peaks at 74 Da mass intervals (viz. the weight of a PDMS repeat unit). Each peak corresponded to the protonated molecular ion of one PDMS oligomer and the sequence of peaks represented the molecular weight distribution of the specific PDMS studied. No fragmentation nor thermal decomposition processes were observed. High viscosity samples gave molecular ion peaks extending from m/z 1,000 to m/z 17,000 (the instrument limit).

The lubricant sampled from a series of condoms (twelve brands tested) was analyzed in the same way. As expected, the DCI mass spectra were similar to that of a PDMS standard with 200 cSt viscosity. A typical result is shown in Figure 1, obtained from an Adonis[®] condom.

A wide distribution of PDMS oligomers is evident with a maximum located between 4,000 and 6,000 Da and a long tail expanding in the high mass range. From the analysis of extremely diluted condom lubricant samples (tens of ng loaded) DCI-MS proved to detect the merest traces of PDMS, still producing acceptable molecular weight distributions. It was also possible to distinguish between condom manufacturers who used PDMS lubricants with significantly different viscosity. This capability could also be exploited to recognize adventitious PDMS of different origin. Other condom brands could be

distinguished by the presence of a common spermicide, nonoxynol-9, a polyoxyethylene nonylphenol with average molecular weight of 616 Da: there are no interferences from PDMS, since the two substances have definitely different volatilities and molecular weights.



Using DCI-MS to analyze sixteen post-coitus vaginal swab extracts, obtained from four donors, a spectrum characteristic of PDMS was obtained each time a lubricated condom had been used, even when 24 hours had elapsed after sexual intercourse. The DCI-MS protocol confirmed its soundness in the cases of condom failure, use of a spermicide jelly and post-coitus urination, i.e. it was not subjected to interferences from vaginal and seminal liquids as well as from spermicidal agents. From all the vaginal swabs collected pre-coitus no evidence of PDMS can be detected in the corresponding mass spectra; actually no signal was detected above m/z 3,000. Thus, from DCI-MS analysis of swabs obtained from donors, it can be concluded that no cases of false positive identification of PDMS nor cases of false negative results were found.

Lastly, the cotton swabs obtained from two alleged rape victims were analyzed. In the first case, the claimed use of a lubricated condom could not be contested by the unconscious victim. Evidence of the presence of PDMS on the cotton swab was found both by DCI-MS and FT-IR. In the second case the assailant (diagnosed as having active AIDS) claims to have used a lubricated condom were contradicted by the victim. The DCI mass spectrum of the vaginal swab extract corroborated the victim's statement, as no PDMS lubricant could be detected.

STUDIO SPETTRALE IN SOLUZIONE DI COMPLESSI DI PALLADIO (II) CON LEGANTI AZOBENZENICI

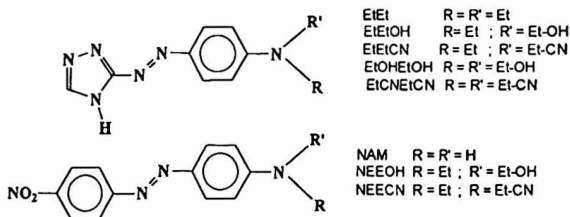
V. Concudu, D. Corongiu, A. Diaz e R. Pinna

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche Via Ospedale 72
tel. 070 663934-fax 668797 Cagliari

E' noto dalla letteratura che i sistemi azobenzenici formano con i sali di palladio sia complessi semplici che ortometallati, diversamente strutturati. La sostituzione di un nucleo benzenico con un anello triazolico, aldilà della modificazione delle proprietà cromofore, aumenta la potenzialità di coordinazione della molecola, non precludendo l'ortometallazione sull'anello benzenico residuo.

Abbiamo studiato la formazione in soluzione di complessi azobenzenici di Pd(II) allo scopo di confrontarli con gli analoghi azotriazolici:

In Tab. sono riportati i dati spettrali dei complessi ottenuti per deconvoluzione



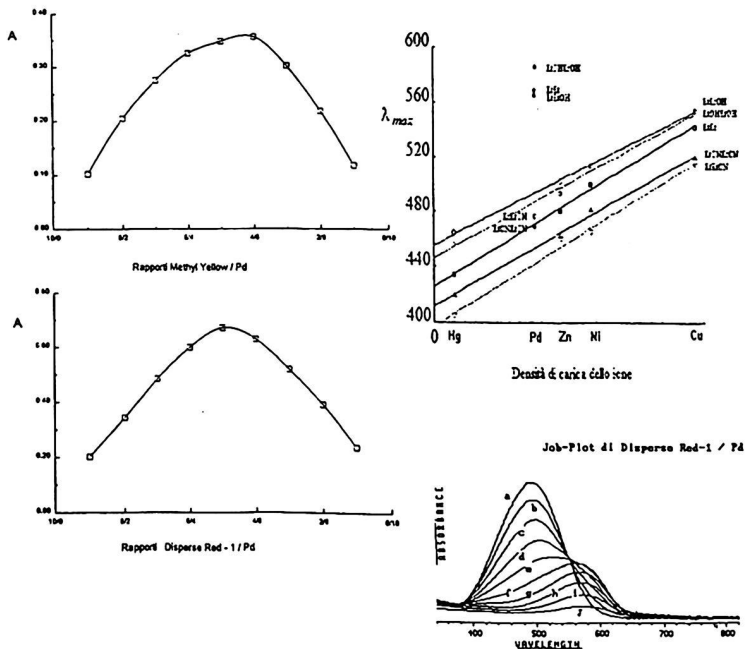
Azobenzeni

NAM	418	471	521		
NEEOH	431	478	521	559	
NEECN	414	454	502	547	
Pd ₂ (NAM) ₂ Cl ₃	417	462	508	575	
Pd(NAM)Cl	404	473	562	665	
Pd ₂ (NEEOH) ₂ Cl ₃	410	512	545	582	617
Pd ₂ (NEECN)Cl ₃	427	472	517	568	
Pd(NEECN)Cl	439	503	543	583	

Azotriazolii

HH	279	297	344	478	
EEOH	396	423	464		
EECN	380	408	444	486	
$\text{Pd}_2(\text{HH})\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{ MeOH}$	287	340	380	535	
$\text{Pd}(\text{EEOH})\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ MeOH}$	406	467	566	626	702
$\text{Pd}(\text{EECN})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	411	472	546	603	661

E' stata studiata la formazione dei complessi in DMSO, mediante il metodo di Job. In figura è riportata una raccolta spettrale ed i relativi diagrammi. L'energia delle transizioni relative ai complessi del palladio, confrontata con quella presentata dai complessi analoghi del Cu, Ni, Hg e Zn, manifesta un notevole abbassamento e non si adatta all'andamento in dipendenza della densità di carica, osservato per questi ultimi.



NMR INVESTIGATION ON THE INTRAMOLECULAR DISTRIBUTION
OF DEUTERIUM IN NATURALLY OCCURRING TRIACYLGLYCEROLS

Adolfo Lai*, Mariano Casu, Giuseppe Saba
Dipartimento di Scienze Chimiche
Universita' di Cagliari, via Ospedale, 72, 09100 Cagliari, Italy.

F. P. Corongiu, M. A. Dessi'
Dipartimento di Biologia Sperimentale, Sez. Patologia Sperimentale
v.le Regina Margherita, 45, 09100 Cagliari, Italy.

Abstract

The H-1 and H-2 NMR spectra of a number of edible oils have been investigated. The average numbers of hydrogens and deuteriums for the olefinic, methylenic and methylic site type in mixtures of triacylglycerols have been determined, and some parameters describing the different fractionation of deuterium in the various sites have been obtained. These results are discussed in connection to the biosynthesis steps involved in the elongation and desaturation processes of the fatty acid components.

Key word: NMR, Deuterium, Triacylglycerols, Edible oils.

X-Ray-Induced Auger lines for quantitative analysis of surface layers on zinc

D. De Filippo, A. Rossi

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche,
Università di Cagliari, Via Ospedale 72, I-09124 Cagliari

An analytical method is presented for determining in a non-destructive way the composition and the thickness of thin oxide layers formed at the surface of zinc by means of x-ray induced Auger lines. The chemical shift between the Zn 2p signal in metallic zinc, (Zn^m) and in zinc oxide films (Zn^{ox}) is very small (ca. 0.4 eV). Chemical shifts of this order make the interpretation of the XPS results difficult. The difference between Zn^m and Zn^{ox} is better revealed in the X-Ray - Induced Auger Zinc spectrum (ca. 4.3 eV) [1]. In this study the ZnLMM X-Ray-Induced Auger signals and their changing features are used for a quantitative evaluation of the amount of ZnO grown in air at 293K and at 373K on a clean Zn surface.

Experimental

XPS analyses were performed on an ESCALAB MkII spectrometer (Vacuum Generator Ltd., U.K.) using a $AlK\alpha$ (1486.6 eV) x-ray source run at 20 mA and 15 kV. The residual pressure in the spectrometer during data acquisition was always lower than $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. The spectra were obtained in the digital mode with a constant energy of 20 eV set on the electron analyzer. The instrument was calibrated according to [2]. To compensate for sample charging during the analysis all the binding energies were referred to the carbon 1s signal at 284.75 eV.

Background subtraction of all the spectra was performed according to Shirley - Sherwood [3]. The spectra were resolved into components of the metal and oxide using the parameters determined on the standards, only the binding energy and the height of the peaks were not constrained.

Standards

The standards which were used in this study to determine the parameters for the curve fitting of the XPS and the X-ray induced Auger spectra were the following:

- o Zinc oxide powder mounted as pellet on double adhesive tape (cooled to liquid nitrogen temperature during analysis)
- o mechanically polished Zinc with subsequent thermal growth of ZnO (Oxidation in air at 373 K for $8.64 \cdot 10^5$ s)
- o Zinc samples cut from zinc foil (Alfa products) and mechanically polished with emery paper and diamond paste ($1\mu\text{m}$). The surfaces were Ar^+ etched ($E = 5 \text{ keV}$; $I_s = 10\mu\text{A}$) and monitoring of surface cleanliness was done by means XPS.

Studied samples

Mechanically polished and sputtered samples (see above) where exposed to the air in the fast entry air lock of the spectrometer which was vented to room atmosphere at 293 K. XPS and x-ray induced Auger spectra were recorded on the specimens after controlled air exposure times.

Evaluation of the oxide thickness

Assuming homogeneity of the oxide film in thickness and composition, the ratio of the integrated intensities of oxidized ($I_{\text{Zn,ox}}$) and metallic Zinc ($I_{\text{Zn,m}}$) can be written as:

$$I_{\text{Zn,ox}} / I_{\text{Zn,m}} = [D_{\text{Zn,ox}} \cdot \lambda_{\text{Zn,ox}} / D_{\text{Zn,m}} \cdot \lambda_{\text{Zn,m}}] \cdot [\exp(d / \lambda_{\text{Zn,ox}} \cos\theta) - 1] \quad (1)$$

where $D_{\text{Zn,ox}}$ and $D_{\text{Zn,m}}$ are the atomic densities of the oxide and the metal; $\lambda_{\text{Zn,ox}}$ and $\lambda_{\text{Zn,m}}$ are the attenuation lengths of the electrons in the oxide and in the metal respectively, θ is the angle of electron emission respect to the surface normal. From eq. (1) the film thickness d was calculated. The results showed that at 293K the oxidation is very rapid in the initial stages, but slows down as soon as the film begins to grow.

A direct comparison of the results obtained with data provided by the literature is somewhat difficult. This because the thickness of the oxide film is usually studied by combining XPS and / or Auger with Argon ion sputtering and the calibration of the depth scale is not shown.

Conclusions

The results of this study show that the Zn x-ray-induced Auger signal may be used to determine quantitatively the zinc oxide fraction on a clean zinc surface, to evaluate the oxide film thickness and to analyse the oxide film formed on zinc alloys when Zn2p XPS signals do not allow to differentiate between metallic and oxidized zinc components.

References

- [1] D. Briggs and M. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd ed. Vol. 1 (1990), p. 608
- [2] M. Seah, Surface Interface Analysis, 14 (1989) 488
- [3] D. Briggs and M. Seah, Practical Surface Analysis, (1983), Appendix 3

DETERMINAZIONE DI OLIO MINERALE IN MATERIALI STIRENICI MEDIANTE SPETTROSCOPIA FTIR

Giovanni Sterzi, Marino Soregotti

Enichem Centro Ricerche, Dipartimento di Chimica Analitica e Chimica Fisica
Via G. Taliercio 14, 46100 - Mantova
(tel. 0376-305353 - fax 0376-305639)

L'olio di paraffina, o di vaselina pesante, viene normalmente utilizzato nella formulazione dei materiali stirenici, sia general purpose (GPPS) che antiurto (HIPS), ed il suo contenuto può variare dallo 0.3 a 5% circa in relazione alle caratteristiche fisiche, meccaniche e di processabilità che si vogliono ottenere dal prodotto.

L'olio normalmente viene alimentato in reazione in modo da risultare alla fine omogeneamente disperso nella fase polimerica.

La sua determinazione richiede una adeguata preparazione del campione separando gli additivi totali dalla fase polimerica e valutando la concentrazione dell'additivo lubrificante mediante un sistema di separazione e di misura cromatografico come l'HPLC o la cromatografia di adsorbimento su gel di silice.

Queste metodologie, anche se ben consolidate, richiedono tempi relativamente lunghi, in particolare nella fase di preparazione del campione, e si prestano con difficoltà ad essere utilizzate per un controllo di impianto di produzione dove i tempi di risposta ed il numero dei campioni valutabili sono dei fattori determinanti.

Con il presente lavoro si è voluto valutare la possibilità di determinare la percentuale di olio minerale direttamente sul prodotto tal quale, senza alcun pretrattamento del campione e senza alcuna estrazione, utilizzando unicamente lo spettroscopia FTIR.

Per prima cosa si è proceduto alla valutazione del contenuto di olio su una serie di campioni commerciali mediante cromatografia su gel di silice e valutazione ponderale del contenuto di paraffina.

Si è poi provveduto alla preparazione dei relativi film mediante pressofusione ed alla valutazione del loro spessore mediante le frange di interferenza.

Gli spettri FTIR acquisiti ed i relativi spessori sono stati quindi processati da un programma chemiometrico Nicolet PLS (Partial Least Squares) per la costruzione della retta di calibrazione che consente, quindi, la valutazione dell'olio minerale direttamente sul film polimerico.

I coefficienti di correlazione sia per la calibrazione che per la validazione risultano attorno a 0.999 e la precisione e l'attendibilità analitica sono perfettamente adatti allo scopo.

La metodologia è stata a lungo sperimentata ed è ormai quotidianamente impiegata nei nostri laboratori con notevoli vantaggi, sia per l'eliminazione dell'uso di qualsiasi solvente, sia per il significativo contenimento dei tempi di risposta.

BIBLIOGRAFIA

1. W.J. POTTS, Jr., "Chemical Infrared Spectroscopy", Volume 1 - Techniques, John Wiley & Sons Inc., New York, London, Sidney (1963).
2. L.J. BELLAMY, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co. Ltd, London (1959).
3. PLS QUANT: "A FTIR Quantitative Analysis Package", Nicolet P/N 269-768001.
4. S.T. BALKE, P. CHEUNG, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **48**, 259 (1991).
5. S.D. BROWN, R.S. BEAR, T.B. BLANK, *Anal. Chem.* **64**, 22R (1992).

Surface composition of Fe-Ni alloys by means of ISS - a semiquantitative approach.

A. Rossi

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche
Università di Cagliari - Via Ospedale, 72 I-09124 Cagliari (Italy)

H.H. Strehblow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4000 Düsseldorf 1

There is an increasing interest in obtaining semiquantitative information by means of Ion Scattering Spectroscopy (ISS). In this work a series of Fe-Ni alloys as well as the pure elements were examined with ISS with ^{20}Ne ions. Under the assumption that the total signal obtained from the Fe-Ni alloy, even in presence of an oxide layer, is the result of the scattering from the Fe and Ni atoms only, the fraction of surface sites occupied by atoms of Fe (Ni) can be expressed as:

$$X_{\text{Fe}} = I_{\text{Fe}} / (I_{\text{Fe}} + I_{\text{Ni}} S_{\text{Fe/Ni}})$$

The sensitivity factor $S_{\text{Fe/Ni}}$ is introduced since each element has a different ISS sensitivity; this factor takes into account that for polycrystalline samples the surface atom density is proportional to $1/D^2$ where D is the volume atomic density.

The sensitivity factor was found to be $S_{\text{Fe/Ni}} = 2.8 \pm 0.3$ from several measurements. This value is in reasonable agreement with that which was obtained by plotting the ISS composition vs XPS composition for a series of Fe-Ni alloys measured for the same experimental conditions after mechanical polishing and a sputter-cleaning procedure. The intensities used in this work are the areas of Fe and Ni peaks obtained after background subtraction. A curve fitting procedure has been used to obtain individual intensities from the overlapping Fe and Ni signals. It was assumed that the neutralization probability, which considerably affects the intensities, is independent of the matrix.

The examples presented here show that no selective sputtering can be detected either by ISS or by XPS. After different treatments, electrochemical anodization and air oxidation, a variable amount of Fe enrichment in the outer part of the films was found. In all cases the bulk composition was reached after prolonged sputtering.

VALIDAZIONE DELLA SPETTROSCOPIA ESCA COME TECNICA DI ANALISI DI BULK PER LA CARATTERIZZAZIONE CHIMICA E LA CLASSIFICAZIONE DEI REPERTI CERAMICI CANOSINI.

G. Montanaro^o, T. Rotunno^o, L. Sabbatini^o, M. Corrente[#]

^oDipartimento di Chimica Universita' degli studi di Bari Via Orabona 4
70126 Bari

[#]Soprintendenza Archeologica della Puglia, Museo Archeologico-Bari

Nel nostro laboratorio abbiamo recentemente avviato un studio sistematico volto a definire le potenzialita' della tecnica ESCA nel campo dei beni culturali. Infatti, mentre la capacita' di caratterizzare superfici e' una peculiarita' indiscussa della tecnica che puo' essere applicata (e lo e' stato) alla risoluzione di quelle problematiche che siano al contempo "di superfici e non distruttive" (ad es. caratterizzazione di pigmenti, scialbature, vetrine, rivestimenti metallici, prodotti di corrosione etc.), le sue potenzialita' di tecnica multielementare, anche in riferimento alle analisi di "bulk" (quando la superficie e' rappresentativa della intera massa del campione), e di tecnica capace di dare analisi di speciazione, vanno ancora esplorate

Il tentativo di utilizzare la tecnica ESCA per una analisi di "bulk" dei reperti archeologici si presenta quindi estremamente utile e pratico per l'archeometria; ma richiede la validazione dei risultati a mezzo del confronto con quelli ottenuti con una tecnica indipendente, universalmente riconosciuta idonea per questo scopo.

I reperti archeologici esaminati sono costituiti da frammenti di ceramica policroma trovati in diversi ipogei dell'agro di Canosa (Ba); risalenti al periodo VI-III secolo a.C.. Per la caratterizzazione chimica e per la classificazione di tali reperti trovati nelle numerose tombe e' stata avviata una collaborazione con la Soprintendenza Archeologica della Puglia, interessata alla loro origine, storia e provenienza. La tecnica di confronto scelta e' stata la Spettroscopia Atomica sia in assorbimento che in emissione. I dati delle analisi effettuate con le due tecniche sugli stessi campioni di ceramica e relativi agli elementi maggioritari e minoritari (l'ESCA non ha la

sensibilità sufficiente per gli elementi in tracce), sono stati sottoposti a due metodi di analisi multivariata: la cluster analysis e la analisi dei componenti principali. Il confronto dei responsi e delle deduzioni derivati dai due procedimenti statistici ha permesso di definire le potenzialità ed i limiti della tecnica ESCA, quando applicata come metodo di analisi di bulk per la caratterizzazione chimica e classificazione dei frammenti ceramici canosini.

ACCOPPIAMENTO AAS-SdFFF PER LA CARATTERIZZAZIONE DI ARGILLE SOSPESE IN ACQUE NATURALI.

G. Blo, C. Contado, F. Fagioli, F. Dondi

Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara,
Via L. Borsari 46, I-44100 Ferrara, Tel. 0532/291153

P. Reschiglian

Dipartimento di Chimica "G.Ciamician", Università di Bologna,
Via Selmi 2, I-40126 Bologna

M. Bollain Rodriguez

Dipartimento di Chimica Analitica,
Università di Santiago de Compostela,
3-15706 Santiago de Compostela (Spagna)

L'analisi del particolato sospeso in un'acqua naturale è importante per la caratterizzazione del sistema idrico stesso. Infatti il materiale sospeso proprio per la sua natura colloidale gioca un ruolo chiave in molti processi geochimici e ambientali, quali il trasporto di tracce di elementi inquinanti nei sistemi idrogeologici (1,2). Questo materiale è costituito in gran parte da colloidi argillosi.

La tecnica di frazionamento in campo di sedimentazione-flusso (SdFFF) è stata applicata per studiare il profilo della distribuzione dei diametri di tale particolato sospeso (3,4). Tuttavia sino ad ora non è stato affrontato il problema dell'analisi quantitativa mediante SdFFF.

In questo lavoro, come primo approccio alla problematica analitica descritta, vengono valutate le condizioni di separazione quantitativa per un campione di caolino standard in relazione al pH e alla forza ionica dell'eluente e a condizioni delle pareti del canale di frazionamento. Viene inoltre valutato l'uso della AAS come detector quali e quantitativo, off-line, per la rivelazione di frazioni di caolino separate mediante SdFFF. Si è dimostrato come l'accoppiamento AAS-SdFFF consente la determinazione di quantità di campione argilloso fino ai limiti di c.a. 4 μg di caolino iniettati in

SdFFF, mediante determinazione di Al e di Si, corrispondenti a concentrazioni di 100 mg/l di caolino.

Questi limiti sono solo 10-20 volte più grandi dei valori minimi riscontrabili in acque naturali e, in queste condizioni, le operazioni di concentrazione da attuare sul campione sono significativamente ridotte.

Vengono riportati inoltre i primi risultati relativi alla caratterizzazione di un particolato reale ottenuto da un campione di acqua del fiume Po, in termini di determinazione di elementi maggiori e minori mediante AAS.

- 1) W. STUMM, J.J. MORGAN, "Aquatic Chemistry", J. Wiley & Sons, N. Y., 1981.
- 2) R. BECKETT, G. NICHOLSON, B.T. HART, M. HANSEN and J.C. GIDDINGS, *Wat. Res.*, **22**, 1535, (1988).
- 3) F.S. YANG, K. CALDWELL and J.C. GIDDINGS, *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 81, (1983).
- 4) P. RESCHIGLIAN, L. PASTI, F. DONDI, *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 217, (1992).

HPLC ASSAY OF THE MRI CONTRAST AGENT GADOBENATE (Gd-BOPTA²⁻) IN PLASMA, URINE AND BILE.

(T. Arbughi, D. Dal Fiume, S. Sillari, V. Lorusso, P. Tirone)

Bracco S.p.A., R&D Division, Via E. Folli, 50, 20134 Milan, Italy.

Tel. 02-2177207, Fax 02-26410678

Gadobenate dimeglumine (Gd-BOPTA/Dimeg) is an intravascular paramagnetic contrast agent for magnetic resonance imaging (MRI). The anion Gd-BOPTA²⁻ is the moiety of Gd-BOPTA/Dimeg responsible for contrast enhancement. Evaluation of the pharmacokinetic behaviour is a fundamental step in contrast agent development and is necessary to establish the optimal drug dose and to provide precise information on the fate of the compound in the organism.

The aim of this work is to support preclinical and clinical pharmacokinetic studies by means of a high performance liquid chromatographic (HPLC) method validated for the assay of gadobenate (Gd-BOPTA²⁻) in plasma, urine and bile samples.

The analysis is based on the reversed-phase chromatographic separation of the ion pair Gd-BOPTA²⁻-tetrabutylammonium and its detection by UV absorption at 210 nm. For plasma and bile assays, which required sample pretreatment, an internal standard method was employed. For assays on urine an external standard method was adopted.

The described analytical system allowed the selective separation of the analyte from the endogenous compounds of the biological fluids and from its potential metabolites. The ranges of the calibration standards for plasma, urine and bile were 0.030-3.7, 0.010-8.8 and 0.030-3.7 $\mu\text{mol}(\text{Gd-BOPTA}^{2-})\cdot\text{mL}^{-1}$, respectively.

Five measurements were made for each of 5 different concentrations for determination of the precision and accuracy of the analytical system. The precision index (coefficient of variation·100) was within the range 0.2-3.5; the accuracy index $(100 + \text{Mean}[(X_s - X)/X] \cdot 100)$, where X_s is the concentration estimated by the calibration line and X is the true value, was within the range 96.6-105.0.

The method performances are satisfactory for pharmacokinetic studies of Gd-BOPTA/Dimeg in large animals and man at clinically relevant doses. The

fact that the proposed techniques can be performed on readily available equipment and are rapid makes them suitable for routine use.

XRF DETERMINATION OF GADOLINIUM IN BIOLOGICAL TISSUES.

(T. Arbuchi, M.P. Bartolomeo, G. Costa, V. Lorusso, P. Tirone)

Bracco S.p.A., R&D Division, Via E. Folli, 50, 20134 Milan, Italy.

Tel. 02-2177207, Fax. 02-26410678

Gadolinium chelates are being developed as target specific contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI). The characterization of the pharmacotoxicological profile of Gd complexes is based particularly on investigation of their body-distribution.

The purpose of this work is to support preclinical pharmacokinetic studies by validating an X-ray fluorescence (XRF) method for the assay of gadolinium in biological tissues of animals previously administered with the contrast agent.

The determination of metal traces in biological samples such as liver, kidney, heart, spleen etc. generally requires the destruction of the organic matrix by oxidation. In the present study the fresh or lyophilized tissues were digested by heating with strong acid (HNO_3) in a micro-wave oven. The dry residues derived from the wet ashing process were dissolved in purified water and directly spread onto paper disks. The levels of total Gd were determined by XRF wavelength dispersion with measurements of fluorescence emission performed on the characteristic line $L_3\text{-}M_5$ at an angle of 61.10° . An internal standard method of calibration was employed using MnCl_2 . This gives a manganese $K\text{-}L_3$ line at 62.97° .

Five measurements were made for each of 5 different fresh tissue Gd concentrations (ranged from 3 to $150 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for determination of the precision and accuracy of the analytical system. The precision index (coefficient of variation $\cdot 100$) was within the range 0.7-6.1; the accuracy index ($100 + \text{Mean}[(X_s - X)/X] \cdot 100$), where X_s is the concentration estimated by the calibration line and X is the true value, was within the range 94.3-111.3. The recovery was in the range 96.9-101.9%. The detection limit was $1.0 \mu\text{g}(\text{Gd})\cdot\text{g}^{-1}$.

Despite its molecular aspecificity the described method was rapid, reproducible and safe and was found to be suitable for screening the overall biodistribution of Gd in rats.

ELECTRON IMPACT MASS SPECTROMETRY OF BIS(MONO AZA CROWN ETHER)S.
COMPARISON WITH ANALOGUE BIS(OLIGOETHYLENE)AMINO DERIVATIVES

L.Corda, G.Delogu and G.Podda

Dipartimento Farmaco Chimico Tecnologico, Università di Cagliari

R.Seraglia and P.Traldi

CNR - Area della Ricerca. Padova

Previously the bis(aza crown ether)s have been found to exhibit much higher selectivity in complexation with metal cations (1).

The bis (aza crown ether)s selectivity depends strongly on the length of the bridge connecting the aza crown units (1).

It has been also reported that bis (mono aza crown ether)s have been used for isotopic separations, in the transport and separation of a variety of ions, as phase-transfer catalyst and for other purpose (2).

Pursuing in our interest in the mass spectrometric behaviour of macrocyclic compounds (3), in the present paper we report the mass spectrometric behaviour of the bis(oligoethylene glycol aza crown ether)s 1-4 and bis(oligoethylene glycol) amino derivatives 5-8 were reported and discussed in detail with the aid of metastable studies (MIKE).

In particular, several decomposition routes were detected, some common to aza crown ethers units, other related to the oligoethylenic chains in the compounds 1-4 and to mass spectrometric behaviour of bis(oligoethylene glycol) amino derivatives 5-8. A comparison of their behaviour with those of compounds 5-8 were discussed.



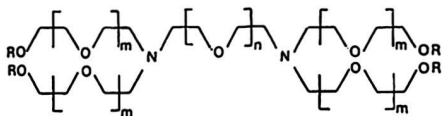
1-4

1) $n=0$

3) $n=2$

2) $n=1$

4) $n=3$



5-8

5) $m=n=0$

7) $m=n=2$

6) $m=n=1$

8) $m=n=3$

$R=H, CH_3$

Bibliografia

- 1) R.M. IZATT, K. PAWLAK, J.S. BRADSHAW, *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991)
- 2) J.S. BRADSHAW and others, *J. Org. Chem.*, **57**, 6112 (1992)
- 3) B. KIREMIRE, R. SERAGLIA e P. TRALDI, *Rapid. Comm. in Mass Spectrom.*, **5**, 1543 (1992) and their references

INFRARED AND THERMOANALYTICAL INVESTIGATION OF THE BEHAVIOUR OF $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ AND $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ SUPPORTED ON SILICA

Carlo Dossi, Dominique Roberto, Elena Cariati and Luigi Garlaschelli

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica and Centro C.N.R.

Università di Milano, via Venezian, 21 20133 Milano (Italy)

FAX: 0039-2-2362748

TEL: 02-2364512

The surface reactivity of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ [1] and $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ supported on silica has been investigated by means of Fourier-transform infrared spectroscopy and temperature-programmed decomposition techniques.

The initial stage of physisorption of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ from a solution results in the deposition of large crystallites unevenly distributed on the surface. By thermal treatment in vacuum at 100°C the complete sublimation of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ occurs. By heating under Ar or O_2 at 100°C a disaggregation of the crystallites to single $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ units evenly distributed on the surface is observed. Admission of water vapour at 25°C promotes a high surface mobility of the $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ units towards reaggregation. The formation of metallic particles is achieved by thermal decomposition of well dispersed $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ in Ar at $150\text{--}200^\circ\text{C}$ or at lower temperatures in H_2 . Treatment of these metal particles first with O_2 and then with CO at 100°C gives back $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

Similarly to $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ is deposited on silica from a solution as large crystallites. By heating under Ar at 100°C , a disaggregation of the crystallites occurs followed by conversion of the original $\text{Ir}_6(\text{CO})_{16}$ cluster to $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ and metal particles covered by CO. Treatment of these metal particles first with O_2 and then with CO at 100°C affords $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, thus allowing a high conversion of

$\text{Ir}_6(\text{CO})_{18}$ into $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. In a more direct way, $\text{Ir}_6(\text{CO})_{18}$ supported on silica may be directly converted to $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ by successive treatments under O_2 and CO at 100°C . The formation of $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ from $\text{Ir}_6(\text{CO})_{18}$ supported on silica is inhibited under CO atmosphere.

[1] R. PSARO, C. DOSSI, A. FUSI, R. DELLA PERGOLA, L. GARLASCHELLI, D. ROBERTO, L. SORDELLI, R. UGO, R. ZANONI, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 369 (1992).

DETERMINAZIONE DI Rh IN MATRICI DI SILICE: CONFRONTO TRA METODI ANALITICI.

S. Calmotti, C. Dossi, A. Fontana, G.M. Zanderighi

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica, Via
Venezian 21,
20133 Milano, Tel. 02-26680676/82, Fax 02-2362748

La determinazione di metalli nobili in matrici complesse riveste particolare importanza in campo geologico, ambientale e catalitico. In letteratura è riportato l'impiego di diverse tecniche analitiche, ma spesso i metodi proposti richiedono uno o più stadi di separazione della matrice (1).

In questo lavoro è stata invece verificata la possibilità di determinare il titolo in rodio di catalizzatori eterogenei Rh/SiO₂ operando direttamente sulle soluzioni ottenute dall'attacco del catalizzatore stesso, senza solubilizzazione del supporto siliceo.

Sono stati scelti e sviluppati due metodi analitici:

- Spettroscopia di assorbimento atomico in fiamma (AAS)
- Spettroscopia di assorbimento UV-VIS per formazione di complessi colorati del rodio con cloruro stannoso.

Tab.1 Condizioni operative

AAS (Perkin Elmer 400) $\lambda = 343.5 \text{ nm}$ Intervallo di Linearità = 1-15 mg/L
UV-VIS (Philips PU 8720) $\lambda = 475 \text{ nm}$ Intervallo di Linearità = 4-20 mg/L

Si sono studiati gli effetti del precursore, della presenza del supporto siliceo e le possibili interferenze dovute ai metalli alcalini (Na, K o Li) e/o ai cloruri che vengono spesso aggiunti al catalizzatore come promotori. Nel caso della spettroscopia UV-VIS è stata inoltre studiata la cinetica di formazione

del complesso colorato evidenziando un marcato effetto del tempo sulla riproducibilità dei risultati.

In entrambi i casi non si sono utilizzati stadi di separazione della matrice; l'attacco del catalizzatore con miscela 1:3 di HNO_3/HCl lascia il supporto inalterato in sospensione (2). Si è anche studiato l'effetto della metodica di attacco sul campione, utilizzando per confronto un sistema commerciale a microonde (Milestone MLS-1200). La soluzione contiene però silice in forma colloidale che causa errori di misura in entrambi i metodi.

Un catalizzatore di riferimento è stato preparato a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a titolo noto e analizzato con i metodi proposti. I risultati ottenuti presentano un errore inferiore a $\pm 2\%$. Sono state inoltre eseguite una serie di analisi ripetute su porzioni diverse di uno stesso campione: i risultati presentano una $\text{RSD}=1\%$. Sono state quindi pesate quantità costanti di diversi catalizzatori (circa 100 mg) e le soluzioni di attacco sono state diluite fino a una concentrazione finale pari a circa 5 mg/L.

I risultati riportati in tab. 2 elaborati sulla base del test t escludono una differenza significativa di accuratezza tra i due metodi

Tab.2 Analisi di catalizzatori Rh/SiO₂

Precursore	Rh nel catalizzatore mg/g	
	AA	UV-VIS
$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]\text{Li}_2$	8.0	8.4
$[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]\text{K}_2$	25.9	27.2
$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$	7.0	6.8
$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]$	9.2	9.3
$[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$	10.5	10.3

Bibliografia

1. G.E.M. HALL, G.F. BONHAM-CARTER, J. Geochem. Explor., **30**, 255, (1988)
2. C. DOSSI, P. LOSI, S. CALMOTTI, Ann. Chim., **83**, 233, (1993)

BIODIESEL NEI GASOLI: DETERMINAZIONE QUANTITATIVA MEDIANTE $^1\text{H-NMR}$

A. Galtieri, C. Vecchi

Stazione sperimentale per i Combustibili

Viale Alcide De Gasperi, 3

20097 San Donato Milanese, tel. 02/510031, fax 02/514286

In Europa il biodiesel (1) viene generalmente chiamato "olio di colza metil estere (RME)" ed è prodotto dalla reazione di oli vegetali con metanolo in presenza di catalizzatore.

Può essere utilizzato sia come combustibile che come carburante dai motori diesel esistenti in quanto ha caratteristiche di combustione simili a quelle del gasolio tradizionale (2). Viene considerato un combustibile pulito perchè è rapidamente biodegradabile, ha un basso contenuto di aromatici, poco zolfo, produce poco fumo e costituisce una fonte di energia rinnovabile (3).

L'elevato costo lo rende però competitivo con il gasolio solo quando si applicano sgravi fiscali. Anche in Italia, come nella maggior parte dei paesi europei, l'utilizzo del biodiesel è incentivato da una tassazione particolare. L'esenzione fiscale viene però concessa solo ad un quantitativo globale di 120-125.000 tonnellate annue. Anche se sono ancora in corso prove sperimentali per individuare il rapporto di miscelazione ottimale che consenta un effettivo miglioramento della carburazione e della combustione nonchè del relativo grado di inquinamento, per evitare frodi fiscali, si dovrà procedere alla quantizzazione del contenuto petrolifero e vegetale delle miscele biodiesel-gasolio.

E' quindi molto importante disporre di metodi analitici veloci ed attendibili.

La presenza di biodiesel nel gasolio può essere rivelata dalla determinazione dell'ossigeno totale, ma per un'analisi quali e quantitativa più accurata si possono utilizzare diversi metodi spettroscopici (4) fra cui la NMR dei protoni.

L'analisi è diretta e veloce e può essere eseguita anche con uno strumento ad onda continua a basso costo.

I limiti di rivelabilità sono funzione dello strumento utilizzato: con uno spettrometro a 300 MHz si può facilmente quantificare lo 0.5% volume di biodiesel.

La retta di taratura, ottenuta aggiungendo uno standard interno a campioni contenenti quantità note di RME, ha un coefficiente di correlazione di 0.9997 ed è la medesima per i metil esteri ottenuti da olio di colza, di girasole e di soia.

Il tipo di olio da cui derivano i metil esteri può essere individuato mediante ^{13}C -NMR.

Bibliografia

- (1) V. CHOWDHURY and V.FOUHY, Chem. Eng., **Febbraio**, 35 (1993)
- (2) K.W. SCHOLL, S.C. SORENSON, SAE Internat. SP-958, 211 (1993)
- (3) F. STAAT, Liquid. Techn., **Luglio/Agosto**, 88 (1993)
- (4) H.SADEGHI-JORABCHI, V.M.E. WOOD, F. JEFFERY, A. BRUSTER-DAVIES, N. LOH, D. COOMBS, Spectroscopy Europe 6, 16 (1994)

A MASS SPECTROMETRIC INVESTIGATION ON SOME NEW 9,10-ANTHRACENEDIONE
DERIVATIVES

J.M.Blanco, E.Uriarte and M.Teijeira

Department of Organic Chemistry - University of Santiago de Compostela -
Spain

G.Delogu and G.Podda

Department Farmaco Chimico Tecnologico - University of Cagliari

D.Favretto and P.Traldi

CNR, Area della Ricerca - Padova

Recently many clinically important antibacterial agents having 9,10-anthracenedione moiety have been discovered [1]. These compounds represent a new generation of drugs with increased potency.

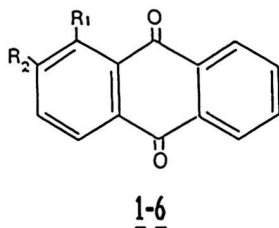
A number of new anthracenedione derivatives with successful chemical modifications were prepared and tested [2].

Continuing our research in the field of anthracenedione compounds, some of us recently synthesized and studied the mass spectrometric behaviour of 9,10-anthracenedione derivatives [3].

In the present paper the mass spectrometric behaviour on a new series of recently synthesised compounds 1-6 is reported under electron impact ionization conditions (EI) and discussed in detail with the aid of metastable studies of relevant ionic species.

Due to the stability of the aromatic compounds, all the spectra show very intense molecular ions.

A primary easy cleavage of the sulfamido bond is generally observed giving rise to the corresponding anthraquinone molecular ions.



- 1) $R_1 = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}$; $R_2 = \text{H}$
- 2) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}$
- 3) $R_1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}$; $R_2 = \text{H}$
- 4) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}$
- 5) $R_1 = p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}$; $R_2 = \text{H}$
- 6) $R_1 = \text{H}$; $R_2 = p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}$

References

- 1) "Anthracycline and anthracenedione based anticancer agents", J.W. Lowen, Elsevier, Amsterdam (1988)
- 2) M. Palumbo, S. Marciani Magno and G. Palù, Trends in Medicinal Chemistry, **88**, 757 (1989)
- 3) G. Delogu, E. Maccioni, M. Palumbo, G. Podda, G. Zagotto, A. Seraglia and P. Traldi, Org. Mass Spectrom, in press.

Quantitative XPS Analysis of Surface Layers on Molybdenum

D. Atzei, D. De Filippo, A. Rossi

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche,
Università di Cagliari, Via Ospedale 72, I-09124 Cagliari

B. Elsener

Institute of Materials Chemistry and Corrosion, Swiss Federal Institute of
Technology, ETH Hönggerberg, CH-8093 Zurich

Molybdenum is widely used as base and alloying element in different fields of chemistry such as catalysis, metallurgy and corrosion protection. It is effective in reducing the critical current density for passivation in Fe-Cr alloys and greatly improves the resistance against pitting and crevice corrosion [1, 2]. A recent study reports the corrosion and electrochemical properties of molybdenum in sulfate solutions of a wide pH range [3], showing that the electrochemical behaviour is governed by oxides on the Mo metal surface. A review and detailed XPS studies on molybdenum in different oxidation states is reported in [4, 5]. Only Mo(IV) and Mo(VI) oxides have clearly been identified, intermediate oxidation states as Mo(V) have been tentatively assigned [6].

This paper reports x-ray photoelectron spectra of surface films formed on pure molybdenum after mechanical polishing and potentiostatic polarization at different potentials in 0.5 M sulfuric acid. The identification of different chemical states and the quantification is essential for a correct interpretation of the analytical results. The strongest signal to be measured is the Mo3d doublet with two peaks Mo 3d_{3/2} and Mo 3d_{5/2} which are separated by 3.1 eV [4, 5, 7]. Signals from molybdenum in oxidized states show chemical shifts in the range from 1.6 up to 4.8 eV for MoO₃. In the case where metallic and oxidized states are recorded simultaneously, the XPS spectra of Molybdenum become complex and the data processing has to be based on a rigorous application of reference data acquired on reference materials.

Standards

Metallic molybdenum standard was obtained from pure ion etched molybdenum (argon sputtering until the carbon peak was less than about 1% of the Mo3d5/2 peak). The binding energy of Mo3d5/2 was found to be 227.5 ± 0.1 eV, the separation to the Mo3d3/2 peak 3.15 ± 0.05 eV in good agreement with literature [4, 5, 7].

Only two oxidation states of molybdenum, Mo(IV) and Mo(VI), were found to be thermodynamically stable [4, 5]. For these chemical states standards from MoO₃ and MoO₂ (supplied from Aldrich) were analysed. The binding energy of the Mo3d5/2 signal in MoO₃ was found to be 232.5 ± 0.1 eV, the separation to the Mo3d3/2 peak was 3.2 ± 0.1 eV. Other reference spectra analysed included Na₂MoO₄ and MoS₂.

Composed spectra

Pure molybdenum was analysed after mechanically polishing in water, ethanol and cyclohexane (CYH). Molybdenum mechanically polished in ethanol was polarized in 0.5 M sulfuric acid at different potentials in the passive range. The resulting spectra were resolved using the parameters determined on the standard spectra.

The results of pure molybdenum will be compared to spectra obtained on a molybdenum bearing stainless steel (DIN 1.4529) from a previous work [7] and discussed with respect to the oxidation state present in passive films of pure molybdenum or stainless steels.

References

- [1] H. Haselmair, R. Morach, H. Böhni, Corrosion NACE 50 (1994) 160
- [2] E. De Vito and P. Marcus, Surf. Interface Anal. 19 (1992) 403
- [3] N.P.Simonova, V.V Batrakov and I.G Gorichrv, Prot. Metals 30 (1994) 29
- [4] B. Brox and I. Olefjord, Surf. Interface Anal. 13 (1988) 3
- [5] B. Brox, PhD Thesis no 626, Chalmers University of Technology, Göteborg (1987)
- [6] C.R. Clayton and Y.C. Lu, Surf. Interface Anal. 14 (1989) 66
- [7] B. Elsener, D. De Filippo and A. Rossi, Surface Modification of Passive Films, ed. P. Marcus, B. Baroux and M. Keddarn, The Institute of Materials, London (1994) p. 6 - 11

DICROISMO CIRCOLARE NELL'UV PER LO STUDIO DI COMPLESSI METALLICI IN SOLUZIONE ACQUOSA.

Pier G. Daniele, Enrico Preresti, Giorgio Ostacoli

Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università, via P. Giuria 5, 10125 Torino (Italy), tel. (011)6707616, fax (011)6707615

In questo lavoro si presentano i risultati preliminari ottenuti nell'ambito di un'indagine rivolta ad approfondire le potenzialità della spettroscopia di dicroismo circolare nella regione ultravioletta (CD/UV) per lo studio dell'interazione metallo-legante in soluzione. E' stata studiata l'interazione dell'acido L-malico con ioni dei metalli alcalini (litio e sodio), alcalino-terrosi (calcio e magnesio) e rame(II) con lo scopo di esaminare composti di coordinazione aventi stabilità molto diversa.

Lo spettro CD/UV dello ione L-malato è stato registrato in diversi mezzi ionici quali tetrametilammonio (TMA), sodio e litio. In ciascun mezzo ionico si osserva una dipendenza del segnale CD/UV dello ione L-malato dalla forza ionica; a parità di forza ionica si osserva una dipendenza del segnale dalla natura del catione del mezzo ionico; il segnale in Na^+ e in Li^+ è sempre meno positivo rispetto a quello in TMA; il segnale in Li^+ è sempre meno positivo di quello in Na^+ ; la differenza tra il segnale in TMA e Na^+ o TMA e Li^+ cresce regolarmente con l'aumentare della forza ionica. Questi andamenti sperimentali sono consistenti con la formazione delle coppie ioniche $\text{Na}(\text{L-mal})^-$ e $\text{Li}(\text{L-mal})^-$ di cui sono stati calcolati gli spettri CD/UV, poi confrontati con quelli degli ioni L-idrogenomalato e L-malato.

Anche l'interazione dello ione L-malato con ioni alcalino-terrosi è stata valutata rispetto al TMA. In questo caso, per un rapporto $C_M/C_L=1/1$, si osserva una diminuzione del segnale CD/UV più evidente rispetto a quella registrata con gli ioni alcalini; la diminuzione in magnesio è più intensa rispetto a quella in calcio. Sono stati calcolati gli spettri per le specie $\text{Ca}(\text{L-mal})^0$ e $\text{Mg}(\text{L-mal})^0$.

E' stato poi scelto il rame(II), tra gli ioni dei metalli di transizione, per studiare l'influenza sul segnale CD/UV dell'acido L-malico di ioni metallici con una capacità complessante più pronunciata. Sul sistema rame(II)-acido L-malico sono stati registrati spettri di assorbimento nel visibile e di dicroismo circolare nell'ultravioletto a vari valori di pH durante titolazioni alcalimetriche (le costanti di stabilità dei complessi che si formano, CuLH^+ , CuL^0 , $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-1}^-$ e $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^{2-}$, sono state nuovamente calcolate). Le misure spettrofotometriche nel visibile consentono di verificare la speciazione

ottenuta dalle misure potenziometriche ma non forniscono informazioni strutturali particolarmente significative. Dalle misure CD/UV è stato possibile calcolare uno spettro per ciascun complesso del legante con il protone e con il rame(II). Negli spettri dei complessi con il rame(II) sono state assegnate le bande dovute a transizioni intralegante^{1,2} e quelle dovute a transizioni di trasferimento di carica dei gruppi donatori carbossilato e alcolato. Nello spettro della specie CuL° compare una banda che si ritiene dovuta al trasferimento di carica del gruppo alcolico al rame(II): il valore della costante di stabilità, il confronto con gli spettri CD/UV registrati sul sistema rame(II)-acido N-acetil-L-aspartico sostengono, unitamente a dati di letteratura CD/UV su complessi del rame(II) con la D-tirosina³, questa assegnazione.

- 1 J.M. TSANGARIS, J.W. CHANG and R.B. MARTIN: *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 726 (1969)
- 2 G. FORMICKA-KOZLOWSKA, H. KOZLOWSKI, M. BEZER, L.D. PETTIT, G. KUPRYSZEWSKI and J. PRZYBYLSKI: *Inorg. Chim. Acta*, **56**, 79 (1981)
- 3 A. GARNIER-SUILLEROT, J.P. ALBERTINI, A. COLLET, L. FAURY, J.M. PASTOR and L. TOSI: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2544 (1981)

CHIMICA ANALITICA
CLINICA

CINETICA E MECCANISMO DEL SAGGIO IMMUNOCHEMICO DEL TSH SU MICROPIASTRA E MICROPARTICELLE MAGNETICHE

Ilaria Rosso, Gianfranco Giraudi

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino

Via P. Giuria 5 - 10125 Torino - Tel. 0.11-6707622 - FAX 011-6707615

I saggi immunochimici sfruttano l'interazione altamente sensibile e specifica tra un anticorpo ed il corrispondente antigene e consentono di determinare quantitativamente componenti in traccia nei fluidi biologici.

I saggi che fanno uso di un tracciante enzimatico (saggi immunoenzimatici), utilizzano reattivi immobilizzati su fasi solide opportune. Tradizionalmente la fase solida impiegata è costituita dalle piastre da microtitolazione; attualmente però sempre di più vengono proposti nuovi metodi di immobilizzazione, quali microparticelle magnetizzabili, al fine di migliorare le prestazioni del saggio. Un saggio che faccia uso di una fase microdispersa, infatti, appare idealmente più simile ad un saggio in fase omogenea e comporta quindi i vantaggi propri di un saggio in soluzione: facile automazione dei processi operativi (trattandosi di liquidi), e assenza di limitazioni di superficie e di reattivo immobilizzato.

Allo scopo di chiarire il meccanismo della reazione immunologica nel caso in cui si faccia uso di una fase solida tradizionale (piastra) e di una fase solida microparticellare, abbiamo studiato la cinetica del saggio utilizzando come sistema modello il saggio immunoenzimometrico (IEMA) del TSH (Thyroid Stimulating Hormone), sia su piastra sia su microparticelle.

Il saggio del TSH è un dosaggio basato sul principio del sandwich tra l'analita da determinare e due anticorpi monoclonali specifici, diretti verso due epitopi diversi della molecola di TSH. Il primo anticorpo monoclonale utilizzato come anticorpo di cattura è coniugato con biotina (bMAb), il secondo anticorpo monoclonale utilizzato come indicatore di reazione (tracciante) è coniugato con perossidasi (MAbHRP). La reazione tra l'analita e i due anticorpi, con formazione del complesso ternario bMAb-TSH-MAbHRP, avviene in presenza di una fase solida sensibilizzata con streptavidina (la piastra in un caso, le microparticelle nell'altro) che costituisce il mezzo per immobilizzare il

complesso. Dopo il lavaggio per allontanare il tracciante e la reazione colorimetrica con TMB/H₂O₂, si ottiene un segnale (assorbanza a 450 nm) proporzionale alla concentrazione di TSH. Tutte le prove cinetiche sono state condotte in parallelo su piastra e su beads, dopo aver ottimizzato la concentrazione dei reattivi e delle microparticelle, valutando la variazione della costante di velocità

- 1) al variare della concentrazione di TSH in presenza di bMAb sia in soluzione sia pre-immobilizzato in fase solida a diverse concentrazioni,
- 2) al variare della concentrazione di bMAb in soluzione,
- 3) (per le sole microparticelle) al variare della concentrazione delle microparticelle.

Per il saggio su piastra la costante di velocità osservata dipende linearmente (primo ordine) dalla concentrazione di TSH sia con bMAb in soluzione sia con bMAb immobilizzato; per le microparticelle la costante di velocità (k) si mantiene pressochè costante al variare della concentrazione sia del TSH che delle microparticelle, mentre cresce con l'aumentare della concentrazione di bMAb.

Sulla base di questi risultati sono proposti meccanismi di reazione differenti per i due sistemi. Mentre per le piastre i risultati ottenuti confermano il meccanismo già proposto per altri sistemi secondo cui si ha prevalentemente la formazione del complesso bMAb-TSH-MAbHRP in soluzione e il successivo attacco del complesso sulla fase solida, per le microparticelle il meccanismo appare più complesso ed è tuttora in fase di studio.

Dal punto di vista pratico, emerge comunque una differenza di velocità globale poco rilevante tra il saggio su piastra e su microparticelle, anche se, in assenza di apparecchiature dedicate per la separazione delle microparticelle magnetiche, l'esecuzione manuale del saggio risulta più problematica e i risultati sono meno precisi.

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI PROTEINE FUNZIONALIZZATE CON CHELANTI METALLICI: 8-IDROSSICHINOLINA-ALBUMINA BOVINA

Gianfranco Giraudi, Claudio Baggiani, Chiara Marletto

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino

Via P. Giuria 5 - 10125 Torino - Tel. 011-6707622 - FAX 011-6707615

Le proteine modificate mediante l'introduzione di piccole molecole sui gruppi amminici o carbossilici trovano largo uso in chimica, biologia e medicina. In chimica analitica queste proteine funzionalizzate trovano principale impiego nello sviluppo di saggi immunochimici per ormoni, farmaci, inquinanti ambientali, ecc., prevalentemente come immunogeni per la produzione di anticorpi mono- e policlonali, come traccianti, come antigeni in fase solida.

Proteine funzionalizzate con chelati di terre rare sono state utilizzate come traccianti fluorescenti per saggi immunochimici, altre come mezzi di contrasto e per spettroscopia NMR, altre ancora (albumina funzionalizzata con glutatione) come immunogeni per la produzione di anticorpi capaci di riconoscere ioni Hg(II) in soluzione a concentrazione di poche ppb.

Scopo di questo lavoro è la preparazione di albumina funzionalizzata con leganti, quali la 8-idrossichinolina (ossina, Ox), capaci di complessare efficacemente svariati ioni metallici.

Per non alterare la capacità complessante, è stato sintetizzato un derivato dell'ossina recante un braccio spaziatore con un gruppo carbossilico in posizione 5 (5-O-carbossimetilimmino-Ox). La funzionalizzazione della sieralbumina bovina (BSA) è stata effettuata mediante coniugazione tra il gruppo carbossilico sull'ossina (precedentemente attivato) e i gruppi amminici liberi sulla BSA, in vari rapporti molari. Tutti i coniugati sono stati poi trattati con forte eccesso di EDTA in tampone carbonato per allontanare le tracce di ioni metallici e successivamente desaltati in tampone MES 50 mM per rimuovere l'eccesso di EDTA e tutte le piccole molecole dalle proteine funzionalizzate.

I coniugati così ottenuti sono stati caratterizzati per via spettrofotometrica per determinarne il grado di sostituzione (moli di legante per moli di BSA) e la concentrazione proteica (metodo di Bradford). I coniugati ottenuti (Ox)_n-BSA, (n= 1-43) hanno concentrazione intorno a 4-5 mg/ml (60-75 μM BSA), tranne quelli con grado di sostituzione più elevato, che hanno una concentrazione di soli 0.5-0.7 mg/ml (7-10 μM BSA).

Tutti i coniugati mostrano la capacità di complessare ioni metallici formando i caratteristici complessi di colore giallo intenso. Per una caratterizzazione preliminare sono stati registrati gli spettri di assorbimento UV-VIS del coniugato (Ox)₁₁-BSA in tampone MES, 50 mM, pH 6.0, in presenza dei seguenti ioni metallici con carica +2 (tra parentesi λ_{max}): Mn (404), Fe (388,484), Co (406), Ni (405), Cu (410), Zn (402), Cd (402), Hg (420), Pb (401), UO₂ (395). I coefficienti di assorbimento molari sono tutti alti (circa 10⁴) e permettono una rivelazione spettrofotometrica sensibile in ambiente acquoso. Dalle curve di titolazione dei coniugati (Ox)_n-BSA, effettuate utilizzando lo ione Cu(II), si conferma che la elevata stabilità dei complessi con ossina è mantenuta anche in questi coniugati. Inoltre si ha una buona corrispondenza tra il numero di molecole di ossina legate alla BSA e il numero massimo di ioni rame legabili, ciò che depone a favore di una complessazione 1:1.

Misure di velocità di dissociazione dei complessi Cu(II)-(Ox)₈-BSA mediante EDTA a pH 6 mostrano che un leggero eccesso molare di EDTA sottrae circa il 30% del Cu(II) legato alla ossina (t_{1/2} circa 4 minuti), mentre occorre un eccesso molare di circa 50 volte per la scomplezione completa (t_{1/2} circa un minuto).

Da questi dati preliminari è evidente che i coniugati 8-idrossichinolina-BSA possiedono buone capacità leganti per gli ioni metallici considerati (circa 0.8 mmoli M(II)/g di coniugato) e prospettano una serie di interessanti applicazioni.

Tra queste, è in corso di studio l'uso dei complessi M(II)-(Ox)_n-BSA come immunogeni (per la produzione di anticorpi in grado di riconoscere ioni metallici) e come agenti per la pre-concentrazione o la rimozione di ioni metallici dalle soluzioni mediante ultrafiltrazione (il peso molecolare dei coniugati è di circa 70000).

LUMINESCENT IMAGING ANALYSIS OF SUBSTRATES AND ENZYMES IN TISSUE AND SINGLE CELLS

Roda A.¹, Girotti S.², Suozzi A.³, C. Polimeni¹ Pasini P., Musiani M.⁴, Aldini R.², Ferri E.²

¹Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Via Belmeloro, 6, 40126 Bologna, tel/fax 051 343398; ²Istituto Scienze Chimiche, Via San Donato, 15, 40127 Bologna, tel 051 242052/fax 051 249770; ³Dipartimento di Oncologia, Viale Filopanti, 22, 40126 Bologna; ⁴Istituto di Microbiologia, Via Massarenti, 9, 40138 Bologna, tel 051 341652/fax 051 341632.

A new luminescent technique for quantitative analysis as well as visualization of the spatial distribution of various biomolecules (antigens, enzymes, antibodies, virus, DNA probes, etc.) in tissue or cells has been developed.

The system consists of a high-performance, low light level imaging apparatus (Luminograph LB 980, EG & G) connected to an optical microscope, which permits measurement of emitted light at the single photon level, and a computer for image analysis. The concentration and the spatial distribution of the target substances can be determined using appropriate chemiluminescent substrates, in the case of enzymes, or enzyme-labelled biospecific reagents; analytes are determined with a coupled enzymatic reactions leading to a final light emission.

Analysis can be performed either on macrosamples allowing visualization of analyte distribution relative to histological structure, or microsamples, in cryosection, demonstrating subcellular distribution of the analyte.

In this study we determined the ability of this technique to detect the presence of alkaline phosphatase (ALP) in two different matrices using adamantil-1,2-dioxetane phenyl phosphate (PPD), a stable dioxetane, as a chemiluminescent substrate.

In the presence of ALP, PPD is slowly dephosphorilated resulting in a relatively long steady-state emission at 530 nm. The quantity of emitted light is thus proportional to the enzyme activity.

Single cell analysis

An in situ hybridization assay for the detection of cytomegalovirus (CMV)-DNA in human fibroblasts was performed. The presence of CMV-DNA was revealed using digoxigenin-labelled probes and ALP-labelled anti-digoxigenin antibodies, with PPD serving as the chemiluminescent substrate.

The luminescent signal was highly efficient and stable: the presence of CMV-DNA was sharply imaged and it was quantified in the single cells without background. In the infected cells, a greater quantity of CMV-DNA was seen in the nuclei than in the cytoplasm; in the mock-infected cells no signal was detected.

Tissue analysis

On this assay, the ability of this technique to localize ALP activity in frozen portions of rat intestinal epithelium (duodenum, ileum, colon) was assessed. This was done after simple incubation of the sections with PPD and cationic surfactant which enhances its diffusion at the enzymes sites. Light emission, expressing ALP activity, was seen in epithelium of the villi, mainly in the duodenal epithelium, and there was high spatial resolution, even at high magnifications.

This system was more sensitive than conventional histological color-producing techniques for the detection of ALP activity.

Conclusions

The results demonstrate that this photon-imaging luminescent technique is a simple and high sensitive tool for localizing and quantifying substances at subcellular levels. The system has high resolution, a wide dynamic range, and good image quality. Given these characteristics, the system has many potential applications in molecular biology and medical research, e.g. in the study of intracellular signaling using bioluminescent markers (Lux gene).

References

- 1 BECK S, KÖSTER H. Applications of dioxetane chemiluminescent probes to molecular biology. *Anal Chem*; 62, 2258-2270 (1990).
- 2 S.GIROTTI, E.FERRI, M.MUSIANI, D.GIBELLINI, M.ZERBINI, A.RODA, G.GENTILOMI, S.VENTUROLI. Detection of viral DNA in hybridization reactions using two chemiluminescent substrates. *Clin. Chim. Acta*, 224, 73-80 (1994).

VALORI DI RIFERIMENTO PER GLI ELEMENTI DI INTERESSE TOSSICOLOGICO ED AMBIENTALE PRESENTI NEI CAPELLI DI SOGGETTI URBANI.

O. Senofonte, N. Violante, S. Caroli

Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299, 00161 Roma, Italia. Tel./Fax: (06) 4440112

La determinazione di elementi nei capelli sia a basso contenuto che in traccia è oggi giorno utilizzata per numerose indagini nutrizionali, ambientali, cliniche ed occupazionali. In questo contesto si rende necessaria la disponibilità di valori di riferimento aggiornati ed attendibili. I dati riportati in letteratura circa i livelli "normali" delle concentrazioni di elementi nei capelli umani, specialmente per gli elementi in traccia, sono assai controversi. Le ragioni di ciò sono generalmente dovute al campionamento, alla procedura della preparazione del campione, alla contaminazione esogena ed alle abitudini di vita dei soggetti. Allo scopo di accertare gli intervalli di riferimento per le concentrazioni di numerosi elementi presenti nei capelli è stato intrapreso uno studio a vasto raggio su circa 400 soggetti urbani, reperiti presso diverse scuole dell'area di Roma, tutti sani di età non superiore ai 15 anni.

Il metodo analitico scelto per la quantificazione di circa 20 elementi è stato il plasma accoppiato induttivamente (ICP - AES) date le sue ampie potenzialità investigative e le caratteristiche multi-elementari di questa tecnica. Sulla base dei risultati sperimentali ottenuti gli intervalli di riferimento (5° - 95° percentile) per ogni elemento sono stati i seguenti ($\mu\text{g/g}$): Al, 2.3 - 28.9; As, 0.013 - 0.25; Ca, 148 - 1065; Cd, 0.039 - 0.61; Co, 0.035 - 2.97; Cr, 0.08 - 4.56; Cu, 7.17 - 84.1; Fe, 5.75 - 37.0; Mn, 0.045 - 0.800; Mg, 7.42 - 73.5; Mo, 0.004 - 1.04; Ni, 0.083 - 3.34; P, 95.4 - 298; Pb, 0.98 - 19.8 Se, 0.30 - 1.52; Sr, 0.30 - 3.80; Ti, 0.11 - 2.18; V, 0.039 - 4.24; Zn, 63.7 - 229.

CORRELAZIONI TRA LE MODIFICAZIONI DELL' ATTIVITA' DELL'ATP-ASI E LE MODIFICAZIONI DELL' INTERAZIONE ACQUA-MATRICE NEL MORBO DI JACOB-CREUTZFELD INDOTTO SPERIMENTALMENTE.

R.Curini, G.D'Ascenzo, S.De Angelis Curtis, S.Materazzi e G.Vinci*

Dip. Chimica Universita' "La Sapienza" Roma

* Ist. Merceologia Universita' "La Sapienza" Roma

Nei sistemi biologici, l'acqua puo' essere legata con energie differenti alla matrice e quindi essere rilasciata in fasi successive quando il sistema e' sottoposto a riscaldamento. In tal senso, le tecniche termoanalitiche permettono di ottenere informazioni dettagliate sui differenti tipi di interazione acqua-matrice ed evidenziano i differenti tipi di acqua presenti nei sistemi biologici (intendendo per differenti tipi di acqua quelli con differenti energie di legame. In questa ottica e' stato esaminato il problema dello studio della distribuzione dell'acqua nella sindrome di Jacob-Creutzfeld. Lo stato spongioso e' stato simulato nel topo tramite inoculo intracranico del glicoside cardiotonico "ouabaina", G-strofantina, per riprodurre sperimentalmente la patologia neurologica nota come "kuru".

L'ouabaina e' stata inoculata a mezzo di iniezione intracranica con un ago molto corto in modo da perforare la dura madre senza penetrare nella materia cerebrale. Gli animali sono stati sacrificati a tempi differenti dopo l' iniezione ed i tessuti cerebrali e cerebellari sono stati analizzati per l' attivita' dell' ATPasi a mezzo di un nuovo metodo calorimetrico, mentre a mezzo di tecniche termoanalitiche e' stata studiata l'interazione acqua-matrice.

I risultati delle indagini relative all'attivita' dell'ATPasi hanno messo in evidenza che gli emisferi trattati con ouabaina mostrano una inibizione dell' attivita' dell' ATPasi compresa fra il 50 ed il 60 %. Gli studi termochimici hanno messo in evidenza nei tessuti non trattati due processi principali: il primo di minore entita' localizzato tra temperatura ambiente e 65 C; il secondo molto piu'

esteso, localizzato tra 65 e 185 C entrambi correlati con l' eliminazione di differenti tipi di acqua legati alla matrice con differenti energie.

Gli studi condotti su tessuti trattati hanno mostrato che i picchi relativi all'acqua subiscono degli spostamenti verso temperature piu' elevate e che contemporaneamente l' acqua corrispondente a ciascun processo aumenta. Inoltre le curve ottenute su tessuti di animali sacrificati a tempi successivi dopo l'inoculazione mostrano che l'acqua aumenta in funzione del tempo e che le temperature di picco sono spostate verso valori piu' elevati. Questi dati sperimentali trovano un'organica interpretazione considerando che il trattamento con ouabaina simula un edema cellulare-gliale come conseguenza del cambio del trasporto dell'acqua e degli ioni dovuto ad una inibizione dell'ATPasi indotta da glicosidi. L'inibizione dell'attivita' dell' ATPasi e' seguita dal blocco del trasporto attivo dello ione Na verso l'esterno della cellula con conseguente incremento della concentrazione intracellulare. A seguito delle interazioni acqua-ione Na deriva un decremento dell' acqua come sistema solvente ed un richiamo dell'acqua verso l'interno della cellula cui consegue un rigonfiamento cellulare.

EFFETTO DELLA STRUTTURA SULLA REATTIVITA' DI CONIUGATI PROGESTERONE-PEROSSIDASI DI RAFANO CON UN ANTISIERO ANTI-PROGESTERONE

Gianfranco Giraudi, Claudio Baggiani, Cristina Giovannoli, Davide Zanin

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino
Via P. Giuria 5 - 10125 Torino - Tel. 011-6707622 - FAX 011-6707615

Lo sviluppo di un metodo immunoenzimatico per il dosaggio del progesterone plasmatico richiede la disponibilità di anticorpi specifici e di un tracciante progesterone-enzima adeguato. E' ormai assodato che antisieri ottenuti mediante immunizzazione di conigli con l'immunogeno progesterone-11 α -emisuccinato-sieroalbumina bovina (Pg-11 α -ES-BSA) sono generalmente specifici per cui, disponendo di tali antisieri, diventa importante la scelta del tracciante enzimatico da utilizzare in combinazione con questi.

Un saggio immunoenzimatico per la determinazione del progesterone si basa sulla competizione tra analita (progesterone) e analita marcato (progesterone-enzima) per l'occupazione di un numero limitato di siti leganti anticorpali. La misura dell'analita marcato (tracciante) legato all'anticorpo avviene dopo che questo è stato catturato sulla superficie di pozzetti di piastre da microtitolazione, preventivamente ricoperte da un legante (secondo anticorpo di capra anti-gammaglobuline di coniglio) in grado di catturare l'anticorpo analitico. Il segnale analitico (assorbanza) è inversamente proporzionale alla concentrazione di analita ed è fornito dalla reazione colorimetrica con un opportuno substrato dell'enzima. La massima sensibilità del saggio (minima dose determinabile) si ottiene quando analita e analita marcato hanno la stessa reattività con l'antisiero.

Allo scopo di individuare i traccianti più adatti per lo sviluppo di un saggio immunoenzimatico del progesterone utilizzando un antisiero anti-Pg-11 α -ES-BSA, specifico per il progesterone, sono stati preparati e studiati vari coniugati progesterone-perossidasi di rafano (HRP) nei quali lo steroide è legato all'enzima mediante bracci spaziatori omologhi ed eterologhi. I coniugati sintetizzati sono caratterizzati dalle seguenti strutture: progesterone-11(α,β)-O-CH₂-CO-NH-HRP (Pg-11(α,β)-CME-HRP), progesterone-11 α -O-CO-(CH₂)_n-CO-NH-HRP (n=2,3,4,6), progesterone-11 α -O-CO-(CH₂)₂-CO-NH-R-CO-NH-

HRP (-NH-R-CO- = alanina. glicina), progesterone-3-carbossimetilossima-HRP (Pg-3-CMO-HRP). Tutti i coniugati sono stati caratterizzati mediante determinazione spettrofotometrica della concentrazione proteica (metodo di Bradford) e del grado di sostituzione (numero di molecole di steroide legate ad una molecola di enzima).

La reattività di questi coniugati progesterone-HRP (potenzialmente utili come traccianti nel saggio immunochimico) è stata valutata mediante la misura della costante di equilibrio per la reazione di associazione tra antisiero e tracciante (affinità). A questo scopo concentrazioni crescenti dei vari coniugati (da 0.07 nM a 23 nM) sono state fatte reagire all'equilibrio con una quantità fissa di antisiero anti-progesterone pre-insolubilizzato sui pozzetti di una piastra da microtitolazione. Dopo lavaggio per allontanare il tracciante non reagito, si è eseguita la reazione colorimetrica con tetrametilbenzidina e H₂O₂ e, dopo bloccaggio della reazione con acido solforico, si è misurata l'assorbanza della soluzione gialla a 450 nm. Dalla curva assorbanza-concentrazione totale di tracciante si determina l'affinità del tracciante per l'antisiero.

I risultati ottenuti con i vari traccianti mostrano che:

a) l'uso di derivati del progesterone con bracci spaziatori corti fornisce traccianti con affinità molto minore di quella del derivato con braccio omologo (Pg-11 α -ES-HRP, n=2) e capaci di occupare un numero limitato di siti anticorpali,

b) tra i derivati preparati con bracci spaziatori più lunghi dell'emisuccinato, solo il derivato Pg-11 α -ES-alanina-HRP manifesta un'affinità maggiore del derivato omologo e una maggior capacità di occupazione dei siti anticorpali.

Questo comportamento è riconducibile alla presenza di un notevole ingombro sterico dell'enzima nel legame dello steroide all'anticorpo, unitamente alla capacità dell'antisiero usato di legare efficacemente anche il braccio spaziatore emisuccinato.

Da questi dati e dal confronto con l'affinità dell'antisiero per lo steroide nativo (maggiore di quella misurata per tutti i traccianti enzimatici utilizzati) si conclude che il miglior coniugato progesterone-HRP si ottiene attraverso la coniugazione del progesterone con un braccio costituito dal gruppo emisuccinato legato ad un acido amminocarbossilico sufficientemente lungo da evitare l'impedimento sterico dell'enzima.

**HYDROLYSIS METHOD USING MICROWAVES.
DETERMINATION OF SIALIC ACIDS IN BIOLOGICAL SYSTEMS.
A. Laganà, G. Fago, A. Marino, B. Pardo Martinez, R. Ricciarello.**

Department of Chemistry, "La Sapienza" University, P.le Aldo Moro 5,
00185 Rome, Italy. Tel (06) 49913679, FAX (06) 490631

The sialic acids are a family of N- and O- substituted derivatives of neuraminic acid, a nine-carbon polyhydroxyamino-ketoacid sugar (5-amino-3,5-di-deoxy-D-glycero-D-galacto-nonulosic acid), usually found in the terminal residues of eucaryotic oligo- or polysaccharides, gangliosides, glycoproteins and glycolipids. The most commonly occurring sialic acids are the two N-substituted forms: N-acetylneuraminic acid (Neu5Ac) and N-glycolylneuraminic acid (Neu5Gc). Increased serum levels of these compounds have been observed in patients with cancer and various other diseases, as well as in patients with congenital metabolic disorders.

The most commonly used methods for their determination in biological samples are those involving thiobarbituric acid, colorimetric and fluorometric assays in which arsenite salts are used as reducing agents, which have been classified as carcinogens and their sensitivity is unsatisfactory.

Recently, the HPLC method with fluorometric detection using 1,2-diamino-4,5-methylenedioxybenzene (DMB), a fluorogenic reagent for α -ketoacids, has been developed for the determination of Neu5Gc and Neu5Ac in human and rat sera which is very sensitive.

The liberation of sialic acids from glycoconjugates, which is necessary for their separation and determination, is most often achieved by means of acid hydrolysis. If acid hydrolysis is to be used for the release of sialic acids, it is important to minimize the destruction due to hydrolysis itself in order to reduce its possible interference in the subsequent derivatization and separation. In the present study we propose a method of analysis involving hydrolysis by means of microwaves as an alternative to acid hydrolysis. In order to optimize the release of sialic acids and to minimize the effect of destruction, the following analytical variables were investigated: temperature, time and concentration of the acid. This method successfully achieve the cleavage of the glycosidic bonds and reduces destruction and analysis time. We investigated the quantitative determination and their distribution in several rat biological

systems (serum, submandibular, sublingual and parotid glands. The neuraminic acids contained in the samples are released in the presence of 2 M CH₃COOH by means of microwave hydrolysis (time required only 10 minutes); after derivatization, the compounds were separated on a reversed phase column by means of isocratic elution using a mobile phase of water (pH = 3 with H₃PO₄)-methanol-acetonitrile (86:6:8,v/v). Fluorescence detection was performed at an excitation wavelength of 373 nm and an emission wavelength of 448 nm.

Our results for serum are in agreement with the literature: the Neu5Gc/Neu5Ac ratio (expressed in $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$) was reported as 3/97 by Hara, while the ratio we found was 9/91.

In the case of Neu5Gc and Neu5Ac in the salivary glands of the rats investigated, we found that the sublingual gland contained mainly Neu5Ac, the parotid gland contained about six times as much Neu5Ac, while the submandibular gland contained about half as much Neu5Ac.

MODIFICAZIONI DELLE INTERAZIONI ACQUA-MATRICE BIOLOGICA A LIVELLO EMATICO INDOTTE DA ANTICOAGULANTI E/O PATOLOGIE. EFFETTO SUL DATO CHIMICO ANALITICO CLINICO.

S.Materazzi, R.Curini e G.D'Ascenzo

Dip.Chimica Universita' "La Sapienza" Roma

Il ruolo dell'acqua a livello delle reazioni biochimiche nonche' degli eventi cellulari sta assumendo un significato crescente e sempre piu' numerosi sono gli studi relativi al comportamento fisico, biochimico e biologico dell'acqua come sistema interattivo a livello di reazioni biochimiche intra ed extra cellulari. Non appaiono viceversa studi in letteratura relativi alle potenziali modificazioni indotte sul dato chimico analitico di sistemi biologici dovute a modificazioni dell'interazione acqua-matrice conseguenti sia ad evoluzioni endogene del sistema biologico stesso (vedi ad esempio fenomeni patologici) sia a a modificazioni esogene (vedi ad esempio interazioni con farmaci).

Risulta inoltre evidente che qualunque fenomeno che comporta simili modificazioni, ed in special modo qualunque fenomeno che modifichi la percentuale di acqua legata ad elevata energia di legame con la matrice e pertanto non disponibile come sistema solvente, modifichera' le concentrazioni degli analiti presenti nella fase liquida del sistema biologico.

Nel caso della chimica analitica clinica e della chimica clinica, il dato analitico che consente la diagnosi clinica si ottiene principalmente analizzando il plasma che, come ben noto, si ottiene per centrifugazione del sangue addizionato di anticoagulanti.

Ne consegue che una modificazione dell'interazione acqua-matrici biologiche presenti nel sangue (vedi sistema corpuscolato, sistemi proteici, lipoproteine, ecc.) determina una variazione della quantita' di acqua disponibile come solvente e quindi una variazione delle concentrazioni plasmatiche degli analiti.

Numerosi studi in letteratura riportano dati relativi alle modificazioni dei dati analitici indotti da farmaci assunti dal paziente, ma trattano il problema da un punto di vista meramente statistico senza analizzare le cause del fenomeno.

Significativo e' il fatto che anche gli anticoagulanti interagiscono con il sangue e modificano l'assetto dell'acqua a livello ematico con conseguenti modificazioni della quantita' di acqua presente come solvente e conseguenti modificazioni del dato analitico.

Altro fenomeno che gioca un ruolo di primaria importanza a livello delle interazioni ematiche dell'acqua sono le differenti patologie che a causa delle modificazioni che inducono sull'insieme biologico ingenerano fenomeni che determinano delle variazioni delle percentuali di acqua libera e legata.

Pertanto, scopo di questa ricerca e' quello di studiare, a mezzo delle tecniche termoanalitiche accoppiate alla FTIR, le modificazioni delle interazioni acqua-matrice nel sangue, conseguenti sia all'assunzione di farmaci (in special modo di quelli piu' comuni come ad esempio l'aspirina, che e' sempre piu' ampiamente utilizzata nella terapia di fluidificazione ematica) sia alla presenza di patologie (in special modo le dislipidemie) con l'obbiettivo di ottimizzare i parametri di riferimento chimico-analitico-clinici nonche' di mettere a punto, attraverso lo studio delle modificazioni delle interazioni acqua-matrice biologica, nuove metodiche analitiche volte alla diagnostica clinica.

EFFETTO DELL'INTERAZIONE ACQUA-ENZIMA SULLA ATTIVITA' DELLA LIPASI DA CANDIDA CILINDRACEA.

R.Curini, G.D'Ascenzo, M.L.Antonelli, A.D.Magri e S.Materazzi

Dip. di Chimica Università "La Sapienza" Roma

Le lipasi catalizzano efficientemente la reazione di esterificazione tra acidi grassi e glicerolo e catalizzano, inoltre, reazioni di transesterificazione e di interesterificazione (1,2). In queste reazioni, la rottura di un legame esterico avviene con la partecipazione di un gruppo alcolico, anzichè dell'acqua come accettore del gruppo acilico; esse portano, quindi, alla formazione di un nuovo gruppo estereo. Nella reazione di transesterificazione e di interesterificazione, il gruppo alcolico e quello acilico, che danno origine al nuovo legame estereo, appartengono, rispettivamente, a due molecole distinte o alla stessa molecola. Queste reazioni portano alla ridistribuzione degli acidi grassi di un trigliceride sulle tre funzioni ossidriliche del glicerolo. Affinchè possano essere sfruttate le suddette proprietà catalitiche delle lipasi, occorre che il procedere della reazione inversa all'idrolisi sia termodinamicamente favorito. E', quindi, necessario che il contenuto in acqua del mezzo di reazione venga drasticamente ridotto. L'acqua è, tuttavia, necessaria per l'attività enzimatica, perchè interviene in tutte le interazioni non covalenti che mantengono l'enzima nella sua conformazione cataliticamente attiva. In prima analisi si potrebbe, pertanto, pensare che la rimozione dell'acqua dovrebbe destabilizzare questa conformazione e determinare la perdita dell'attività. In realtà l'acqua richiesta consiste in pochi monostrati circostanti l'enzima, mentre l'eccesso può venir rimpiazzato da un solvente organico. Sono stati messi a punto sistemi di catalisi in ambiente organico lipofilico, detti "semi anidri", contenenti minime quantità di acqua (fino allo 0.02%), le quali si sono dimostrate sufficienti all'idratazione dell'enzima. In queste condizioni, preparazioni di lipasi sono risultate attive nella catalisi della reazione inversa e della transesterificazione (3). In tal senso le tecniche termoanalitiche, analisi termica differenziale, termogravimetria, termogravimetria derivata, calorimetria differenziale e calorimetria differenziale ad impulsi, specie se accoppiate a sistemi di analisi dei gas sviluppato nelle reazioni termicamente indotte, vedi ad esempio termogravimetria e termogravimetria derivata accoppiate in serie, mediante hot-transfer-lines, ad uno spettrofotometro infrarosso operante in trasformati di

Fourier, TG-FT-IR, permettono di ottenere informazioni dettagliate sulle differenti interazioni acqua-matrice biologica (ivi intendendo l'enzima ed in specie il sito attivo dell'enzima) o solventi organici-matrice biologica. Attraverso tali tipi di indagine si possono ottenere informazioni dettagliate, ivi comprese misure delle energie di interazione, sui differenti tipi di acqua presenti nel sistema biologico, intendendo per differenti tipi di acqua quelli cui competono differenti energie di interazione con la matrice, nonché sui differenti tipi di solventi che nelle reazioni in ambiente organico intervengono a rimpiazzare l'acqua stessa. Misure dell'attività enzimatica effettuate a tempi diversi in una reazione di transesterificazione, evidenziano un incremento dell'attività stessa in funzione del tempo sino ad uno stato stazionario. Tale fenomeno si è ipotizzato sia in correlazione con la produzione di acqua nel sito attivo, acqua che contribuirebbe a stabilizzare la struttura del sito stesso, ottimizzando le condizioni operative dell'enzima. Acqua addizionata al sistema, indipendentemente dalla reazione di transesterificazione, non ha, invece, effetto sull'attività. Quanto detto dovrebbe, quindi, permettere di ipotizzare che l'acqua ottenuta dalla reazione di transesterificazione, formandosi nel sito attivo, si lega ad esso stabilizzandone la struttura. L'acqua introdotta dall'esterno non riesce ad entrare nel sito attivo e, pertanto, presenta minori energie di interazione con l'enzima. L'utilizzazione delle tecniche termoanalitiche, insieme alle tecniche NMR, permette di risolvere il problema, consentendo, nel contempo, di effettuare misure delle energie di legame delle diverse specie di acqua presenti sul biocatalizzatore. Le possibili interazioni tra l'enzima ed altri partners della reazione (solvente, substrato), sono egualmente state approfondite mediante le tecniche sopradescritte.

Bibliografia

- 1) BIFFOLI, R., *Chimica degli Alimenti*, **9**,142,(1984), USES Firenze.
- 2) DE CARO, J., BOUDOUARD, M., BONICEL, J., GUIDONI, A., DESNUELLE, P., ROVERY, M., *B.B.A.*, **671**, 129,(1981).
- 3) PLUMMER, T.H., SARDA, L., *J.Biol.Chem.*, **248**(22), 7865,(1973).

ICP–AES DETERMINATION OF VARIOUS ELEMENTS IN HUMAN LIVERS: EVALUATION OF ANALYTICAL PROCEDURES AND CLINICAL RESULTS.

Guido Crisponi^{*}, Gavino Faa^o, Valeria Nurchi^{*} and Roberta Silvagni^{*}

^{*}Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche
Università di Cagliari, Via Ospedale 72, 09124 Cagliari

^oDipartimento di Citomorfologia
Università di Cagliari, Via Porcell 4, 09124 Cagliari

The Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP–AES) is a relatively new analytical technique which can be conveniently used to replace traditional Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) in the analysis of biological tissues. In fact, besides its faster use, this procedure gives the possibility of determining elements such as carbon, sulphur and phosphorus, otherwise not easily determinable, which give interesting information on the studied samples. In this work we present:

- I. a critical analysis of different procedures for drying and dissolving biological sample;
- II. the determination of seven elements (S, P, Fe, Cu, Ca, Mg and Zn) in autopsy livers of two β -thalassemic patients and of one affected by Wilson disease.

As the first point is concerned evidence of a systematic difference between oven-dried and freeze-dried samples is given and of minor differences among the procedures used for dissolving the samples.

In the second part we tried to map the iron distribution in the livers of two patients died for β -thalassemia by dividing them in 50 samples on which iron concentration was determined, as well as that of the other six elements above reported. Iron content in fact is a relevant parameter in the evaluation of Iron storage disorder in β -thalassemia. An asymmetric iron distribution was pointed out, with a greater tendency of the left compartment of liver to accumulate iron.

Furthermore a high correlation between phosphorus and iron concentrations was noticed, which led to hypothesise an involvement of phosphorus containing molecules in Iron storage.

An analogous study was performed on a liver of a patient affected by Wilson disease. This disorder is characterised by copper accumulation. In this case too, besides the very high mean copper concentration, an asymmetric distribution of copper was remarked, as well as mean concentrations of sulphur, calcium and iron significantly higher than the physiological levels.

ELEMENTI IN TRACCIA E AMBIENTE - CONCENTRAZIONI NELL'EPIFISI E NELL'IPOFISI DI SOGGETTI UMANI NORMALI DATI DELLA LETTERATURA

M. Speciali

CNR Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione - Università di Pavia
Viale Taramelli, 12 - 27100 Pavia. Tel.: 0382 - 526252, Fax: 0382 - 423578.

La definizione di criteri per la tutela della salute umana richiede, per quanto riguarda gli elementi in traccia, la valutazione degli eventuali rischi derivanti dall'esposizione agli elementi presenti nell'ambiente, i cui livelli sono influenzati dalle attività antropiche.

Gli studi più recenti sono indirizzati non solo al controllo di categorie particolari, quali individui professionalmente esposti, ma anche alla valutazione dell'esposizione ambientale della popolazione in generale.

Per valutare i rischi sopraddeiti, è necessaria la conoscenza dei livelli basali di elementi in traccia nei diversi tessuti e fluidi del corpo umano, in modo che si possa pervenire alla definizione di valori di riferimento. L'eventuale scostamento da tali valori può essere correlato alla crescente mobilitazione di elementi nell'ambiente; risulta quindi indispensabile stabilire, per ciascun elemento e per ciascuna matrice ambientale, quell'intervallo di valori entro il quale può essere presente il limite soglia di rischio.

Gli studi analitici più recenti sui livelli di elementi in traccia d'interesse biomedico nell'encefalo umano prendono separatamente in esame aree o strutture ben definite che notoriamente presiedono a funzioni specifiche, allo scopo di comprendere il possibile ruolo giocato dai singoli elementi, o da gruppi di essi, nella fisiologia cerebrale e dell'organismo intero.

Vengono qui considerate le due ghiandole dell'encefalo, epifisi ed ipofisi.

Quest'ultima è, a sua volta, costituita da due lobi, adenoipofisi e neuroipofisi, con struttura e funzioni diverse, per cui alcuni autori analizzano le due parti separatamente.

I dati in letteratura sui livelli di elementi in traccia sono assai scarsi sia nel caso dell'epifisi che in quello dell'ipofisi; sono qui riportati principalmente i valori di Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se e Rb in entrambe le ghiandole.

I valori di concentrazione sono stati per lo piu' ottenuti con l'impiego di metodi radioanalitici, che permettono la determinazione simultanea di piu' elementi. Tali metodi sono basati sull' analisi per attivazione neutronica (NAA), puramente strumentale o abbinata a separazioni pre- o post-irraggiamento, e sulla tecnica che utilizza l' emissione di raggi X indotta da protoni (PIXE). I rimanenti valori sono stati determinati mediante assorbimento atomico (AAS).

A DIRECT AFFINITY BIOSENSOR USING A PIEZOELECTRIC CRYSTAL

Maria Minunni and Marco Mascini

Universita' degli Studi di Firenze, Dip.to di Sanita' Pubblica, Epidemiologia e Chimica Analitica Ambientale, sez. di Chimica Analitica, Via G. Capponi 9, 50121 Firenze;

Tel 055-2757274; Fax 055-2476972

Abstract

It is well-known that the resonant frequency of an oscillating piezoelectric crystal can be affected by a change in mass at the crystal surface (1). This method is proposed to obtain informations in antigen-antibody reactions. We monitored in real time protein adsorption and immunochemical reactions using piezoelectric quartz crystals (AT-cut) with basic resonant frequency of 10 MHz.

Measurement of the Resonant Frequency

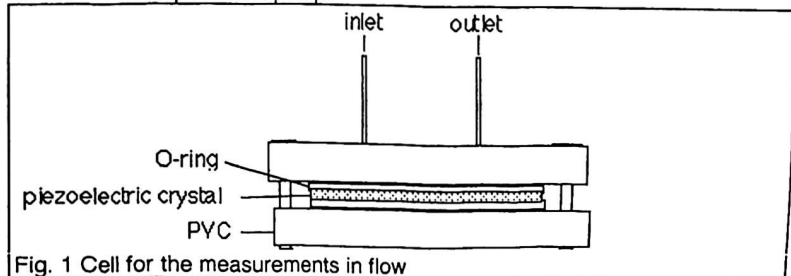
When placed in an electronic circuit, the portion of the quartz wafer located between the electrodes vibrates with its precise fundamental frequency.

The frequency output from the oscillator, which is identical to the resonant frequency of the crystal, can be measured by a frequency counter.

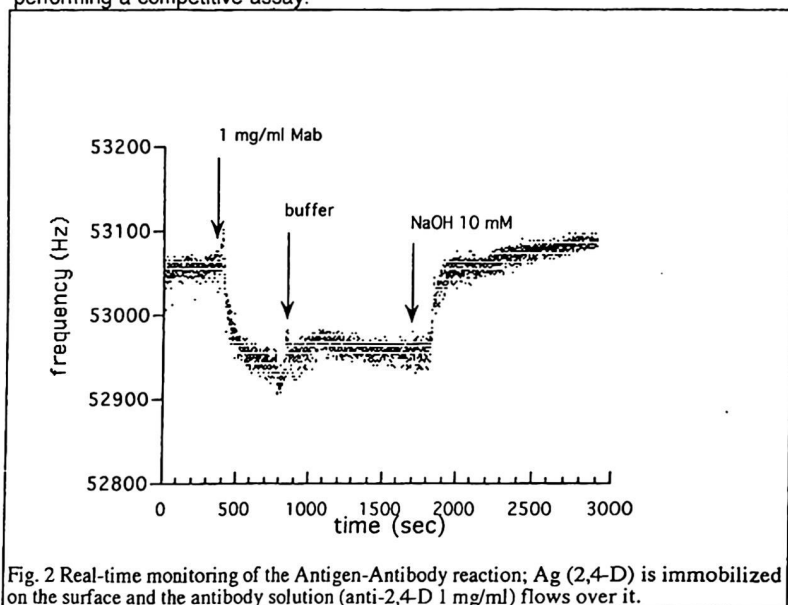
The change Δf in the resonant frequency, f_0 , of the crystal may be directly related to the deposited mass Δm on the surface area A by means of the Sauerbrey equation (2, 3):

$$\Delta f = -2.26 \times 10^{-6} f_0^2 \Delta m / A.$$

We report some results obtained with piezoelectric crystals used directly in liquid solutions. A special cell (fig 1) for flow measurements was developed and connected to a peristaltic pump.



In this case we obtained real-time monitoring of (i) adsorption of the human immunoglobulin Ig G (h-Ig G), (ii) the affinity reaction between covalently immobilized antigen (the pesticide 2,4-D) (fig. 2) and specific monoclonal antibodies (Mab anti-2,4-D) from two different clones (clone F6C10 and clone E2G2), (iii) immunoreactions between immobilized antigen and antibodies performing a competitive assay.



A chemistry was developed for the immobilization procedure of the molecule 2,4-D on the gold surface of the sensor. All experiments show how the reaction under study is linked to a mass increase which can be monitored continuously in real time. Direct antigen-antibody interaction can, thus, be studied without any label.

Bibliography

1. Guilbault and Luong 1993 in Food Biosensor Analysis ed. G. Wagner and G.G Guilbault.
2. Sauerbrey G.Z., (1959), Z. Physik, 155, 206.
3. Sauerbrey G.Z., Z. Physik, 178 (1964) 457.

TERMODINAMICA
DEI CÒMPLESSI

COMPLESSI DI AMMINE PROTONATE CON POLIANIONI
IN SOLUZIONE ACQUOSA

Alessandro De Robertis^{a)}, Concetta De Stefano^{a)},
Claudia Foti^{a)}, Antonio Gianguzza^{b)} e Silvio Sammartano^{b)}

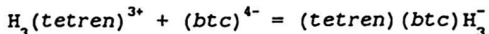
^{a)}Dipartimento di Chimica Inorganica, Analitica e
Struttura Molecolare dell'Università', Salita Sperone
31, I-98166 S. Agata di Messina, Messina, Italy

^{b)}Dipartimento di Chimica Inorganica dell'Università', Via
Archirafi 26, I-90123 Palermo, Italy

A fronte di diverse migliaia di lavori, riscontrabili in letteratura, relativi alla formazione di complessi tra ioni metallici (in particolare di transizione) e leganti di varia natura (in particolare organici a basso peso molecolare), lo studio delle interazioni fra cationi organici, come ammine o amminoacidi protonati e polianioni, annovera la pubblicazione di poche decine di lavori. Una rilevante eccezione e' costituita dai lavori sulla formazione di complessi di poliammine cicliche con polianioni⁽¹⁾.

Da alcuni anni noi, con altri colleghi delle Università' di Catania, Messina, Palermo e Torino, studiamo le interazioni fra ammine ed amminoacidi protonati e polianioni inorganici ed organici⁽²⁾. Da tali studi e' stato possibile rilevare come all'aumentare della carica presente nei due leganti, la stabilita' delle specie che si formano diviene talmente elevata che il trascurare tali interazioni comporterebbe alti errori anche in soluzioni diluite. Ad esempio, se consideriamo il

sistema tetraetilenpentammina (tetren) / butantetracarbossilato (btc), si ha per la reazione



una costante di formazione $K = 10^{5.5}$.

Nella presente relazione riportiamo i risultati relativi allo studio delle interazioni fra alcune poliammine e polianioni organici, in un vasto intervallo di cariche residenti nei due leganti. Dai dati quantitativi di stabilita' e' stato possibile rilevare alcune relazioni funzionali carica-stabilita'.

BIBLIOGRAFIA

- 1) E. KIMURA, A. SAKONAKA, T. YATSUNAMI e M. KODAMA, J. Am. Chem. Soc., 103, 3041 (1981); M.W. HOSSEINI e J.M. LENH, *ibidem*, 104, 3535 (1982); E. KIMURA, M. KODAMA e T. YATSUNAMI, *ibidem*, 104, 3182 (1982); B. DIETRICH, J.M. LENH, C. PASCARD e E. SONVEAUX, Helv. Chim. Acta, 67, 91 (1984); M.W. HOSSEINI e J.M. LENH, *ibidem*, 69, 587 (1986); *idem*, *ibidem*, 70, 1312 (1987).
- 2) A. DE ROBERTIS, C. DE STEFANO e G. PATANE', Thermochim. Acta, 209, 7 (1992); A. DE ROBERTIS, C. DE STEFANO, G. PATANE' e S. SAMMARTANO, J. Solution Chem., 22, 927 (1993); P.G. DANIELE, A. DE ROBERTIS, C. DE STEFANO, D. GASTALDI e S. SAMMARTANO, Ann. Chim. (Roma), 83, 575 (1993); C. DE STEFANO, A. GIANGUZZA e S. SAMMARTANO, Talanta, 40, 629 (1993); L. ABATE, A. DE ROBERTIS e C. RIGANO, J. Solution Chem., 22, 339 (1993).

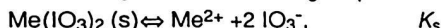
LO IONE DIIDROGENOFOSFATO COME LEGANTE: COMPLESSAZIONE CON GLI IONI Ba^{II}, Ca^{II} E Co^{II}.

Raffaella Porto

Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, Arcavacata di Rende (Cs)

Gli equilibri di complessazione sono stati studiati a 25°C mediante misure di solubilità degli iodati, Ba(IO₃)·H₂O, Ca(IO₃)·6 H₂O, Co(IO₃)·2 H₂O, in una serie di soluzioni contenenti differenti concentrazioni di NaH₂PO₄. La concentrazione libera di ioni H₂PO₄⁻ era determinata da misure potenziometriche con elettrodo di vetro. Tutte le soluzioni erano preparate in modo da contenere una concentrazione di ioni Na⁺ pari a 3 M per aggiunta di NaClO₄. Le soluzioni contenevano inoltre quantità sufficienti di HClO₄ da impedire la precipitazione dei fosfati dei metalli.

I dati sperimentali, raccolti per [H₂PO₄⁻] comprese tra 0 e 0.75 M, sono stati interpretati considerando la presenza di MeH₂PO₄⁺, Me(H₂PO₄)₂ e piccole quantità di MeIO₃⁺. Le costanti degli equilibri



calcolate con procedimenti grafici e numerici, vengono riportate in Tabella.

I valori delle costanti, validi a diluizione infinita, sono stati calcolati mediante la Teoria dell'Interazione Specifica.^(1,2)

Tabella - Costanti di equilibrio

	3 M Na(ClO ₄)			diluizione infinita		
	Ba	Ca	Co	Ba	Ca	Co
lgK _s	-7.13±0.01	-4.67±0.01	-4.73±0.01	-8.82±0.1	-6.15±0.1	-5.79±0.1
lgK	0.09±0.01	-0.13±0.01	0.04±0.01	0.97±0.1	0.55±0.1	0.51±0.1
lgβ ₁	0.00±0.01	0.39±0.01	0.51±0.02	0.78±0.2	0.96±0.2	0.96±0.2
lgβ ₂	-0.09±0.03	0.39±0.03	0.69±0.03	1.29±0.1	1.64±0.1	1.87±0.1

¹L.Ciavatta *Ann.Chim.* 70,551 (1980)

²L.Ciavatta *Ann.Chim.* 80,225 (1990)

STUDIO POTENZIOMETRICO E SPETTROFOTOMETRICO DEI COMPLESSI DI Cu(II) ED L-SPINACINA

Maurizio Remelli, Sergio Rossi, Fernando Pulidori

Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara,
via Luigi Borsari 46, I-44100 Ferrara, ITALIA.

Tel: +39 532 291151; FAX: +39 532 240709;

E-mail: M91@IFEUNIV.UNIFE.IT

La L-spinacina (acido 4,5,6,7-tetraidro-1*H*-imidazo[4,5-*c*]piridin-6-carbossilico, L-Spi) è il prodotto di condensazione della formaldeide con la L-istidina (L-His). È stata isolata da varie fonti naturali, come le foglie verdi degli spinaci, il fegato di alcuni squali e la pelle degli anfibi. La sua presenza è stata confermata in alcuni tipi di formaggio nella cui lavorazione viene usata formaldeide come antimicrobico;¹ sperimentazioni sui ratti ne hanno comunque escluso la tossicità.² Non ha attività biologica *anti-histamine* o *histamine-like*³ ma è stato recentemente dimostrato che essa è in grado di legarsi ad una sottoclasse di recettori di angiotensine II.⁴

Nel presente lavoro è stato studiato il comportamento di L-Spi come legante nei confronti dello ione Cu²⁺, in soluzione acquosa a 25 °C e I = 0.1 mol dm⁻³, utilizzando la tecnica potenziometrica, con elettrodo a vetro, e la spettrofotometria UV-VIS. Sono state dapprima determinate le costanti di protonazione di L-Spi, nelle condizioni sperimentali citate, ed è stata quindi investigata la formazione di complessi binari Cu²⁺/L-Spi e ternari, in presenza di L- o D-fenilalanina, e di L- o D-triptofano. Le costanti di protonazione e di formazione dei complessi binari sono in buon accordo con quelle riportate in letteratura.³

In soluzione acida, L-Spi si comporta come qualunque α -amminoacido, complessando Cu(II) in modo *glycine-like* (gruppo carbossilato e gruppo amminico in α). Viceversa, la presenza del ponte metilenico tra il gruppo imidazolico e l'azoto amminico in α , che costituisce la differenza tra L-Spi ed L-His, impartisce alla molecola una struttura rigida ed impedisce la contemporanea coordinazione di N ^{α} ed N ^{ϵ} (*histamine-like*) allo ione Cu²⁺, come invece avviene per L-His in soluzione neutra o basi-

ca.⁵ Come già osservato nel caso di N^ε-metil-L-istidina,⁶ che pure non può coordinarsi allo ione Cu²⁺ in modo *histamine-like*, L-Spi si comporta come l'insieme di due entità indipendenti (il gruppo amminoacidico ed il gruppo imidazolico); come conseguenza, si osserva, a pH vicino alla neutralità, la formazione di complessi binucleari, sia binari che ternari. Piccole differenze di stabilità sono state osservate tra i corrispondenti complessi misti contenenti un L- o D-amminoacido; queste differenze non sono tuttavia tali da permettere di affermare l'esistenza di fenomeni stereoselettivi nella formazione di questi complessi.

- 1 P. RESTANI, P. CAMPAGNER, A. FIECCHI, P. RESMINI, C. L. GALLI, *Food Chem. Toxicol.*, **26**, 441, (1988).
- 2 C. L. GALLI, P. ALLEVI, D. COLOMBO, E. CORSINI, P. MARINELLI, L. ORLANDO, P. RESTANI, *Food Chem. Toxicol.*, **27**, 651, (1989).
- 3 A. BRAIBANTI, F. DALLAVALLE, E. LEPORATI, G. MORI, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 323, (1973).
- 4 D. T. DUDLEY, R. L. PANEK, T. C. MAJOR, G. H. LU, R. F. BRUNS, B. A. KLINKEFUS, J. C. HODGES, R. E. WEISHAAR, *Mol. Pharmacol.*, **38**, 370 (1990).
- 5 G. BORGHESANI, F. PULIDORI, M. REMELLI, R. PURRELLO, E. RIZZARELLI, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2095 (1990).
- 6 M. REMELLI, C. MUNERATO, F. PULIDORI, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) in stampa.

THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF ALKALI-METAL BROMIDES IN ETHANE-1,2-DIOL

F. Corradini, A. Marchetti, M. Tagliazucchi, L. Tassi, G. Tosi

Department of Chemistry, University of Modena, via G. Campi, 183
41100 Modena, Italy - tel. 059 378111

Conductance measurements have been carried out for alkali-metal bromides, MBr (M= Li, Na, K, Rb, Cs), NaBPh₄ and Ph₄PBr in ethane-1,2-diol (ED), working at 19 temperatures in the $-10 \leq t/^{\circ}\text{C} \leq +80$ range. The experimental data were processed by the general Fuoss-Hsia equation ¹

$$\Delta = \Delta_0 - S(c\alpha)^{1/2} + E_{\text{cal}}g_{\text{c}\alpha} + J_1c\alpha + J_2(c\alpha)^{3/2} - K_A c\alpha^2 \Delta \quad (1)$$

which provides the ion pair dissociation constant K ($K = K_A^{-1}$), the limiting molar conductance (Δ_0), and the ion-size fitting parameter (d).

All the studied electrolytes were found to be associated to some extent in these solutions. Figure 1 shows the trend of $K = K(T)$ dependence on the basis of the integrated Van't Hoff equation

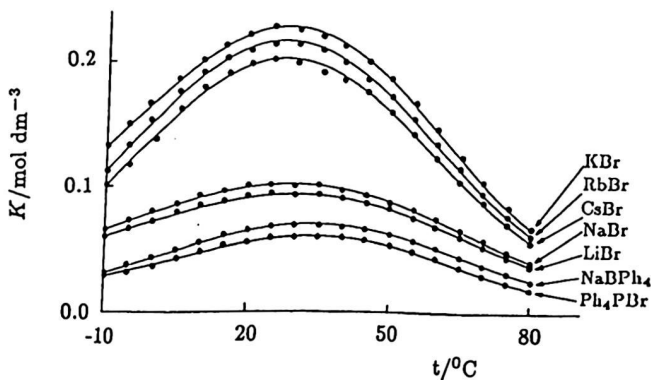


Figure 1. Trend of dissociation constant of some electrolytes in ED at different temperatures.

As it appears, the dissociation constant decreases by increasing the anion complexity ($K_{\text{Br}^-} > K_{\text{BPh}_4^-}$) and, for alkali-metal cations, the trend is in the sequence $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$.

The thermodynamic behaviour of the investigated electrolytes has been derived by applying the standard thermodynamic equations. This analysis provides a common trend with a negative temperature coefficient $d\Delta Y^0/dT$, where $Y^0 = H^0$ and S^0 respectively, confirming that electrolytic dissociation in ED is a process controlled by enthalpic rather than entropic factors.

Ionic limiting molar conductances ($\lambda_{0,i}$) for all the species were evaluated on the basis of the fundamental assumption of $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{BPh}_4^-$ as reference electrolyte. The ionic mobilities are well fitted to the function expressed by the critical law type ²

$$\lambda_{0,i} = A_0 \left(\frac{T}{T_S} - 1 \right)^\gamma \quad (2)$$

with a singular temperature T_S for each ion, and where A_0 and γ are empirical constants. Furthermore, the activation energies for the ionic mobilities have been evaluated on the basis of an Arrhenius equation and interpreted in terms of the solute - solvent specific interactions and structural effects.

Starting from the knowledge of ionic mobilities, other quantities such as ionic radii in solution and solvation numbers have been derived by applying some literature approaches based on the "hard-spheres-in-continuum" theory.

References

- [1] F. Corradini, G.C. Franchini, A. Marchetti, M. Tagliacuzzi, L. Tassi, G. Tosi; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 3043 (1993).
- [2] F. Corradini, A. Marchetti, M. Tagliacuzzi, L. Tassi, G. Tosi; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 1357 (1993).

SORPTION OF METAL IONS ON AN IMINODICARBOXYLIC RESIN IN THE PRESENCE OF COMPLEXING SUBSTANCES

M. Pesavento, R. Biesuz

Dipartimento di Chimica Generale - Università di Pavia

V. Taramelli 12, 27100 PAVIA

tel. 0382 507580 FAX 0382 528544

Resins containing iminodiacetic groups are commercially available under different names (Chelex 100, Dowex A-1...), and are widely used for sorption of heavy metal ions from aqueous solution. The mechanism of such equilibria have been investigated ¹, and three different kinds of complexes have been found to be formed in the resin: ML, ML₂ and M(HL)₂, with exchange coefficients β_{10M} , β_{20M} and β_{22M} respectively. It has also been shown that they can be related to the corresponding complexation constants in aqueous solution taking care of the Gibbs-Donnan equilibrium. An equation has been proposed for evaluating the fraction of metal ion sorbed under different conditions. As a consequence it is possible for instance to decide if a metal ion is sorbed or eluted quantitatively. However the presence of substances forming complexes with the considered metal ion can considerably affect the amount of sorbed metal ion. In this case the fraction of sorbed metal ion f can be evaluated in the following way:

$$f = c/c_{\text{tot}} = \frac{1}{1 + \frac{Z_M}{\frac{\beta_{10M} [H_2L']w}{[H]^2 V} + \frac{\beta_{20M} [H_2L']^2w}{[H]^4 V} + \frac{\beta_{22M} [H_2L']^2w}{[H]^2 V}}} \quad (1)$$

where the primed species are those in the resin phase, and w and V represent respectively the grams of water sorbed in the resin and those in the solution phase. c is the concentration of the metal ion sorbed and c_{tot} is the total concentration of metal ion, both referred to the solution. All the concentrations are in mol kg⁻¹. Z_M is the ratio of total to free metal ion in aqueous solution, and can be evaluated if the nature and concentration of

the ligands in solution are known. Most often these informations are not available, so that eqn 1 is of little help for predicting the sorption conditions from real samples. On the other hand the only unknown quantities in eqn 1 are c_{tot} and Z_M , and they can be evaluated from it. Eqn. 1 can be transformed as reported

$$1/c = 1/c_{\text{tot}} + Z_M V / w c_{\text{tot}} K^* \quad (2)$$

where $K^* = \beta_{22M} [H_2L]^2/[H]^2 + \beta_{20M} [H_2L]^2/[H]^4 + \beta_{10M} [H_2L]/[H]^2$ depends only on the acidity of the aqueous solution and on the nature of the considered resin and metal ion. It can be evaluated if the distribution equilibria of that metal ion on that resin are known, as it is in the case of Chelex 100 with a number of divalent metal ions. ¹

By plotting $1/c$ vs V/w a straight line should be obtained if K^* and Z_M are constant (constant acidity and ligand concentration). Then c_{tot} and Z_M can be evaluated from that straight line. The aim of the present investigation is to show that this procedure is correct in the case of some model systems in which Z_M can be calculated. For instance the sorption of copper(II) and cadmium(II) on Chelex 100 in the presence of a known concentration of iminodiacetic acid and EDTA was investigated by a batch technique. In the systems here considered the equilibrium was reached in less than 4 hours. Each sample was tested with different values of the ratio V/w (at least four), by maintaining the acidity exactly at the same value. After equilibration, c (the concentration of sorbed metal ion) was determined by eluting the sorbed metal ion with 5 mL of HNO_3 0.1 M, and analysing this solution by AAS for its metal ion concentration. The values of c_{tot} and Z_M/K^* were evaluated by eqn.2. They were in acceptable agreement with the concentration of metal ion originally introduced in aqueous solution, and Z_M calculated on the basis of the complexation constants found in the literature. This procedure is interesting since it can be used for determining c_{tot} and Z_M in samples of unknown composition.

1) M. PESAVENTO, R. BIESUZ, M. GALLORINI, A. PROFUMO, *Anal. Chem.*, **65**, 2522 (1993).

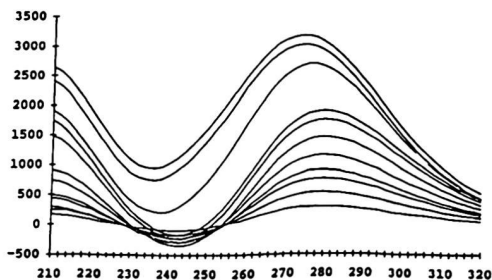
SULLA FORMAZIONE DI COMPLESSI MONONUCLEARI TRA IONI Fe(III) E FOSFATO

Liberato Ciavatta e Mauro Iuliano

Dipartimento di Chimica dell'Università "Federico II", Via Mezzocannone, 4
80134 Napoli Tel.(081) 5476561, fax 5527771.

In un'indagine precedente sul sistema¹, condotta con metodi potenziometrici (elettrodi redox Fe^{3+}/Fe^{2+} e di vetro) in $(Na)ClO_4$ 3 M a 25°C, è stata evidenziata, in soluzioni dove $0.03 \geq [Fe(III)] \geq 5 \cdot 10^{-4}$ M e $0.1 \geq [P(V)] \geq 5 \cdot 10^{-4}$ M, la presenza di specie trimere $Fe_3H_{(q)}(H_3PO_4)_r^{9-q}$ in cui $(q,r) = (5,2), (7,3), (5,3), (6,4), (6,5), (7,5)$ e $(9,6)$. Nelle stesse condizioni si formano in piccola concentrazione specie mononucleari alle quali sono state tentativamente attribuite le formule: $Fe(H_3PO_4)^{3+}$, $Fe(H_2PO_4)^{2+}$, $Fe(H_2PO_4)_2^+$ e $Fe(HPO_4)_2^-$. Nel presente lavoro la reazione mononucleare è stata studiata in soluzioni diluite, $5 \cdot 10^{-4} \geq [Fe(III)] \geq 5 \cdot 10^{-5}$ M, con il metodo spettrofotometrico consistente nella misura delle variazioni dello spettro UV di $Fe(ClO_4)_3$ in funzione della concentrazione di acido fosforico, $0.4 \geq [P(V)] \geq 5 \cdot 10^{-4}$ M. Parallelamente alle misure spettrofotometriche sono state effettuate titolazioni potenziometriche con elettrodi redox e di vetro in soluzioni con $[Fe(III)] \geq 10^{-4}$ M. L'interpretazione dei dati spettrofotometrici ad una determinata lunghezza d'onda si è dimostrata inconcludente. Probabilmente, la simultanea presenza di più complessi assorbenti nella stessa soluzione rende fortemente correlati i parametri da determinare: coefficiente di assorbività e costante di formazione per ciascuno complesso. Più efficace è stata l'analisi delle variazioni spettrali a differenti λ .

Figura



$A\lambda/[Fe(III)]$, per unità
di cammino ottico
(cm), in funzione di λ .
 $[Fe(III)] = 1.10^{-4}$ M,
 $[H^+] = 0.1$ M,
 $[P(V)]$ crescente da
 $5 \cdot 10^{-4}$ a 0.4 M,
 $[ClO_4^-] = 3$ M
Bianco: $[Fe(III)] =$
 1.10^{-4} M, $[H^+] = 0.1$ M,
 $[ClO_4^-] = 3$ M

Per ridurre il numero di parametri da considerare si è dimostrato conveniente valutare separatamente misure di assorbanza di soluzioni con acidità costante. Da un confronto dei dati ottenuti a differenti acidità, $3 \geq [H^+] \geq 0.03 \text{ M}$, è stato possibile definire il numero di protoni coinvolti nella complessazione.

È evidente da un esame della Figura che le variazioni spettrali a 242 nm (prima diminuzione poi incremento di assorbanza con $[H_3PO_4]$) sono consistenti con la presenza di due complessi. Lo spostamento del massimo a 278 nm per $[P(V)] > 0.05 \text{ M}$ indica la formazione di altre specie complesse, probabilmente con tre gruppi fosfato. Da un'analisi a $[H^+] = \text{costante}$ dei quozienti A_{278}/A_{242} e A_{278}/A_{254} ($A_\lambda = \text{assorbanza}$) in funzione di $[H_3PO_4]$, vengono calcolati, indipendentemente dalla conoscenza delle costanti di equilibrio, i parametri $G_m = \Sigma(\epsilon_{n,m} - \epsilon_0)\beta_{n,m}[H^+]^{-n}$, dove $\beta_{n,m}$ è la costante di formazione di

$Fe^{3+} + m H_3PO_4 = FeH_n(H_3PO_4)_m^{3-n} + nH^+$, $\epsilon_{n,m}$ e ϵ_0 sono i coefficienti di assorbività molare a 278 nm di $FeH_n(H_3PO_4)_m^{3-n}$ e di Fe^{3+} , rispettivamente. Una volta definiti i parametri G_m , i valori delle costanti di equilibrio formali $K_m = \Sigma\beta_{n,m}[H^+]^{-n}$ sono calcolati con i consueti metodi grafici, basati sul confronto dei dati con curve modello², e con elaborazione numerica basata sul principio dei minimi quadrati³. Dall'esame di $K_m = K_m([H^+])$ e di $G_m = G_m([H^+])$ vengono definiti i valori di n .

In Tabella sono mostrati i risultati di calcolo di $\beta_{n,m}$ con SUPERQUAD³ (3 σ). Le assorbività molari a 278 nm, $\epsilon_{n,m}$, sono state valutate dalla combinazione di $\beta_{n,m}$ con G_m .

Tabella

specie	$\log \beta_{n,m}$ (spett.)	$\log \beta_{n,m}$ (potenz.)	$\epsilon_{n,m}$ (278nm)
$Fe(H_3PO_4)_3^+$	0.60 ± 0.5	1.2 ± 0.1	$\sim 5 \cdot 10^3$
$Fe(H_2PO_4)_2^+$	1.58 ± 0.05	1.56 ± 0.01	2650 ± 200
$Fe(H_2PO_4)_2^+$	2.66 ± 0.06	2.73 ± 0.03	3380 ± 300
$Fe(HPO_4)_2^-$	-0.4 ± 0.2	-0.2 ± 0.2	2400 ± 500
$Fe(H_2PO_4)_3$	3.52 ± 0.06	3.50 ± 0.06	3600 ± 200
$Fe H(H_2PO_4)_3^+$	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1	6700 ± 500

Vengono pertanto confermate le specie proposte nel precedente lavoro¹ e vengono evidenziate delle nuove, cioè specie con tre aggruppamenti di fosfato. Questo risultato è da collegare al più ampio intervallo di concentrazione di H_3PO_4 esplorato nel presente lavoro.

Bibliografia

- 1) L. CIAVATTA, M. IULIANO e R. PORTO, *Ann. Chim.*, **82**, 447 (1992)
- 2) L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 186 (1956)
- 3) P. GANS, A. SABATINI and A. VACCA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1195 (1985).

Evaluation of Thermodynamic Parameters on Highly Correlated Systems: the Case of Bidentate Thione Donors with Diiodine.

PAOLA DEPLANO,^a MARIA LAURA MERCURI,^a ANTONIO SABATINI,^b
EMANUELE F. TROGU^a and ALBERTO VACCA.^b

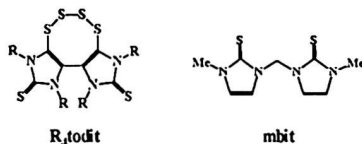
^a *Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche, via Ospedale 72, I-09124 Cagliari, Italy; phone n° 070-662975, fax 070-668797.*

^b *Dipartimento di Chimica dell'Università, via Maragliano 77, I-50144, Firenze, Italy; phone n° 055-354841, fax 055-354841.*

The analysis of spectrophotometric data for the investigation of equilibria occurring among light absorbing species, is based on the assumption that the following equation, derived from the well known Lambert-Beer law, is valid: $A = \sum c_i \varepsilon_i$, where A is the absorbance of the solution at a given wavelength, and c_i and ε_i are the molar concentrations and the molar absorptivities (at the same wavelength) of the absorbing species, respectively. A number of different computer programs (SUPERPEC¹, for example) has been developed for the simultaneous determination of both molar absorptivities and equilibrium constants B . In fact, the concentrations of the absorbing species are a function of the equilibrium constants, $c_i = f_i(B)$, and as a consequence, the absorbances A are also B dependent: $A = \sum f_i(B) \varepsilon_i$. This equation is non linear with respect to the parameters (B and ε_i), and it even contains the product of these quantities. This introduces strong correlation between the parameters and in some case the least-squares minimization process may fail as the matrix of the normal equations may be nearly singular. Another source of correlation may derive from the greater or lesser proximity of the value of the molar absorptivity of different species.

The program POWELSPEC,² based on a new calculation procedure for the least-squares minimisation of spectrophotometric data, based on Powell's direct search method, has been applied to solve satisfactorily highly correlated systems, which could not be refined

using the conventional SUPERSPEC program. This procedure allows for the refinement of ΔH° and ΔS° from a set of absorbance data at different temperatures. It should be taken into account that two hard constraints have been imposed in this algorithm: (i) the temperature independence of the molar absorptivities and (ii) the validity of the van't Hoff equation in the temperature range investigated. We shall discuss the case of the reaction between diiodine and molecules containing two non-cooperative thioamide-donors, where high correlation among parameters exists. While with $R_4\text{to}d\text{it}$ (4,5,6,7-tetrathiocino[1,2-*b*:3,4-*b'*]diimidazolyl-1,3,8,10-tetraalkyl-2,9-dithione) the system could be solved satisfactorily, in terms of an equilibrium model of the stepwise addition of two molecules of I_2 to the ligand, only by applying POWELSPEC, with 1,1'-bis(3-Methyl-4-imidazolin-2-thione)methane (*mbit*), the system has been solved with both the procedures.



In the following table are summarized the results obtained for the *mbit*- I_2 equilibria with POWELSPEC (P) and SUPERSPEC (S).

	$\log \beta$						ΔH°	ΔS°
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	kcal mol ⁻¹	cal K ⁻¹ mol ⁻¹
<i>I:1_S</i>	4.20(3)	4.09(3)	3.98(3)	3.86(3)	3.76(3)	3.67(4)	-8.5(2)	-11.0(6)
<i>I:2_S</i>	7.17(3)	6.94(4)	6.74(4)	6.55(3)	6.30(4)	6.13(6)	-16.7(3)	-26(1)
<i>I:1_P</i>	4.1(1)	4.0(1)	3.9(1)	3.35(2)	3.25(2)	3.14(2)	-8.7(1)	-12.0(4)
<i>I:2_P</i>	7.07(7)	6.82(7)	6.58(6)	6.35(6)	6.13(6)	5.91(6)	-18.6(1)	-33.2(2)

References

- 1) D.ATZEI, F.BIGOLI, P.DEPLANO, M.A.PELLINGHELLI, E.F.TROGU and A.VACCA, *Can.J.Chem.*, **66**, 1483 (1988).
- 2) P.DEPLANO, M.L.MERCURI, A.SABATINI, E.F.TROGU and A.VACCA, *XXII Congresso Nazionale di Chimica Inorganica, Villasimius (CA) settembre 1993*.

TERNARY COMPLEXES OF COPPER(II) WITH PHENANTHROLINES AND OXIDIZED GLUTATHIONE

P. Piu^a, M.A. Zoroddu^a, G. Sanna^a, R. Dallochio^b, and R. Seeber^c

^aDipartimento di Chimica, Via Vienna 2, Università di Sassari, 07100 Sassari, Tel 079-229569, Fax 079-229559

^bCNR, Istituto per l'Applicazione delle Tecniche Chimiche Avanzate ai Problemi Agrobiologici, Via Vienna 2, 07100 Sassari, Tel 079-210162, Fax 079-218497

^cDipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Via del Risorgimento 4, Università di Bologna, 40136 Bologna, Tel. 051-6443257, Fax 051-6443456

Studies of properties of complexes containing the copper(II)-1,10-phenanthroline core are of particular interest in a biological context, since a phenanthroline-copper complex is suggested to play a role in the cleavage of DNA of neoplastic cells^{1,2}. In the overall mechanism a phenanthroline-copper complex cycles between copper(II) and copper(I) to catalyze the reduction of oxygen to reactive radical species by reducing agents like cellular thiols. The radical species involved are suggested to be responsible for the DNA damage. In this context, pursuing our interest in the study of ternary metal-phenanthrolines complexes of molecules of biological importance³, we have examined the interaction between oxidized glutathione (GSSG), unsubstituted and substituted (5-methyl; 2,9-dimethyl; 4,7-dimethyl; 5,6-dimethyl; 5-NO₂) phenanthrolines and copper(II) in aqueous solution, in the pH range 3-8, by acid-base titrimetric and spectroscopic measurements.

The stability constants for the ternary complexes were computed from titrations in which the total concentrations of metal ion, of GSSG and of unsubstituted and substituted phenanthrolines were in 1:1:1 relative molar ratio. Ligands and metal ion concentrations were approximately $1 \cdot 10^{-3}$ M; ionic strength was adjusted to 0.1 with KNO₃. All potentiometric titrations were carried out at 25.0 ± 0.1 °C.

The data obtained were elaborated by the computer program SUPERQUAD⁴, while HALTAFALL⁵ was used to compute the concentrations of the different species as a function of pH in the binary and ternary systems. As a most significant finding, we only emphasize here that in all systems studied the predominant species at physiological pH values is [Cu GSSGH Phen]. At lower

pH values we obtained $[\text{Cu GSSGH}_2 \text{ Phen}]^0$ and $[\text{Cu GSSGH}_3 \text{ Phen}]^+$. The studies by EPR and Electronic spectroscopy show the transition from CuN_2 to CuO_2N_2 or CuON_2N_2 chromophore at changing pH in the range studied.

- 1) J.M.C. GUTTERIDGE, B. HALIWELL
Biochem. Pharmacol., 2801, **31**, 1982
- 2) L.E. POPE, D.S. SIGMAN
Proc. Natl. Acad. Sci., Biochemistry **3**, **81**, 1984
- 3) G. SANNA, M.I. PILO, R. SEEBER, S. MOSCA, M.A. ZORODDU
Inorg. Chimica Acta, 208, **153**, 1993
and refs. therein
- 4) P. GANS, A. SABATINI and A. VACCA
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1195, 1985
- 5) N. INGRI, W. KAKOLOWICZ, L.G. SILLEN and B. WARNQVIST
Talanta, 1261, **14**, 1967; Talanta **15**, erratum **3**, ix, 1968

THE COPPER(II) COMPLEX OF A HISTAMINE 6-DERIVATIVE OF β -CYCLODEXTRIN AS A CHIRAL DISCRIMINATING AGENT

G. Arena, V. Cucinotta, G. Maccarrone and G. Vecchio

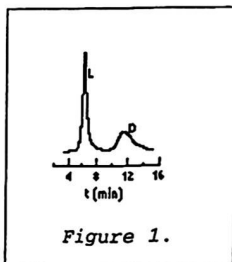
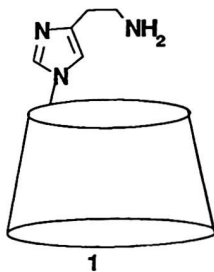
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, viale A. Doria 8, 95125 Catania, Italy

A new histamine 6-derivative of β -cyclodextrin (6-deoxy-6-[4-(2-aminoethyl)imidazolyl]cyclomaltoheptaose) (1) has been synthesized in good yield and its protonation constants have been determined potentiometrically. The species forming at different pHs have been characterized by NMR.

Its copper(II) complexes were also investigated by means of potentiometric measurements in aqueous solution. In addition we have studied the copper(II) ternary systems, Cu-CD-AA, where CD is ligand (1) and AA is, in turn, the D- or L-enantiomer of alanine or tryptophan. The species formed have been characterized by EPR and CD spectroscopy, to obtain additional information

on the factors influencing their stabilities. The data clearly shows that, while the stability of alanine ternary complexes is exactly the same for the two pairs of enantiomers, the stability of tryptophan ternary species is greater for the complexes with the L-enantiomer than for the species having the D-enantiomer.

These results prompted us to use the binary copper(II) complex with (1) in LEC chromatography [1], in order to obtain the racemic resolution of tryptophan, as previously done also with a different histamine derivative of β -cyclodextrin [2]. As shown in figure 1, the results obtained are fairly encouraging in that not only the separation of L- and D-enantiomers of tryptophan is attained but also a good α value is obtained (2.4). This shows Cu-CD to be a powerful discriminating agent, especially if one considers the low concentration used (6×10^{-5} mole dm^{-3}). Interestingly, as predictable on the



basis of the experiments in solution, the tryptophan L-enantiomer is eluted first whilst alanine enantiomers are not separated at all.

REFERENCES

1. A.DAVANKOV, A. A. KURGANOV, T. M. PONOMAREVA, *J.Chromatogr.* **452**, 309, (1988).
2. G.IMPELLIZZERI, G.MACCARRONE, E.RIZZARELLI, G.VECCHIO, R.CORRADINI AND R. MARCHELLI, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1348, (1991).

HOMO- AND HETERO-BINUCLEAR COMPLEXES OF OXOVANADIUM(IV) WITH DTPA AND CHROMIUM(III) ION.

Aldo Napoli*, Remo Bucci, Andrea D. Magri, Antonio L. Magri

* Dipartimento di Chimica - Università della Calabria
87030 Arcavacata di Rende (CS) - fax: 0984/492044

Dipartimento di Chimica - Università "La Sapienza"
00185 Roma - tel: 06/49913371, fax: 06/490631

Chromium(III) ion forms with diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in aqueous solution 1:1 complex species with different degree of protonation¹. The suggested structure shows that DTPA behaves as pentadentate ligand, one iminodiacetate group being free from coordination. This is confirmed by experimental evidence concerning mixed complexes with several metal ions.

Heterobinuclear complexes with copper(II)², lead(II)³ and some bivalent ions⁴ have been already investigated and the stability constants of the evidenced species have been calculated at 20°C in 1.0 mol·dm⁻³ NaClO₄.

In this work, oxovanadium(IV) ion is considered and binuclear complexes are investigated, either with chromium(III) or with oxovanadium(IV) itself (homobinuclear complexes, 2:1 metal to ligand molar ratio)

The 1:1 complex with oxovanadium ion seems to have a similar structure of the corresponding chromium complex, and the second metal ion is bound in the same way.

Stability constants of the different species have been calculated by potentiometric measurements of hydrogen ion concentration, and also the spectroscopic characteristics and thermal properties of the corresponding solid compounds are reported.

- 1) R. BUCCI, A.L. MAGRI, A. NAPOLI : J. Coord. Chem. **24**, 169 (1991)
- 2) A. NAPOLI, R. BUCCI, A.D. MAGRI, A.L. MAGRI : Ann.Chim.(Rome) **81**, 693 (1991)
- 3) M. BELCASTRO, A. NAPOLI : Ann.Chim.(Rome) **83**, 451 (1993)
- 4) R. BUCCI, A.D. MAGRI, A.L. MAGRI, A. NAPOLI: Thermochimica Acta **217**, 213 (1993)

ACID-BASE EQUILIBRIA IN MICELLAR SOLUTIONS: pH-DEPENDENT CMC OF WEAK ACID SURFACTANTS

V.Maurino, C.Minero and E.Pelizzetti

Dipartimento di Chimica Analitica, via P.Giuria 5, 10125 Torino, Italy

☎ 011-6707630 ☎ 011-6707615

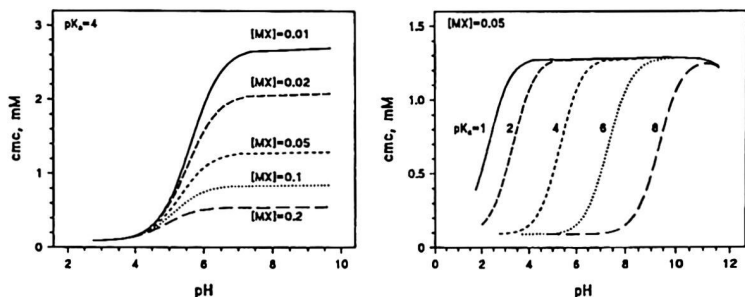
The presence of colloids has relevant effects on the apparent equilibrium constants of acid-base and complexation equilibria. When a weak acid is also an amphiphile, the properties of aggregation (and thus the volume fraction of the colloidal phase), of solubilization and of detergency are pH dependent. The dissociation of the weak acid becomes a complex function of the final state of the microscopic aggregation of the solution. Many refined thermodynamic theories of micellization exist but none can be applied with small effort to sets of different experimental data and to treat multiple equilibria. A number of different kind of experiments in micellar solutions was evaluated using the pseudophase approximation. Some refinements to this approximation have been made in the pseudophase generalised thermodynamic approach [1], in which hydrophobic and electrostatic contributions to transfer coefficients were explicit. The model is based on the approximation that the solution can be modelled with two pseudophases, as in the older pseudophase models, and on the assumption of the "dressed" micelle, by means of which all bound species are considered part of the aggregate and do not contribute to the bulk ionic strength. An interface, where the polar or charged heads of the amphiphilic molecules are located, is presumed at some distance from the center of the micelle. The aggregation number is assumed known or independent of medium variations.

These improvements have been proved quite successful in treating micellar kinetic in the presence of different counterions and mixed surfactants.[1] The model also foresees correctly the acid-base equilibria shifts [2] in micellar solutions. The power of the model comes out from the possibility of applying the same formalism to different kind of experiments and from the possibility of comparing or measuring the parameters of the model with independent techniques. The treatment of complex equilibria in surfactant solutions has been already formalized in the framework of the generalized pseudophase model.[3]

One of the simplest experimental measurements able to prove the validity of the model is the measure of the free surfactant concentration or of the critical micellar concentration (cmc). Referring to a surfactant Y having multiple chelation sites or multiple dissociable acid sites, the cmc [3] is given by eq.(1) when all the YW_1 species (complexed or associated surfactant) have the same molar volume v_m . The concentration of micellized surfactant ($C_d = \sum [YW]_{bound}$) is simply given by $C_d = C_m - cmc$.

$$cmc = \frac{1 + \sum_{j=1}^n \beta_j [W_j]}{v_m (K_o^o K_o^o + \sum_{j=1}^n \beta_j K_o^o K_o^o [W_j])} \quad (1)$$

where $\beta_j = \prod K_i^*$ is the formation constant in water for the species YW_j (K_i^* ($i=1,n$) are the equilibrium constants in the absence of colloids) and K_o^o are electrostatic transfer coefficients calculated self-consistently in the framework of the model itself, provided that a hydrophobic transfer constant K_o^o is assigned to each species and the equilibrium constants in water are known.



The cmc of a carboxylic acid surfactant (i.e. an alkylpolyoxyethylene-carboxylic acid) from eq.1 is $cmc = (K_a + [H^+]) / v_m ([H^+]K_{HA}^o + K_a K_o^o K_o^o)$ where K_a is the acid dissociation constant in water and transfer constants refer to the species HA and A. Calculated values of concentration of free surfactant according to this last equation for a weak acid surfactant $YH \rightleftharpoons Y^- + H^+$ as a function of pH are reported in Figure at different concentrations of excess inert salt MX (left) and with different values of pK_a (right) (radii of all ions 2.5 Å, $K_{HA}^o = K_o^o = 20000$, $K_o^o = K_o^o = 5$, $K_o^o = K_o^o = 1$, micelle radius 25 Å). Variation of pH is calculated assuming a titration with MOH of the 0.05 M of surfactant. Evidently, cmc corresponds to individual cmc of the two species in the acid and basic pH regions. The difference between cmc_{HA} and cmc_A is due to K_o^o , which in turn depends on the concentration of added salt. The transition region obviously depends on the pK_a of the acid (see Figure, right).

Experimental cmc measurements for $C_{12}O-(CH_2CH_2O)_5-CH_2COOH$ as a function of pH and the concentration of added NaCl are discussed in the framework of the model.

- [1] C.Minero and E.Pelizzetti, in "Organized Solutions", S.E. Friberg and B.Lindman eds., Surf.Ser.44, Dekker, N.Y. (1992), ch 21.
- [2] C.Minero and E.Pelizzetti, Adv. Coll. Interface Sci., 37, 319 (1992)
- [3] C.Minero and E.Pelizzetti, Pure Appl. Chem., 65, 2573 (1993)

KINETIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE INTERACTIONS OF INTERCALATORS WITH NUCLEIC ACIDS

Carlo Ciatto, Fernando Secco and Marcella Venturini

Dipartimento di Chimica, Università di Pisa,
Via Risorgimento, 35. 56100 Pisa, 050-918260

Reacting systems involving polynucleotides exhibit often a cooperative behaviour which is revealed by static and dynamic experiments. Intercalators are planar molecules that are able to penetrate into the spaces between the base planes of nucleic acids thus producing a distortion of the sugar-phosphate backbone¹ which in turn leads to errors in the replication of natural polynucleotides.

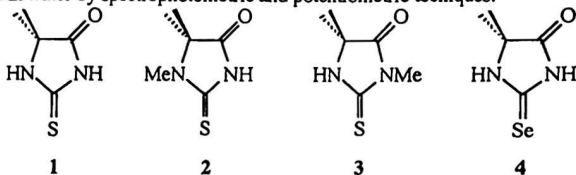
The kinetics and the equilibria of the interaction between the intercalator proflavine and polyadenilic acid (Poly(A)) have been investigated by classical spectrometry and by relaxation techniques. At pH 7, where Poly(A) is present in a single stranded conformation, apectrophotometric titrations and kinetic experiments (T-Jump) both revealed that the interaction process is cooperative. The Schwarz theory² of cooperative binding has been succesfully employed for the quantitative analysis of the results. At pH 5, where Poly(A) is present in form of a double helix, the binding process ceases to exhibit cooperativity and the results are interpreted according to the principle of the exclusion of the nearest-neighbor.

- 1) W.Saenger, Principles of Nucleic Acids Structure, Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 350
- 2) G.Schwarz, Eur.J.Biochem., 1970, 442

SPECTROPHOTOMETRIC AND POTENTIOMETRIC STUDY OF Pd(II) COMPLEXES WITH THIO- AND SELENO-HYDANTOINS.

Francesco Alba, Guido Crisponi, Franco Cristiani, Francesco A. Devillanova, Vito Lippolis, Francesco Isaia and Rosalba Pinna.
Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche, Via Ospedale 72, 09124 Cagliari (Italy).

The reactions between $[PdCl_4]^{2-}$ and 5,5-dimethyl-4-oxoimidazolidine-2-thione (1), 1,5,5-trimethyl-4-oxoimidazolidine-2-thione (2), 3,5,5-trimethyl-4-oxoimidazolidine-2-thione (3) and 5,5-dimethyl-4-oxoimidazolidine-2-selone (4) have been extensively studied in water by spectrophotometric and potentiometric techniques.



For the sulfur derivatives,^{1,2} the potentiometric measurements indicate that, in presence of the palladium salt, the ligands are monodeprotonated and only two types of complexes (1:1 and 1:2 Pd/ligand molar ratios) exist. For the 1:2 complexes, four protons are titrated for 1 and only two protons for 2 and 3. For the 1:1 ones, three protons for 1 and two protons for 2 and 3 are titrated respectively for each Pd. The 1:2 complexes can be hypothesized with Pd(II) in a square planar arrangement with the ligands S,N-coordinated and the 1:1 complexes as dimers with two bridged water molecules between the two metal ions. The deprotonation constants of the complexes obtained with 5,5-dimethyl-4-oxoimidazolidine-2-selone (4) will be discussed in comparison with those of the sulfur derivatives.

For the sulfur derivatives, the spectrophotometric measurements agree well with the potentiometric data. The Job plots as well as the presence of isosbestic points confirm that only 1:1 and 1:2 complexes are formed.

From the formation constants, obtained by potentiometry, it is possible to calculate the concentrations of all the species in solution and, using the molar extinction coefficients (ϵ) of each species, to reproduce the UV-visible spectra in good agreement with the experimental ones.

For the reaction with the selenium ligand, spectrophotometric measurements are in progress and they will be discussed in comparison with those of the sulfur derivatives.

1. G. Crisponi, F. Cristiani, F.A. Devillanova, F. Isaia, R. Pinna and G. Verani, *J. Coord. Chem.*, **30**, 293 (1993) and related papers.
2. F. Alba, G. Crisponi, F. Cristiani, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis and R. Pinna, *Quimica Analitica*, (1994) in press.

Indagine sull'idrolisi del complesso $K[Al(malo)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ e studio della speciazione dell'alluminio(III) in soluzione acquosa

Andrea Tapparo, G.Giorgio. Bombi

Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica, via Marzolo 1, 35131 Padova, tel 049.831367, fax 049.831249

Lo studio della biologia dell'alluminio ed in particolare lo sviluppo di modelli per lo studio della sua tossicità sono in gran parte basati sull'utilizzo di alcuni composti, la cui caratterizzazione in soluzione acquosa, e talvolta anche allo stato solido, è spesso incompleta¹. Indagini sulla speciazione dell'alluminio in soluzioni contenenti leganti di rilevanza biologica sono state recentemente condotte all'interno del nostro gruppo di ricerca², sia con tecniche potenziometriche che spettroscopiche, con l'obiettivo di caratterizzare lo stato in soluzione del metallo in condizioni di concentrazione e pH simili a quelle utilizzate nella sperimentazione tossicologica. Unitamente alla caratterizzazione allo stato solido, questo approccio permette di interpretare il particolare effetto tossico delle specie considerate e di definire dettagliatamente un eventuale protocollo tossicologico.

In questo contesto è stato recentemente sintetizzato un nuovo complesso dell'alluminio di formula $K[Al(malo)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (H_2malo = acido malonico), la cui struttura cristallina è stata determinata mediante cristallografia RX. Successivamente si è proceduto allo studio della speciazione dell'alluminio in soluzioni diluite (50 mM) di tale complesso in ossido di deuterio, utilizzando la spettroscopia NMR (²⁷Al, ¹H e ¹³C).

Dai dati termodinamici disponibili in letteratura³ sul sistema Al(III)/acido malonico/ H_2O si può prevedere che il complesso $[Al(malo)_2(H_2O)_2]^-$ predomini, relativamente alle altre specie, in un ampio intervallo di pH compreso fra 3 e

5.5 (vedi diagramma) e che a partire da valori più elevati di pH debba verificarsi la precipitazione dell'idrossido di alluminio accompagnata dalla formazione del complesso 1:3, $[Al(malo)_3]^{3-}$.

Sperimentalmente, la presenza dell'idrossido di alluminio non è mai stata visivamente rilevata in soluzioni aventi $pH < 7.5$ e la formazione del complesso a stechiometria 1:3 non è dimostrabile sulla base dagli spettri NMR ^{27}Al e 1H . Solamente la spettroscopia ^{13}C NMR ha permesso di distinguere nettamente due segnali attribuibili a $[Al(malo)_2(H_2O)_2]^-$ e $[Al(malo)_3]^{3-}$, che ben si differenziano anche dal segnale del legante non coordinato all'alluminio. La dipendenza dell'intensità di tali segnali consente di descrivere il comportamento idrolitico del complesso $K[Al(malo)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, che può essere riassunto in questi termini.

La dissoluzione del complesso in D_2O comporta una parziale idrolisi di $[Al(malo)_2(H_2O)_2]^-$ con formazione di $[Al(malo)_3]^{3-}$ (termodinamicamente più stabile) e di aquo-idrossido complessi solubili di composizione non definita. Tale reazione tende alla completezza quando il pH della soluzione viene aggiustato alla neutralità; in queste condizioni, pertanto, il complesso $[Al(malo)_3]^{3-}$ diviene la specie dominante per una soluzione 50 mM di $K[Al(malo)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$.

Tale complesso, ora ben caratterizzato tanto allo stato solido che in soluzione, si presenta come un precursore della specie $[Al(malo)_3]^{3-}$, che può pertanto essere utilizzata sia in campo tossicologico che nella sperimentazione bioinorganica in soluzioni acquose neutre.

Bibliografia

- 1 B. CORAIN, A. TAPPARO, A.A. SHEIKH-OSMAN, G. BOMBI, P. ZATTA E M. FAVARATO. *Coord. Chem. Rev.* 112, 19, (1992)
- 2 A.A. SHEIKH-OSMAN, R. BERTANI, A. TAPPARO, G.G. BOMBI E B. CORAIN. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3229, (1993).
- 3 T. KISS, I. SÓVÁGÓ, R.B. MARTIN E J. PURSIAINEN, *J. Inorg. Biochem.* 00, 000, (1994).

A COMPUTER PROGRAM FOR THE CONTEMPORARY DECOMPOSITION OF SPECTRA IN GAUSSIAN PEAKS

**Maria Carla Aragoni, Massimiliano Arca, Guido Crisponi and
Valeria Nurchi**

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Inorganiche e Metallorganiche
Via Ospedale 72, 09124 Cagliari (Italy)

An advanced version of the program **SPECPEAK**¹ is presented. This program allows the decomposition of spectra in the component Gaussian peaks. Its distinctive features with respect to analogous literature programs are:

1. no need of initial estimates of peak heights; in fact it performs a linear least-squares estimation of heights and a non-linear least-squares optimisation of the remaining parameters;
2. on the basis of the above optimisation procedure, it can operate at the same time on several spectra performing a global optimisation of halfbandwidths and peak positions, while peak heights are estimated in each single spectrum.

This last point involves the possibility of reliable decomposition also of spectra which should be poorly resolved when analysed singularly.

This program can be efficaciously applied to the treatment of spectrophotometric data of equilibrium and kinetic studies, as will be shown with some demonstrative application.

¹ G.Crisponi, F.Cristiani and V.Nurchi XVII^o Annual Congress, II Italian-Spanish Congress on Thermodynamics of Metal Complexes, Palermo, June 1991

INDICE DEGLI AUTORI

Abete C.	Am 3	Caroli S.	Cr 30, Cc 4
Abolino O.	Sp 10	Carro Diaz M.A.	Ch 2
Abrigo C.	Cr 20,21	Carta G.	Ch 4
Aceto M.	Sp 10	Cartoni G.	Cr 7
Alba F.	Te 13	Carunchio V.	Cr 31
Albert U.	Cr 21	Casella I.G.	El 15, Sp 2
Aldini R.	Cc 3	Caselli M.	Ar 8
Alessandrini G.	Ar 6	Casnati A.	El 1
Allegrì D.	El 5	Casoli A.	Ar 3
Antonelli M.L.	Cc 9	Casu M.	Sp 14
Aragoni M.C.	Te 15	Cataldi T.R.I.	El 17
Arbughi T.	Sp 20,21	Cavagna P.	Ar 4
Arca M.	Te 15	Cavicchioni F.	Al 6
Arena G.	Te 9	Ceccarini A.	Cr 3
Atzel D.	Sp 27	Ceccon L.	Al 1
Avino P.	Al 7	Cenciari R.	Cr 5
		Centonze D.	El 2,17
Bacaloni A.	Am 12	Cervone F.	Am 20
Baggiani C.	Cc 2,6 , Am 8	Cespon P.	Am 2
Baldin C.	Cr 21	Chiavari G.	Ar 2
Baldo M.A.	El 7,14	Chlistunoff J.	El 4
Barbante C.	Am 2	Cianchi A.	Am 23
Barbieri G.	Al 9	Ciatto C.	Te 12
Bartoli A.	Am 20	Clavatta L.	Te 6
Bartolomeo M.P.	Sp 21	Cludi L.	Sp 9
Berrettoni M.	El 24	Coccioli F.	Cr 7
Berzero A.	Ar 4	Colombini M.P.	Ar 1, Am 3
Biancardi C.	Al 8	Compagnone D.	Al 5
Biesuz R.	Te 5	Concudu V.	Sp 13
Bighi C.	Am 1	Contado C.	Sp 19
Blackledge R.D.	Sp 12	Conti M.	Cr 11
Bianco J.M.	Sp 26	Conti P.	El 4,24
Blo G.	Al 3 , Sp 19	Corbetta M.	El 7, 14
Bocchi C.	El 1	Corda L.	Sp 22
Bocci F.	Am 13,14,15	Cordatore M.	Am 21
Bogetto F.	Cr 21	Corongiu D.	Sp 13
Bollain R.M.H.	Sp 19, Ch 2	Corongiu F.P.	Sp 14
Bolzoni L.	Al 9	Corradini F.	Am 19, Te 4,
Bombi G.G.	Ar 7, Te 14		El 21, Al 8
Bruner F.	Am 4	Corrente M.	Sp 18
Bruni S.	Sp 5	Costa G.	Sp 21
Bruno P.	Ar 8	Cramers C.A.	CP 1
Bruzzone M.C.	Cr 13	Crescentini G.	El 18, Al 7, Am 5
Bucci R.	Te 10	Crisponi G.	Te 13,15, Cc 10
		Cristiani F.	Te 13
Cagnini A.	Am 11	Cucinotta V.	Te 9
Calmotti S.	Sp 24	Curini R.	Cc 5,8,9
Campanella L.	El 9,10,18, Al 7	Curri M.L.	Ar 8
	Am 5,20,21		
Caneparl S.	Cr 31	D'Ascenzo G.	Cc 5,8,9
Capodaglio C.	Am 2	Dal Fiume D.	Sp 20
Caramella C.V.	Ar 4	Dalcanale E.	Cr 10
Cardarelli E.	Am 21	Dalocchio R.	Te 8
Careli M.	Cr 8, Al 9	Daniele S.	El 7,14
Carlati E.	Sp 23	Daniele P.G.	Sp 28
Carlati F.	Ar 6, Sp 5,11	De Angellis C.S.	Cc 5
Carlucci G.	Cr 25	De Filippis P.	Cr 27
Carmignani S.	Am 3	De Filippo D.	Sp 15,27
Carnevall P.	Cr 3,4	De Giglio E.	El 3

De Maria R.	Cr 9	Girelli A.M.	Cr 31
De Robertis A.	Te 1	Girotti S.	Cc 3
De Stefano C.	Te 1	Giuliani E.	Al 3
Degetto S.	Am 23	Govoni F.	Cr 12
Degli Uberti E.	Al 3	Grossi R.	Am 20
Delogu G.	Sp 22,26	Guascito M.R.	El 19
Deplano P.	Te 7	Guerrieri A.	Cr 28
Desimoni E.	El 15,17, Sp 1,2	Iacopini S.	Ar 6
Dessi M.A.	Sp 14	Isaia F.	Te 13
Devillanova F.A.	Te 13	Iuliano M.	Te 6
Di Corcia A.	Am 22	Janssen H.G.	CP 1
Diaz A.	Sp 13	Kuneshka M.	Am 17
Dondi F.	Cr 1,19 , Ch 2, Sp 19	La Notte E.	Al 5
Doretti L.	Al 2, El 16	La Sorsa M.	Cr 26
Dossi C.	Sp 4,23,24	La Torre F.	Cr 30
Dragoni R.	Cr 14	Laganà A.	Cr 18, Al 6, Cc 7
Elmi G.A.	Cr 29	Laganara C.	Ar 8
Elsener B.	Sp 6,27	Lago S.	Cr 22
Ercole P.	Am 20	Lai A.	Sp 14
Esti M.	Al 5	Lanza P.	El 11, Cr 14
Faa G.	Cc 10	Lanzoni E.	El 11
Fabbri D.	Ar 2	Laschi F.	El 20
Fagioli F.	Am 1, Sp 19	Lattanzi L.	Cr 5
Fago G.	Al 6, Cr 18, Cc 7	Lechercoq P.A.	CP 1
Falcioni A.	El 18	Leone T.	Cr 7
Fanelli N.	Cr 4, El 12	Lippolis V.	Te 13
Favero G.	El 9,10	Lo Moro A.	Cr 17,29
Favia P.	Ar 8	Locatelli C.	Am 1
Favretto D.	Sp 26	Lora S.	El 16
Ferri R.	Cc 3	Lorusso S.	Ar 5
Festa C.	Am 13	Lorusso V.	Sp 20,21
Fiori M.A.	Am 6	Losito I.	Sp 3
Fontana A.	Sp 24	Lugari M.T.	Cr 8
Fontana M.	Cr 9	Lupini M.A.	Am 12
Foti C.	Te 1	Maccarrone G.	Te 9
Franchini G.C.	Al 8, Am 19	Maggi L.	Am 18
Fuoco R.	Ar 1, Am 3	Magnani R.	Am 18
Fusi A.	Sp 4	Magri A.D.	Cr 11,Te 10,Cc 9
Gabrielli F.L.	Al 1	Magri A.L.	Te 10
Galletti G.C.	Ar 2	Malatesta F.	El 23
Galletti M.	Am 17	Malatesta C.	El 19, Sp 3
Gallorini M.	Am 9	Mangani F.	Cr 5, Am 4
Galtieri A.	Sp 25	Mangia A.	Cr 8, Al 9
Gambini G.	El 24	Mangone A.	Ar 8
Gans P.	CP 2	Manini P.	Cr 8
Garlaschelli L.	Sp 23	Marassi R.	El 4,24
Gattolin P.	El 16	Marchese R.	El 15
Gennaro M.C.	Cr 6,20,21, Ch 1	Marchetti A.	Te 4, Al 8, El 21
Ghiara E.	Am 17	Marengo E.	Ch 1
Giacomelli A.	Ar 1	Margutti A.	Al 3
Giacosa D.	Cr 20,21	Mariani G.	Am 18
Gianguzza A.	Te 1	Marino A.	Cr 18, Al 6, Cc 7
Giavarini C.	Cr 27	Marletto C.	Cc 2
Giovannoli C.	Cc 6	Martelletti M.T.	Cr 21
Giraudi G.	Cc 1,2,6 , Am 8		

Martinotti W.	El 22	Pelizzetti E.	Cr 9,10,22, 23,24, Te 11
Mascherpa A.	Ch 3	Pellegrino M.	Al 10
Mascini M.	Am 11, Cc 12	Perri E.	Al 10,11
Mastrogiacomo A.	Am 4	Pertoldi M.G.	Al 1
Materazzi S.	Am 12, Cc 5,8,9	Pesavento M.	Te 5
Maurino V.	Te 11	Petrucci F.	Cr 30
Mazzeo P.	Cr 25	Piccinini P.	Cr 24
Mazzeo R.	Ar 2	Pierini E.	Am 4
Mazzocchin G.A.	El 6,7,14	Pietrogrande M.C.	Ch 2
Mentasti E.	Cr 13, Sp 10	Pinna R.	Te 13, Sp 13
Mercuri M.L.	Te 7	Piu P.	Te 8
Messia M.C.	Al 5	Podda G.	Sp 22,26
Messina A.	Cr 31	Polesello S.	Ar 6, Sp 11
Milani S.	Ar 4	Polimeni C.	Cc 3
Militerno S.	Am 5	Porto R.	Te 2
Minelli L.	Am 24	Pospisil L.	El 8,12
Minero C.	Cr 9,10,22,23, 24 ; Te 11	Pozzi A.	Ar 6, Sp 11
Minghetti G.	El 20	Prenesti E.	Sp 28
Minunni M.	Cc 12	Preti C.	Am 19, Al 8
Montanaro G.	Sp 18	Procida G.	Al 1
Morelli P.	El 22	Profumo A.	Am 6,9
Moretto M.L.	El 6	Prolo P.	Cr 21
Mori G.	El 1,5,22	Psaro R.	Sp 4
Morrone S.P.	Al 10	Pulidori F.	Te 3
Morselli L.	Am 10, Cr 2		
Munari P.	Cr 19	Quattroni G.	Am 10
Muscatello B.	Ar 1	Quinto M.	El 2
Musiani M.	Cc 3		
Musini P.C.	Ar 3	Raffaelli G.	Am 24
		Raggi M.A.	Am 7
Napoli A.	Te 10	Ramelli M.	Cr 19
Nurchi V.	Cc 10, Te 15	Raspi G.	Cr 17,29
		Ravizza L.	Cr 21
Onor M.	Am 15	Recchia S.	Sp 4
Ori A.	Sp 11	Rella R.	Al 2
Ostacoli G.	Sp 28	Remelli M.	Te 3, Cr 19
		Reschiglian P.	Cr 1,16, Sp 9,19
Paganelli A.	Ar 7	Ricci L.	El 11
Palchetti L.	Am 11	Ricciarelo R.	Cr 18, Cc 7
Palla G.	Ar 3	Riolo C.	Am 6
Palleschi G.	Al 5	Roberto D.	Sp 23
Palma P.	Cr 5	Roccasalvo S.	Cr 1
Palmisano F.	Cr 26, 28, El 2	Roda A.	Cc 3
Palopoli A.	Al 10,11	Rossi A.	Sp 6,8,15,17,27
Panari G.	Al 9	Rossi S.	Te 3
Panza L.	Al 4	Rosso I.	Cc 1
Papoff P.	Cr 3,4, Am 13,14,15	Rotunno T.	Cr 26, Sp 18
Pardo Martinez B.	Cr 18, Al 6, Cc 7	Rubini V.	Am 24
Parlati M.V.	Al 10,11	Ruggeri F.	Am 24
Parolari G.	Al 9	Russo G.	Al 4
Parvoli G.	Al 2	Russo M.V.	Cr 15
Pasini P.	Cc 3		
Pasti L.	Cr 1, Ch 2	Saba G.	Sp 14
Patauner L.	Sp 9	Sabatini A.	Te 7
Patrolecco L.	Am 21	Sabbatini L.	El 3,19, Sp 3,18
Pedriall R.	Al 3	Sabbioni M.	Am 10
		Sacchero G.	Cr 13

Salvi A.M.	Sp 1	Valcher S.	Sp 9
Samec Z.	El 13	Valdarnini F.	Am 23
Sammartano S.	Te 1	Valentini L.	Sp 5
Sammartino M.B.	El 9	Vanni A.	Am 8
Sampaolo L.	Am 4	Van Ysacker P.	CP 1
Samperi R.	Am 22	Varallo G.	Am 10
Sanna G.	El 20, Te 8	Vecchi C.	Ch 3, Sp 25
Sarzanini C.	Sp 10, Cr 13	Vecchio G.	Te 9
Sbrignadello G.	Am 23	Venturini M.	Te 12
Scarponi G.	Am 2	Vincenti M.	Cr 9,10,22,23,
Scarsella M.	Cr 27		24, Sp 12
Schintu M.	Am 23	Vinci G.	Cc 5
Secco F.	Te 12	Violante N.	Cr 30, Cc 4
Seeber R.	Te 8, El 5,20	Virgili R.	Al 9
Sega M.	Cr 23	Volpe G.	Al 5
Senofonte O.	Cc 4		
Seraglia R.	Sp 22	Zaffina F.	Al 11
Sferlazzo G.	Am 16	Zalis S.	El 12
Sillari S.	Sp 20	Zambonin P.G.	El 2,3, Sp 3,
Silvagni R.	Cc 10		Cr 28
Snijders H.	CP 1	Zamponi S.	El 4,24
Soregotti M.	Sp 16	Zanderighi G.M.	Sp 24
Sorrentino M.	Cr 27	Zanin D.	Cc 6
Spagnoli S.	Al 9, Cr 8	Zannini P.	Am 19
Spencer N.D.	CP 3	Zannoni M.	Al 9
Speziali M.	Am 9, Cc 11	Zappoli S.	Cr 2, 12, 14
Spinetti M.	Cr 17, 29		Am 10,16, 24
Spini G.	Am 6	Zecca E.	Am 6
Sterzi G.	Sp 16	Zerla T.	Ch 3
Strehblow H.H.	Sp 17	Zini Q.	Am 7
Sturaro A.	Al 2	Zoccolillo L.	Cr 11
Suozzi A.	Cc 3	Zoroddu S.A.	Te 8
Tagliazucchi M.	El 21, Te 4		
Tapparo A.	Ar 7, Te 14		
Tassi L.	Te 4, El 21		
Tateo F.	Al 4		
Teijeira M.	Sp 26		
Termine M.	Am 14		
Tirone P.	Sp 20,21		
Toloni M.	Am 18		
Tomassetti M.	El 9, 10, 18		
Tomba C.	Cr 12		
Tonelli D.	Cr 2,14		
Torresi A.	El 10		
Torrisi A.	Sp 7		
Torsi G.	Cr 16,Sp 9		
Torsi L.	El 3		
Tosi G.	Te 4, El 21		
Tossici R.	El 4, 24		
Traini A.	Ar 8		
Traldi P.	Sp 22,26		
Trogu E.F.	Te 7		
Ugo P.	El 6		
Ungaro R.	El 1		
Uriarte E.	Sp 26		
Vacca A.	Te 7		

INDICE

Sommario	5	EI 19	91
Conferenze	8	EI 20	93
Comunicazioni	8	EI 21	95
1.a sessione poster	13	EI 22	97
2.a sessione poster	17	EI 23	98
		EI 24	100
Conferenze plenarie	21	Metodi analitici nello studio degli alimenti	
CP 1	23	Al 1	105
CP 2	26	Al 2	107
CP 3	27	Al 3	108
Archeometria e chimica dei beni culturali		Al 4	110
Ar 1	33	Al 5	112
Ar 2	34	Al 6	114
Ar 3	35	Al 7	116
Ar 4	37	Al 8	118
Ar 5	38	Al 9	120
Ar 6	39	Al 10	122
Ar 7	41	Al 11	124
Ar 8	43	Metodi analitici nello studio dell'ambiente	
Chemiometria		Am 1	129
Ch 1	47	Am 2	131
Ch 2	49	Am 3	133
Ch 3	51	Am 4	134
Ch 4	53	Am 5	136
Elettroanalitica		Am 6	138
EI 1	57	Am 7	139
EI 2	59	Am 8	141
EI 3	60	Am 9	142
EI 4	62	Am 10	144
EI 5	64	Am 11	146
EI 6	66	Am 12	148
EI 7	68	Am 13	150
EI 8	70	Am 14	152
EI 9	72	Am 15	153
EI 10	74	Am 16	154
EI 11	76	Am 17	156
EI 12	78	Am 18	158
EI 13	80	Am 19	159
EI 14	81	Am 20	161
EI 15	83	Am 21	163
EI 16	85	Am 22	165
EI 17	87	Am 23	166
EI 18	89	Am 24	167

Metodi cromatografici

Cr 1	171
Cr 2	173
Cr 3	175
Cr 4	176
Cr 5	179
Cr 6	180
Cr 7	182
Cr 8	184
Cr 9	186
Cr 10	188
Cr 11	190
Cr 12	192
Cr 13	194
Cr 14	196
Cr 15	198
Cr 16	201
Cr 17	202
Cr 18	204
Cr 19	206
Cr 20	208
Cr 21	210
Cr 22	212
Cr 23	214
Cr 24	216
Cr 25	218
Cr 26	219
Cr 27	221
Cr 28	223
Cr 29	225
Cr 30	226
Cr 31	227

Spettroscopia analitica

Sp 1	231
Sp 2	233
Sp 3	235
Sp 4	237
Sp 5	239
Sp 6	241
Sp 7	243
Sp 8	244
Sp 9	246
Sp 10	247
Sp 11	249
Sp 12	250
Sp 13	252
Sp 14	254
Sp 15	255

Sp 16	258
Sp 17	260
Sp 18	262
Sp 19	264
Sp 20	266
Sp 21	268
Sp 22	269
Sp 23	271
Sp 24	273
Sp 25	275
Sp 26	277
Sp 27	279
Sp 28	281

Chimica analitica clinica

Cc 1	285
Cc 2	287
Cc 3	289
Cc 4	291
Cc 5	293
Cc 6	295
Cc 7	297
Cc 8	299
Cc 9	301
Cc 10	303
Cc 11	305
Cc 12	307

Termodinamica dei complessi

Te 1	311
Te 2	313
Te 3	314
Te 4	316
Te 5	318
Te 6	320
Te 7	322
Te 8	324
Te 9	326
Te 10	328
Te 11	330
Te 12	331
Te 13	332
Te 14	333
Te 15	335

Indice degli autori 337

LAVORI PERVENUTI
DURANTE
LA STAMPA DEGLI ATTI

ANALISI XPS DEI PRODOTTI DI CORROSIONE FORMATI SU ACCIAI INOSSIDABILI IN ACQUA MARINA.

Anna Maria Beccaria, Beatrice Pillin e Gildo Poggi

Istituto per la Corrosione Marina dei Metalli, Via De Marini 6, 16149 Genova - Tel (010) 6475431 ; Fax (010) 6475400

Scopo del lavoro è stato verificare l'eventuale esistenza di una correlazione tra la composizione dei films di ossidazione formati su due tipi di acciaio inossidabile esposti in acqua marina e la loro diversa resistenza alla corrosione localizzata riscontrata per via elettrochimica.

I tipi di acciaio esaminati sono stati un acciaio duplex (SB8) ed un acciaio austenitico (316L) aventi la seguente composizione centesimale:

	Cr	Ni	Mo	Cu	C	N
316L	18.5	10	2.5	==	0.03	==
SB8	25.0	25	5.0	1.5	0.02	0.15

Tali acciai sono stati sottoposti a prove di polarizzazione potenziodinamica in acqua di mare naturale a 10 °C dopo un periodo di preimmersione compreso tra 2 h e 120 h per valutare la resistenza alla corrosione generalizzata e la resistenza alla corrosione localizzata puntiforme.

Prove di libera corrosione sono state effettuate con tempi di immersione compresi tra 120 e 360 h e sui provini corrosi sono state caratterizzate la morfologia dell'attacco corrosivo (con microscopia ottica ed elettronica) e la composizione dei films passivi (con spettrometria fotoelettronica ESCA).

Le prove elettrochimiche rivelano che l'acciaio 316L presenta alla corrosione generalizzata ed alla corrosione localizzata una resistenza minore dell'acciaio SB8. Infatti la densità della corrente di corrosione (indice in prima approssimazione della corrosione generalizzata) è pari a $0.195 \mu\text{Acm}^{-2}$ nel primo caso e $0.03 \mu\text{Acm}^{-2}$ nel secondo; la suscettibilità alla corrosione puntiforme, pari a 300 mV al di sopra del potenziale di libera corrosione nel primo caso, supera 1000 mV nel secondo. Inoltre, con l'aumentare del tempo di

esposizione la suscettibilità alla corrosione puntiforme aumenta dato che l'intervallo tra il potenziale di rottura del film di passivazione ed il potenziale di libera corrosione scende al di sotto di 200 mV per l'acciaio 316L.

Le analisi dei film di passivazione rivelano che il film passivo formato su entrambi gli acciai è costituito da ossidati di cromo-nichel-molibdeno, in accordo con numerosi dati bibliografici che attribuiscono alla presenza di acqua di idratazione il potere passivante del film stesso. Il rapporto atomico Cr:Ni:Mo è tuttavia diverso essendo il contenuto in molibdeno 10 volte inferiore nel caso del 316 L. Tale rapporto, soprattutto per l'acciaio 316 L diminuisce con l'aumentare del tempo di esposizione in acqua marina.

Poiché , con l'aumentare di tale tempo aumenta la suscettibilità alla corrosione localizzata, si è attribuita la migliore resistenza dell'acciaio SB8 alla presenza di un più elevato contenuto in molibdeno nei prodotti di corrosione.

SENSITIVITY OF ECD, FID AND THERMIONIC DETECTOR TO NITRO-HALOGENATED AROMATIC COMPOUND

G.Castello, A.Bonincontro and G.D'Amato

Istituto di Chimica Industriale, Università di Genova, Corso Europa 30,
16132 Genova - Italy
tel (010)3538592, fax (010)3538323

Some chemical processes used for the production of dyes and intermediate chemicals for organic synthesis originate waste waters containing appreciable amounts of polychloro- and nitro-chlorobenzenes. These compounds, having high potential toxicity, must be carefully monitored in ground and surface waters at very high sensitivity that can only be achieved by gas chromatography (GC) with specific detectors. On the other hand, the control of the effluents containing higher amounts of the same substances may saturate the response of sensitive detectors, requiring different extraction procedures or even the availability of many instruments, each of them dedicated to a given class of compounds or a restricted concentration range.

The simultaneous use of different detectors connected to the same separating gas chromatographic column can allow the determination of different ranges of concentration with the same equipment, and can help in identification of the compounds present in the sample if the relative response markedly differs for various classes of compounds. An universal detector as the flame ionization (FID) can be associated with specific detectors as the electron capture (ECD) and thermionic (TSD), each of them showing enhanced response to different classes of compounds: halogenated or electron adsorbing compounds and nitrogen containing molecules respectively.

In order to investigate the behaviour of the three detectors in presence of compounds containing both types of specific groups, various chloro- and nitro-benzenes were analysed and their response was correlated with the chemical structure and the simultaneous presence of different groups

on the same aromatic ring. The minimum detectable and the minimum quantifiable amounts and the ionization efficiency were measured and the effects of the structure and of the position of the substituent groups in the aromatic ring were evaluated. The connection of the three detectors in a parallel mode at the end of a single narrow bore capillary column permitted the direct comparison of the chromatograms and their use for identification purposes and for analysis of environmental samples within a wide range of concentration of chloro-, nitro- and chloro-nitro benzenes.

The evaluation of the results leads to the conclusion that the operating mode of the TSD with the setting used in this work is intermediate between the nitrogen/phosphorus specific response obtained with a thermionic source of moderate work function operated in oxygen/hydrogen environment and the so called catalytic flame ionization detector (CFID) that yields similar response to all organics enhancing the ionization efficiency of heteroatom-containing compounds. Non-dissociative capture seems to be the predominant mechanism for ECD; the results also support the hypothesis that nitroaromatic compounds undergo multiple electron capture reaction, with formation of negative ions both on the undissociated molecule and on the various products of the dissociative electron capture.

From the practical point of view, the different sensitivities observed with the three detectors used permit the identification of the compounds to be carried out on the basis of purely chromatographic data (retention time and response ratio on different detectors). The sensitivity on the FID changes within a maximum ratio of two and this allows for a fast approximated evaluation of the amount of the compounds in a polluted environment or in industrial effluents. Furthermore the sensitivity of TSD and ECD permits the detection of the most toxic compounds, i.e. nitro- and chloro-nitro-benzenes, at very small concentrations. If the detectors are assembled in a parallel mode at the end of a single capillary column, the comparison of the simultaneous chromatographic traces permits the fast identification and quantitation of the various compounds.

