

SOCIETA' CHIMICA ITALIANA

Divisione di Chimica Analitica

**2° CONVEGNO NAZIONALE
DI
CHIMICA ANALITICA**

Riassunti delle Comunicazioni

Padova 2-5 Ottobre 1979

SOCIETA' CHIMICA ITALIANA
Divisione di Chimica Analitica

2° CONVEGNO NAZIONALE
DI
CHIMICA ANALITICA

Riassunti delle Comunicazioni

Padova 2-5 Ottobre 1979

SCI-DCA

INDICE GENERALE DEGLI ARGOMENTI

1 - STRUMENTAZIONE	Pag.	1
2 - ELETTROANALITICA	"	27
3 - EQUILIBRI IN SOLUZIONE	"	83
4 - CROMATOGRAFIA : T.L.C. - G.C. - H.P.C.L.	"	127
5 - SPETTROSCOPIA	"	169
6 - TERMOANALITICA	"	194
7 - ECOLOGIA	"	200
8 - VARIE	"	223

CONFERENZE PLENARIE

PAOLO PAPOFF

- "Competitività e sinergismo tra sistemi analogici e digitali nella ricerca in elettro-analitica". (2 Ottobre)

WESLEY W. WENDLANDT

- "L'Analisi termica in Chimica Analitica". (3 Ottobre)

GIULIANA CASTAGNOLI CINI

- "Misura della radioattività nell'atmosfera". (4 Ottobre)

E L E N C O A U T O R I

ABUKAR M.	- 231	BROCCO D.	- 149
	- 258	BRUNER F.	- 146
ALESSANDRINI A.	- 250	BUFO S.	- 268
AMICO P.	- 74	BULDINI P.L.	- 57
	- 91		- 59
	- 229	=====	
ANDREUZZI SEDEA M.	- 70	CALASANZIO D.	- 61
ARMANINO C.	- 14	CALCAGNO C.	- 67
	- 67	CAMAIANI G.	- 261
=====		CAMPANELLA L.	- 54
BAFFI F.	- 131	CAMPI E.	- 185
	- 158		- 223
BAIOCCHI C.	- 226	CANGELOSI A.	- 182
BALESTRIERI F.	- 125	CANNAVACCIUOLO F.	- 218
BANDI G.	- 202	CAPODAGLIO G.	- 206
BELLOMO A.	- 17		- 215
	- 113	CAPONE W.	- 253
	- 116	CARDARELLI E.	- 125
BETTI A.	- 139	CARTONI G.P.	- 127
	- 144		- 137
	- 176	CARUNCHIO V.	- 155
BIADER CEIPIDOR U.	- 250		- 195
BIGHI C.	- 48	CARUSO E.	- 191
	- 52	CASTELLO C.	- 151
	- 139	CAVALLARO A.	- 202
	- 144	CECINATO A.	- 149
	- 176	CELLINI LEGITTIMO P.	- 77
BLO G.	- 139		- 212
	- 144	CESCON P.	- 206
BOMBI G.	- 256	CHIACCHIERINI E.	- 125
BONTEMPELLI G.	- 23	CIAVATTA L.	- 83
	- 27	CINI R.	- 37
BORGESANI G.	- 48		- 212
	- 52	CINQUANTINI A.	- 37
BOTTARI E.	- 88		
	- 109		
BRAGA MARCAZZAN G.M.	- 191		

CIZZA L.	- 79	DI LORETO B.	- 245
COCCIOLI F.	- 127	DI PASQUALE S.	- 119
COLOMBINI M.P.	- 7	DONDI F.	- 139
	- 8		- 144
	- 200		
CORBINI G.	- 200	=====	
CORIGLIANO F.	- 119	FAGIOLI F.	- 176
COSMA B.	- 209	FANELLI N.	- 1
COSTANTINO U.	- 164	FASIELLO M.	- 86
CRESCENTINI G.	- 146	FEBO A.	- 149
CURINI R.	- 195	FERRERO F.	- 153
	- 250		- 167
			- 182
=====		FERRI D.	- 57
DADONE A.	- 131		- 59
	- 158	FERRI T.	- 54
D'AMATO G.	- 151	FESTA C.	- 7
DANIELE P.G.	- 74		- 8
	- 91	FIORANI M.	- 70
	- 100	FORINA M.	- 14
	- 229		- 67
D'ARRIGO C.	- 17	FRACHE R.	- 131
D'ASCENZO G.	- 125		- 158
	- 195		- 206
	- 250		- 209
DE ANGELIS G.	- 195	FULLE SOLDI T.	- 106
DELIGIA S.	- 253	FUOCO R.	- 42
DELLE SITE A.	- 243		- 45
DE MARCO D.	- 17		- 200
	- 113	FUSI A.	- 194
	- 116		
DE ROBERTIS A.	- 17	=====	
	- 113	GHE A.M.	- 20
	- 116		
DESIDERI P.G.	- 161	GIARDINI R.	- 239
DESIMONI E.	- 31	GILLI P.	- 176
	- 34	GORETTI G.	- 218
	- 171	GORNI A.	- 202
	- 174	GOZZELLINO G.	- 153
D'ESTE G.	- 169		

GRASSINI STRAZZA G.	- 155	MARINO G.	- 258
GRASSO M.	- 103	MASCIA C.	- 253
GRIPONE L.	- 79	MASCINI M.	- 239
GRIMALDI M.	- 86		- 264
-----		MAZZI U.	- 64
INVERNIZZI G.	- 202	MAZZOCCHIN G.A.	- 64
-----		MAZZOLDI G.	- 245
JASIONOWSKA R.	- 88	MAZZUCCHELLI C.	- 134
	- 109	MAZZUCOTELLI A.	- 131
-----			- 158
LAGANA' A.	- 218	MEITES L.	- 5
LAMPUGNANI L.	- 3	MENTASTI E.	- 185
	- 5		- 226
	- 9	MESSINA A.	- 155
	- 10	MICCOLI E.	- 206
LA NOCE T.	- 221	MONGINI E.	- 202
LANZA P.	- 57	MORET I.	- 215
	- 59		- 261
LEPRI L.	- 161	MOTTA L.	- 134
LIBERATORI A.	- 221	MUSUMECI S.	- 103
LOCATELLI C.	- 48	-----	
LOGLIO G.	- 212	NAPOLI 'A.	- 111
-----		-----	
MACCA' C.	- 231	OSTACOLI G.	- 74
MAGNO F.	- 23		- 91
	- 27		- 229
MAGRI A.D.	- 125	-----	
MAGRI A.L.	- 125	PAGURA C.	- 20
MANGANI F.	- 146	PALA A.	- 264
MANGIA A.	- 129	PALLESCHI G.	- 264
	- 188	PALMISANO F.	- 31
MARANI A.	- 215		- 34
MARASSI R.	- 61		- 171
MARINO A.	- 195	PANETTI M.	- 182
		PAOLETTI S.	- 268

BAPOFF P.	- 7	SABBATINI L.	- 31
	- 8		- 34
	- 10		- 171
	- 42		- 174
	- 45	SACCHETTO G.A.	- 258
	- 200	SAINI G.	- 223
PEDRIALI L.	- 48	SAMMARTANO S.	- 100
	- 52		- 103
PELIZZETTI E.	- 94	SARZANINI C.	- 203
	- 97	SCARPONI G.	- 206
PERUZZO D.	- 247		- 261
PESARO P.	- 194	SCIAVONI L.	- 12
PESAVENTO FRAU M.	- 106	SEEBER R.	- 37
PETRONIO B.M.	- 218		- 64
PICCARDI G.	- 77	SINIBALDI M.	- 155
PICGININI N.	- 167	SPANO F.	- 253
POLEMIO	- 268		
PORCU M.	- 253	=====	
PORTOLAN A.	- 179	TESEI U.	- 212
POSSANZINI M.	- 149	TESSARI G.	- 9
PRAMAURO E.	- 94	TESTA C.	- 243
	- 97	TOMASSETTI M.	- 250
PULIDORI F.	- 48	TONIOLO A.	- 261
	- 52	TORSI G.	- 174
		=====	
=====		UGO R.	- 194
RACANELLI E.	- 212	=====	
REDAELLI P.	- 191	VALCHER S.	- 20
RIGANO C.	- 100	VANNI A.	- 122
RIOLO BERTOGLIO C.	- 106		- 233
RIZZARELLI E.	- 103		- 236
ROLETTO E.	- 122	VERSINO C.	- 203
	- 233	VICEDOMINI M.	- 40
	- 236	VISCONTI A.	- 42
RONCARI E.	- 64		- 45
ROTUNNO T.	- 9		
	- 10	=====	
RUSSO U.	- 215		

ZAMBONI V.	- 134
ZAMBONIN P.G.	- 31
	- 34
	- 171
	- 174
ZANELLO P.	- 37
ZANIN S.	- 215
	- 261
ZELANO V.	- 122
	- 229
	- 233
	- 236
ZOCOLILLO L.	- 137
	- 218
ZOLESI F.D.	- 264

INDICE DELLE COMUNICAZIONI

- N. FANELLI - Sviluppo del software per il controllo e l'acquisizione dati in esperimenti elettrochimici. pag. 1
- L. LAMPUGNANI - Studio potenziometrico e termometrico della complessazione dei metalli alcalini con acido (trans-1,2cicloesildinitrilo)teracetico. pag. 3
- L. LAMPUGNANI, L. MEITES - Disegno e realizzazione di un apparecchio per microcalorimetria differenziale. pag. 5
- M.P. COLOMBINI, C. FESTA, P. PAPOFF - Dispositivo di controllo delle lunghezze d'onda in uno spettrofotometro "echelle". pag. 7
- M.P. COLOMBINI, C. FESTA, P. PAPOFF - Alimentatore multiplo per lampade EDL con sistema di rivelazione simultanea in fluorescenza o assorbimento atomico discriminata in frequenza. pag. 8
- L. LAMPUGNANI, T. ROTUNNO, G. TESSARI - Miglioramenti strumentali in uno spettrometro utilizzando l'atomizzazione elettrotermica. pag. 9
- L. LAMPUGNANI, P. PAPOFF, T. ROTUNNO - Determinazione delle costanti di equilibrio e dei coefficienti di assorbimento dei complessi ferro(ico)-tiocianato da dati spettrofotometrici mediante "fitting" non lineare su minielaboratore. pag. 10
- L. SCHIAVON - Un linguaggio di programmazione per la realizzazione e la messa a punto di programmi affidabili: il PASCAL. pag. 12

- M. FORINA, C. ARMANINO - Un criterio per individuare la
necessità dei fattori peso nella regressione
lineare. pag. 14
- A. DE ROBERTIS, A. BELLOMO, C. D'ARRIGO, D. DE MARCO -
Sistema per la radiotrasmissione di dati
analitici rilevati automaticamente da tras-
duttori a risposta potenziometrica, con
automazione ripetitiva della misura. pag. 17
- S. VALCHER, C. PAGURA, A.M. GHE - Elaborazione numerica
per titolatore potenziometrico automatico
controllato da microprocessore. pag. 20
- F. MAGNO, G. BONTEMPELLI - La simulazione digitale come
efficace strumento in indagini elettroanalitiche
sui composti di coordinazione dei metal-
li di transizione. pag. 23
- G. BONTEMPELLI, F. MAGNO - Relazioni tra configurazione
geometrica dei complessi di metalli di tran-
sizione e loro comportamento voltammetrico. pag. 27
- E. DESIMONI, F. PALMISANO, L. SABBATINI, P.G. ZAMBONIN -
Idrogeno e combustibili idrogenati in solventi
ionici: processi elettrodiici di base. pag. 31
- F. PALMISANO, E. DESIMONI, L. SABBATINI, P.G. ZAMBONIN -
Eliminazione dell'interferenza stagno-piombo
in voltammetria di stripping anodico. pag. 34
- A. CINQUANTINI, R. CINI, R. SEEBER, P. ZANELLO - Studio
voltammetrico del complesso N,N'-etilenebis
(monotioacetilacetoniiminato) nichel(II) in
acetoniitrile. pag. 37
- M. VICEDOMINI - Applicazioni analitiche della polarogra-
fia ad impulso differenziale. pag. 40

- R. FUOCO, P. PAPOFF, A. VISCONTI - Studio sull'interazione tra cromo e manganese nella loro determinazione a livello di tracce mediante tecniche elettroanalitiche differenziali ad impulsi (D.P.P. e D.P.A.S.V.). pag. 42
- R. FUOCO, P. PAPOFF, A. VISCONTI - Effetto di silicati, ed altri anioni presenti in acque naturali, nella determinazione di Cr(VI) e Cr(III) a livello di ppb mediante tecniche elettroanalitiche differenziali a impulsi (D.P.P. e D.P.A.S.V.). pag. 45
- F. PULIDORI, C. LOCATELLI, G. BORGHESANI, R. PEDRIALI, C. BIGHI - Applicabilità di metodi polarografici alla analisi ed alla determinazione dell'adsorbimento su carbone attivo di N-nitrosoammine alifatiche in relazione a problemi di inquinamento ambientale. pag. 48
- F. PULIDORI, R. PEDRIALI, G. BORGHESANI, C. BIGHI - Elettroadsorbimento di fluoroalcooli su Hg. 1,1,1,3,3,3,esafluoropropan-2-olo. pag. 52
- L. CAMPANELLA, T. FERRI - Elettrodi a membrana liquida per la determinazione di acidi organici. pag. 54
- P. LANZA, P.L. BULDINI, D. FERRI - Determinazione del molibdeno negli acciai mediante polarografia differenziale ad impulsi. pag. 57
- P.L. BULDINI, D. FERRI, P. LANZA - Determinazione polarografica di arsenico in acido fosforico per uso elettronico. pag. 59
- D. CALASANZIO, R. MARASSI - Applicazioni elettroanalitiche del carbone vetroso reticolare (RVC). pag. 61
- G.A. MAZZOCCHIN, R. SEEBER, U. MAZZI, E. RONCARI - Studio voltammetrico di composti fosfinocarbonilici del Renio(I). Isomerizzazione fac-mer. pag. 64

- M. FORINA, C. ARMANINO, C. CALCAGNO - Determinazione
amperometrica del cloramfenicolo. pag. 67
- M. ANDREUZZI-SEDEA, M. FIORANI - Comportamento elet-
trochimico di solfuro e polisolfuro in
tiocianati alcalini fusi. pag. 70
- P. AMICO, P.G. DANIELE, G. OSTACOLI - Polarografia dei
complessi formati dallo ione Ni(II) con
glicina, N-metilglicina, N,N-dimetilgli-
cina, l-prolina in soluzione acquosa. pag. 74
- G. PICCARDI, P. CELLINI-LEGITTIMO - Responso dell'elet-
trodo chemioselettivo a solfuro nelle tito-
lazioni argentometriche. pag. 77
- L. CIZZA, L. GRIFONE - Misura di conducibilità elet-
trolitiche molto basse con riferimento a
temperature prefissate. pag. 79
- L. CIAVATTA - Effetto del mezzo ionico sulle costanti
di equilibrio. Una stima con la teoria del-
l'interazione specifica. pag. 83
- M. FASIELLO, M. GRIMALDI - Complessi polinucleari tra
ioni Hg(II) e ioduro in $3M(H)ClO_4$. pag. 86
- E. BOTTARI, R. JASIONOWSKA - Formazione di complessi tra
zinco(II) ed amminoacidi. pag. 88
- P.G. DANIELE, P. AMICO, G. OSTACOLI - Complessi ternari
formati dallo ione Cd(II) e acido citrico
con leganti azotati. pag. 91
- E. PRAMAURO, E. PELIZZETTI - Effetto di sistemi micellari
sulla costante di dissociazione di acidi
organici. pag. 94

- E. PELIZZETTI, E. PRAMAURO - Reazioni redox di N-alchilfenotiazine e loro impiego come indicatori redox. pag. 97
- P.G. DANIELE, C. RIGANO, S. SAMMARTANO - Studio potenziometrico del sistema $H^+ - K^+$ - citrato a $37^\circ C$ e $0.03 < I \leq 1.0$, in soluzione acquosa. pag. 100
- M. GRASSO, S. MUSUMECI, E. RIZZARELLI, S. SAMMARTANO - Formazione e stabilità di complessi misti del Cu^{2+} e istamina con alcuni leganti bicarbossilici. pag. 103
- T. FULLE-SOLDI, M. PESAVENTO-FRAU, C. RIOLO-BERTOGLIO - Studio spettrofotometrico degli equilibri in fase acquosa tra $Al(III)$ e $In(III)$ e vari coloranti azoderivati solfonati. pag. 106
- E. BOTTARI, R. JASIONOWSKA - Equilibri $Ca(II)$ -amminoacetato in "self medium". pag. 109
- A. NAPOLI - Studio spettrofotometrico dei complessi tra lo ione bismuto(III) e gli acidi iminodiacetico, ossidiacetico e tiodiacetico. pag. 111
- D. DE MARCO, A. BELLOMO, A. DE ROBERTIS - Formazione e proprietà termodinamiche dei complessi misti di $Cd(II)$ e con NO_2^- e tiourea come leganti. pag. 113
- A. DE ROBERTIS, D. DE MARCO, A. BELLOMO - Interazioni fra esaciano cobaltati di $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ e ioni alcalini. pag. 116
- F. CORIGLIANO, S. DI PASQUALE - Cinetica ed equilibri di decomposizione per diluizione dei decavanadati. pag. 119

- E. ROLETTO, A. VANNI, V. ZELANO - Equilibri acido-base
dell'acido malonico e di alchil derivati
dell'acido malonico in N,N'-dimetilformamide. pag. 122
- F. BALESTRIERI, E. CARDARELLI, E. CHIACCHIERINI, G. J'ASCENZO
A.D. MAGRI, A.L. MAGRI - Caratterizzazione analitica
di complessi allo stato solido di ioni
bivalenti di metalli di transizione con
gli acidi mono e 2,3pirazincarbossilici. pag. 125
- G.P. CARTONI, F. COCCIOLI - Applicazioni della cromatografia
liquida ad alta risoluzione all'analisi degli
estrogeni. pag. 127
- A. MANGIA - Cromatografia liquida ad alta pressione di
complessi metallici. Separazione di anioni
inorganici come complessi di nichelio con
un legante macrociclico. pag. 129
- A. MAZZUCOTELLI, R. FRACHE, A. DADONE, F. BAFFI -
Separazione di ioni di metalli rari mediante
cromatografia liquida ad alta efficienza. pag. 131
- L. MOTTA, O. MAZZUCHELLI, V. ZAMBONI - La cromatografia
liquida ad alta efficienza (HPLC) applicata
alla sintesi di intermedi petrolchimici (aci-
do tere ftalico, fenolo). pag. 134
- L. ZOCCOLILLO, G.P. CARTONI - Analisi gascromatografica
di barbiturici liberi. Separazione di misce-
le complesse. pag. 137
- F. DONDI, A. BETTI, G. BLO, C. BIGHI - Rappresentazione
di picchi di eluizione cromatografica. Con-
fronto tra la serie di Gram Charlier e la
serie di Edgeworth. pag. 139
- A. BETTI, F. DONDI, G. BLO, C. BIGHI - Caratterizzazione
di carboni attivi mediante cromatografia
gas-solido. pag. 144

- F. BRUNER, G. CRESCENTINI, F. MANGANI - Nuovi metodi di analisi e preanalisi per composti alogenati di interesse ecologico. pag. 146
- D. BROCCO, A. CECINATO, A. FEBO, M. POSSANZINI - Determinazione delle dibenzo-p-diossine nelle emissioni di inceneritori urbani mediante gas-cromatografia. pag. 149
- G. CASTELLO, G. D'AMATO - Confronto delle proprietà gas-cromatografiche dei vari tipi di porapak. pag. 151
- G. GOZZELINO, F. FERRERO - La metanazione come reazione analitica in gas-cromatografia nel dosamento della formaldeide in tracce. pag. 153
- G. GRASSINI-STRAZZA, M. SINIBALDI, V. CARUNCHIO, A. MESSINA - Determinazione dei prodotti delle reazioni termiche allo stato solido tra alcuni complessi azotati del Co(III) e cloruro di ammonio. pag. 155
- A. DADONE, F. BAFFI, R. FRACHE, A. MAZZUCOTELLI - Eluenti a base di acidi organici nella separazione per scambio ionico di ioni inorganici. pag. 158
- L. LEPRI, P.G. DESIDERI - Impiego di strati sottili di fosfomolibdato di ammonio nello studio di composti organici. pag. 161
- U. COSTANTINO - Assorbimento di ammine aromatiche ed amminoacidi tra gli strati del fosfato di zirconio cristallino di tipo α . pag. 164
- F. FERRERO, N. PICCININI - Scambiatori selettivi di ioni da alginato reticolato. pag. 167
- G. D'ESTE - Spettroscopia di emissione atomica con sorgente I.C.P.. pag. 169

- L. SABBATINI, E. DESIMONI, F. PALMISANO, P.G. ZAMBONIN -
Applicazione della spettroscopia di foto-
elettroni (XPS) a problematiche in chimica
analitica. pag. 171
- G. TORSI, E. DESIMONI, L.SABBATINI, P.G. ZAMBONIN -
Metodi di accumulo "in situ" come mezzo di
potenziamento delle prestazioni analitiche
della spettrometria di assorbimento atomico
elettrotermica. pag. 174
- F. FAGIOLI, A. BETTI, C. BIGHI - Determinazione dell'al-
P. GILLI - luminio nel siero mediante spettroscopia di
assorbimento atomico senza fiamma. pag. 176
- A. PORTOLAN - L' uso delle derivate di ordine superiore
in spettrofotometria ultravioletto visibile:
vantaggi analitici e limitazioni nelle scelte
dei parametri operativi. pag. 179
- M. PANETTI, A. CANGELOSI, F. FERRERO - Determinazione
del fenolo libero nelle soluzioni acquose
dei prodotti di condensazione fenolo-for-
maldeide con spettrofotometria IR. pag. 182
- E. MENTASTI, E. CAMPI - Determinazione torbidimetrica di
ioni solfato, solfito e solfuro e di loro
miscela. pag. 185
- A. MANGIA - Determinazione dell'asbesto mediante diffrazio-
ne di raggi X. pag. 188
- E. CARUSO, G.M. BRAGA-MARCAZZAN, P. REDAELLI - La fluore-
scenza X indotta da protoni (PIXE) per ana-
lisi automatizzate di campioni ambientali. pag. 191
- R. UGO, R. PESARO, A. FUSI - Studio termogravimetrico e
infrarosso della decomposizione termica di
Clusters metallo carbonili. pag. 194

- G. D'ASCENZO, A. MARINO, R. CURINI, G. DE ANGELIS,
V. CARUNCHIO - La calorimetria differenziale di scor-
rimento (DSC) come mezzo per ottenere dati
quantitativi nella TLC. pag. 195
- M.P. COLOMBINI, G. CORBINI, R. FUOCO, P. PAPOFF -
Determinazione di tetraalchilpiombo accanto
ai suoi prodotti di demolizione ed a piombo
ione in campioni acquosi a livello di ppb² pag. 200
- A. CAVALLARO, G. BANDI, A. GORNI, G. INVERNIZZI, E. MONGINI -
Valutazione di microinquinanti organici con
particolare riferimento ai PCDD e PCDF emessi
dai forni di incenerimento di rifiuti solidi
urbani. pag. 202
- C. VERSINO, C. SARZANINI - Interazione tra fango biologico
e ioni metallici. pag. 203
- G. SCARPONI, E. MICCOLI, R. FRACHE, G. CAPODAGLIO, P. CESCO -
Studio della contaminazione dei campioni
nell'analisi simultanea di Cd, Pb, Cu in
acqua di mare mediante voltammetria di ridis-
soluzione anodica. pag. 206
- B. COSMA, R. FRACHE - Determinazione di metalli pesanti
nei sedimenti marini mediante estrazioni
selettive. pag. 209
- G. LOGLIO, U. TESEI, P. CELLINI-LEGITTIMO, E. RACANELLI,
R. CINI - Il metodo di estrazione a bolla come comple-
mento nell'analisi delle acque. pag. 212
- U. RUSSO, S. ZANIN, A. MARANI, G. CAPODAGLIO, I. MORET -
Studio delle emissioni e dell'abbattimento
dei composti fluorurati derivanti da industrie
vetrarie. pag. 215

- F. CANNAVACCIUOLO, G. GORETTI, A. LAGANA', B.M. PETRONIO,
L. ZOCCOLILLO - Caratterizzazione e valutazione di un
materiale assorbente quale mezzo per il recupero di sostanze organiche da acque. pag. 218
- T. LA NOCE, A. LIBERATORI - Valutazione della variabilità
connessa al campionamento di idrocarburi in
acque fluviali. pag. 221
- E. CAMPI, G. SAINI - Effetto dei tensioattivi anionici
sulla risposta di elettrodi a ione nitrato. pag. 223
- E. MENTASTI, C. BAIOCCHI - Determinazione cinetica di miscele di alcoli per ossidazione con Ag(II). pag. 226
- P. AMICO, P.G. DANIELE, G. OSTACOLI, V. ZELANO - Impiego
di elettrodi iono-selettivi per misure di
concentrazioni ioniche in acque naturali.
Misura della concentrazione degli ioni Ca^{2+} ,
 Mg^{2+} e Na^+ . pag. 229
- C. MACCA', M. ABUKAR - Analisi con elettrodi iono-selettivi in presenza di ioni interferenti. Il calcio in presenza del magnesio. pag. 231
- A. VANNI, E. ROLETTO, V. ZELANO - Influenza e ruolo dei metalli sulla attività enzimatica nell'analisi di tracce. pag. 233
- V. ZELANO, A. VANNI, E. ROLETTO - Determinazione dei fosfati inorganici con il sistema enzimatico apirasi. pag. 236
- M. MASCINI, R. GIARDINI - Analisi di proteine nel siero del sangue con elettrodi a gas ed enzimi immobilizzati. pag. 239
- C. TESTA, A. DELLE SITE - Tecniche radioanalitiche per la determinazione di elementi transuranici in campioni biologici ed ambientali. pag. 243

- B. DI LORETO, G. MAZZOLDI - Standard per volumetria: metodi di controllo. pag. 245
- V. PERUZZO - Applicazioni analitiche della reazione di "allilstannazione". pag. 247
- U. BIADER-CEIPIDOR, R. CURINI, G. D' ASCENZO, M. TOMMASETTI - A. ALESSANDRINI - Standardizzazione dei metodi di dosaggio di componenti dei fluidi biliari e calcolo dell' indice litogenico. pag. 250
- C. MASCIA, W. CAPONE, M. PORCU, F. SPANO, S. DELIGIA - Dosaggio del fluoro in vegetali influenzati da inquinanti gassosi. pag. 253
- G.G. BOMBI - Metodo per la determinazione dei solfuri in acque fortemente inquinate. pag. 256
- G.A. SACCHETTO, G. MARINO, M.A. AHMED - Analisi delle acque: "azoto albuminoideo", un test di significato ambiguo. pag. 258
- G. CAMAIANI, A. TONIOLO, I. MORET, G. SCARPONI, S. ZANIN - Tipicizzazione di alcuni vini veneti D.O.C. mediante parametri chimico-analitici. Applicazione dell'analisi discriminante. pag. 261
- M. MASCINI, F.D. ZOLESI, G. PALLESCHI, A. PALA - Determinazione di ormoni con elettrodi selettivi. Applicazione alla gonadotropina corionica. pag. 264
- M. POLEMIO, S. PAOLETTI, S. BUFO - Forza ionica di soluzioni naturali da misure di conducibilità e osmolarità. pag. 268

SVILUPPO DEL SOFTWARE PER IL CONTROLLO E L'ACQUISIZIONE DATI IN ESPERIMENTI ELETTROCHIMICI

Nicolangelo Fanelli, Centro di Studio sulla Chimica Analitica Stru-
mentale, Istituto di Chimica Analitica, Università di Pisa.

La gestione di un sistema di acquisizione dati basato su un minicom-
puter interfacciato a strumentazione richiede in generale una serie
di scelte che guidino lo sviluppo del software sia per il controllo
della strumentazione sia per l'elaborazione on-line e off-line dei
dati raccolti in memoria.

Un primo criterio da seguire, particolarmente utile in ambienti
di ricerca dove la flessibilità del software è messa a dura prova,
è che, non potendosi definire a priori tutte le caratteristiche con-
siderate ottimali per la risoluzione del particolare problema, il
software sia, oltre che affidabile, il più possibile modificabile
con facilità.

Altre scelte, più orientate alla particolare applicazione, sono
quelle relative a:

- il linguaggio di programmazione più idoneo alle funzioni da svol-
gere;
- l'elaborazione on-line dei dati, quale compromesso fra precisio-
ne e rapidità di esecuzione;
- gli algoritmi per l'analisi off-line dei dati stessi.

Per l'applicazione in oggetto i programmi di acquisizione ed ela-
borazione on-line dei dati sono stati scritti in linguaggio "Assem-
bler". L'esigenza infatti di avere sulla strumentazione elettrochi-
mica un controllo molto preciso dei tempi di campionamento, una ve-
locità di acquisizione la più elevata possibile ed una sequenzialità
variabile in tempo reale delle " routine di servizio" in uso nelle
varie fasi del ciclo di comando e di acquisizione dell'esperienza,

impongono necessariamente la scelta di un linguaggio di programmazione a basso livello, come l'Assembler, in grado di gestire in "modo puntuale" l'input-output del calcolatore.

Per i programmi di elaborazione off-line dei dati, il linguaggio "Fortran" è sembrato essere una scelta necessaria per ottenere insieme una facile traduzione a programma degli algoritmi di analisi numerica utilizzati e una loro veloce esecuzione, anche se un linguaggio interpretativo come il "Basic", pur notevolmente più lento del Fortran, avrebbe forse consentito, con la sua facile modificabilità in tempo reale, un maggiore adattamento del programma, in termini di occupazione di memoria e facilità di progetto, ai vari tipi possibili di elaborazione di volta in volta richiesti dallo sperimentatore.

Ricerca finanziata dal Progetto Finalizzato:

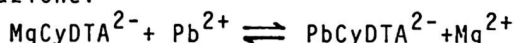
" Promozione della qualità dell'ambiente".

STUDIO POTENZIOMETRICO E TERMOMETRICO DELLA COMPLESSAZIONE DEI METALLI ALCALINI CON ACIDO (TRANS-1,2-CICLOESILDINITRILLO)TETRAACETICO

Leonardo Lampugnani

Centro di Studio sulla Chimica Analitica Strumentale
Istituto Chimica Analitica, Università di Pisa

Nel corso di uno studio inteso ad elucidare il meccanismo della reazione:



mediante la tecnica della termometria differenziale, è risultato necessario disporre di valori accurati per le costanti di equilibrio e per le entalpie molari dei processi di protonazione per il legante H_4CyDTA .

Purtroppo un attento esame dei dati presenti in letteratura ha portato alla conclusione che essi non erano attendibili in quanto probabilmente affetti da errori dovuti alla formazione di complessi fra il legante ed i cationi dei metalli alcalini usati come elettroliti di fondo.

Per confermare e quantizzare tale ipotesi sono state effettuate due serie di titolazione del legante con lo ione H^+ in presenza di varie concentrazioni di Li^+ , Na^+ , K^+ e mantenendo la forza ionica costante mediante l'uso di $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$. In una serie le titolazioni sono state seguite potenziometricamente con un elettrodo a vetro, mentre nella seconda le stesse titolazioni sono state seguite termometricamente.

Da entrambe tali serie di misure la formazione dei complessi ipotizzati è risultata evidente.

Il trattamento numerico dei dati così ottenuti dalle cur

ve potenziometriche e termometriche mediante un programma di "curve-fitting" parametrico non lineare, ha permesso la determinazione quantitativa, quindi, delle costanti di equilibrio di protonazione, delle costanti di equilibrio di formazione dei complessi con gli ioni Li^+ , Na^+ e K^+ , delle entalpie molari di protonazione ed, infine, delle entalpie molari di complessazione per gli stessi metalli alcalini.

DISEGNO E REALIZZAZIONE DI UN APPARECCHIO PER MICROCALORIMETRIA DIFFERENZIALE

Leonardo Lampugnani e Louis Meites^(°)

Centro di Studio sulla Chimica Analitica Strumentale
Istituto Chimica Analitica - Università di Pisa

Come è ben noto, i metodi termochimici di analisi, pur essendo in linea di principio di applicabilità quasi universale, soffrono di alcuni inconvenienti che limitano il loro uso generalizzato.

Tali limitazioni possono essere ricondotte a due tipi principali:

1) minore grado di precisione trattandosi di una tecnica lineare e non logaritmica come quelle potenziometriche per esempio;

2) minore sensibilità rispetto ad altre tecniche come quelle amperometriche o spettrofotometriche essendo prona all'effetto di interferenze da parte di fattori come calori di diluizione, calori di mescolamento ecc. Nel tentativo di eliminare o per lo meno ridurre la portata di tali limitazioni, si è pensato di disegnare un sistema calorimetrico differenziale nel quale oltre a realizzare una compensazione quasi completa degli effetti termici collaterali alla reazione da studiare, si disponesse di una elevata sensibilità.

Ciò è stato realizzato ricorrendo all'uso, come trasduttore termico, di una coppia di termistori connessi in opposizione in un ponte di Wheatstone compensato il cui sbilanciamento viene opportunamente amplificato e moni-

(°) Department of Chemistry

Clarkson College of Technology

Potsdam, N.Y. 13676

torato.

Facendo uso per il bagno esterno di un controllo di temperatura del tipo proporzionale a "feed-back" in grado di garantire una costanza della temperatura a meno di $\pm 0.3 \text{ m}^\circ\text{C}$, di un attento disegno delle varie parti meccaniche e di tecniche di acquisizione automatica di dati è stato possibile portare la deviazione standard sulla temperatura, durante esperienze di calibrazione elettrica, a $\approx 0.6 \mu^\circ\text{C}$ corrispondente ad una quantità di calore in giuoco pari a $\approx 30 \mu\text{cal}$.

Nel caso di reazioni chimiche in cui, quindi, erano in giuoco anche calori di diluizione, calori di mescolamento ecc., tali valori salivano a $\approx 10 \mu^\circ\text{C}$ e $\approx 500 \mu\text{cal}$.

DISPOSITIVO DI CONTROLLO DELLE LUNGHEZZE D'ONDA IN UNO
SPETTROFOTOMETRO ECHELLE

M.P.Colombini, C.Festa*, P.Papoff

Centro di Chimica Analitica Strumentale del C.N.R. -
Istituto di Chimica-Fisica dell'Università di Pisa.

L'impiego di sorgenti continue ad alta intensità in spettrometria atomica di assorbimento (AAS) o di plasma in spettrometria di emissione (AES), richiede l'uso di spettrometri ad alta risoluzione. Da qui l'importanza di poter selezionare in maniera rigorosa e rapida le lunghezze d'onda desiderate senza dover ricorrere ogni volta a sorgenti monocromatiche di riferimento.

Per la soluzione di questo problema due difficoltà fondamentali debbono essere risolte per quanto riguarda i rotismi del sistema ottico:

- la ripetibilità meccanica molto spinta di una determinata posizione, assunta come riferimento per tutto il campo di lunghezze d'onda;
- la riproducibilità degli spostamenti meccanici, relativi alle variazioni di lunghezza d'onda, quantificabili mediante opportuni misuratori di traslazione.

Vengono descritti nei dettagli gli accorgimenti adottati per ottenere discriminazioni di 0.01 \AA con una ripetibilità nel tempo -in condizioni di temperatura ambiente- di $\pm 0.03 \text{ \AA}$.

Ulteriori piccoli miglioramenti e l'inserimento di un sistema a microprocessori permetterà la selezione automatica degli ordini spettrali e delle lunghezze d'onda accanto alla misura delle relative energie radianti emesse o assorbite dal sistema in esame.

(Ricerca eseguita con il contributo del P.F. "Promozione della Qualità dell'Ambiente".)

ALIMENTATORE MULTIPLO PER LAMPADE EDL CON SISTEMA DI RIVELAZIONE SIMULTANEA IN FLUORESCENZA O ASSORBIMENTO ATOMICO DISCRIMINATA IN FREQUENZA

M.P.Colombini, C.Festa^{*}, P.Papoff

Centro di Chimica Analitica Strumentale del C.N.R. -
Istituto di Chimica-Fisica dell'Università di Pisa.

La possibilità di formare facilmente corrispondenti composti volatili, ha esteso in questi ultimi anni l'applicazione della cromatografia alla determinazione di metalli in tracce, accanto a quella ormai consolidata relativa alla determinazione di metallorganici. Usando rivelatori non specifici, la individuazione del tipo di metallo è basata unicamente sui i tempi di ritenzione assegnati a ciascun composto per via sperimentale. Nel caso di composti non noti dal punto di vista del comportamento cromatografico o nel caso di tempi di ritenzione coincidenti, si ha una perdita di informazione abbastanza significativa.

Da ciò il vantaggio di usare, all'uscita della colonna, un rivelatore multielementare di tipo ottico che fornisca indicazioni specifiche su un numero n di elementi, uscenti sequenzialmente o contemporaneamente dalla colonna stessa, con caratteristiche di largo range dinamico, alta sensibilità e basso limite rivelabile.

Il dispositivo costruito presso il Centro, provvede a modulare i diversi alimentatori delle lampade in radiofrequenza (27 MHz), con frequenze di modulazione - una per ogni alimentatore - raggruppate intorno ad 8000 Hz.

Su tali frequenze è possibile modulare in ampiezza al 100% con ciclo di lavoro (duty-cycle) del 50%. Le varie frequenze di modulazione sono ottenute, per divisione, da un'unica frequenza pilota, conservando per tal modo nel tempo la stessa differenza di frequenza tra le diverse lampade.

Il rivelatore a lock-in a n canali, ciascuno agganciato alla frequenza di modulazione della lampada corrispondente, permette di ottenere segnali molto stabili e distinti anche nel caso di misure in sistemi non dispersivi, in assenza cioè di monocromatori ed utilizzando un unico fotomoltiplicatore per gli n segnali miscelati tra loro. (Ricerca eseguita con il contributo del P.F. "Promozione della Qualità dell'Ambiente".)

Leonardo Lampugnani, Taddeo Rotunno e Gino Tessari.
Istituto Chimica Analitica - Università di Bari.

Miglioramenti Strumentali in uno Spettrometro Utilizzante l'Atomizzazione Elettrotermica.

Sono state studiate le caratteristiche di rumore di uno spettrometro atomico, assemblato in laboratorio, che viene normalmente usato, congiuntamente alla tecnica di atomizzazione elettrotermica, per scopi analitici e per studi di processi fondamentali che avvengono all'interfase solido/gas.

L'effetto sul rumore della sostituzione della sorgente ottica commerciale con una assemblata in laboratorio e' stato pure investigato.

Sono stati studiati i benefici apportati da un secondo raggio sul rapporto S/N. I risultati di diverse configurazioni del secondo raggio sono discussi in termini di costo-benefizio.

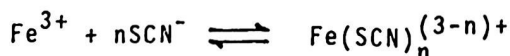
DETERMINAZIONE DELLE COSTANTI DI EQUILIBRIO E DEI COEFFICIENTI DI ASSORBIMENTO DEI COMPLESSI FERRO(ICO)-TIOCIANATO DA DATI SPETTROFOTOMETRICI MEDIANTE "FITTING" NON LINEARE SU MINIELABORATORE

Leonardo Lampugnani, Paolo Papoff e Taddeo Rotunno
 Centro di Studio sulla Chimica Analitica Strumentale
 Istituto Chimica Analitica, Università di Pisa

I dati spettrofotometrici sono poco usati per la caratterizzazione di equilibri di complessazione a più stadi nei quali più di una specie sia capace di assorbimento in quanto si impone la necessità di valutare, oltre le "n" costanti di equilibrio, anche i "p" coefficienti di assorbimento molare se p sono le specie capaci di assorbimento. Ciò, naturalmente, aumenta la complessità del trattamento dei dati, aumenta i dubbi circa la significatività dei valori dei parametri così ottenuti e, di conseguenza, può rendere ambigua la linea di demarcazione per la scelta del modello che meglio descrive il fenomeno studiato.

Sarebbe quindi interessante se si fosse in grado di poter fissare dei criteri, quanto più oggettivi possibile, in grado di porre dei limiti precisi in base ai quali accettare o rigettare le varie ipotesi associate ai diversi modelli.

In questo studio si è appunto tentato di dare una risposta a tali quesiti circa la potenzialità del metodo spettrofotometrico prendendo in esame gli equilibri:



Si è pertanto eseguita una serie di misure spettrofoto-

metriche su un totale di 109 soluzioni in cui le concentrazioni di Fe^{3+} ed SCN^- venivano fatte variare nei seguenti campi:

$$6.08 \times 10^{-5} \text{M} \leq C_{\text{Fe}}^T \leq 7.37 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$9.85 \times 10^{-5} \text{M} \leq C_{\text{SCN}}^T \leq 3.04 \times 10^{-1} \text{M}$$

Tutte le soluzioni contenevano HClO_4 0.5M e la loro forza ionica era portata ad uno con l'aggiunta di NaClO_4 . Di ciascuna di tali soluzioni era registrato lo spettro in modo da poterne leggere la assorbanza a dieci lunghezze d'onda comprese tra 420 m μ e 510 m μ .

Con il set di dati ottenuti ed usando un programma di "fitting" parametrico non lineare in grado di funzionare su un minicalcolatore con 32K di memoria, sono state verificate varie ipotesi per le reazioni di complessazione possibili. La variabile minimizzata in tutti i casi era la seguente somma degli errori relativi:

$$\sum_i \left[\frac{A_i^{\text{calc}} - A_i^{\text{exp}}}{\sqrt{A_i^{\text{calc}} \times A_i^{\text{exp}}}} \right]^2$$

In base a tali calcoli, e soprattutto utilizzando anche il grado di precisione di ogni singola misura, si sono potuti definire alcuni criteri di base che permettono di valutare il massimo di informazione utile estraibile dai dati a disposizione. Ciò in particolare, per il caso esaminato, corrispondeva ad escludere, nel campo di concentrazioni scelto, alcune delle ipotesi di lavoro formulate.

UN LINGUAGGIO DI PROGRAMMAZIONE PER LA REALIZZAZIONE E
MESSA A PUNTO DI PROGRAMMI AFFIDABILI : IL PASCAL.

Luciano Schiavoni, Centro di Studio sulla Chimica
Analitica Strumentale, Istituto di Chimica Analitica
Università di PISA.

Il problema dell'affidabilità del software è andato via via acquistando un peso sempre maggiore. Una risposta a questo tipo di problema è venuta dall'introduzione della programmazione strutturata che, imponendo una serie di regole restrittive dell'organizzazione dei programmi e l'uso di particolari sequenze logiche nello sviluppo degli stessi, consente con maggiore facilità la verifica di correttezza dei programmi ("debugging") demandandone anzi una parte agli stessi compilatori.

Tra i linguaggi di programmazione rivolti alla programmazione strutturata (e che in quanto tali si differenziano da linguaggi ormai "maturi" quali il FORTRAN) si sta rapidamente affermando, anche per la semplicità di progetto e l'ottima documentazione, il PASCAL sequenziale, realizzato da N. Wirth nel 1971.

Particolarmente critico diviene il problema dell'affidabilità nel caso della gestione di processi concorrenti, cioè di quei processi di elaborazione che richiedono accesso contemporaneo alle risorse del sistema (un "buffer" di memoria centrale, un "file" su disco, un qualsiasi periferico, ecc...). In questo caso, che riguarda sostanzialmente il software di sistema e, in primo luogo, i Sistemi Operativi, il controllo del corretto accesso alla risorsa e delle priorità tra i processi concorrenti

richiede al programmatore una difficile opera di "debugging".

Il PASCAL concorrente si pone come primo esplicito tentativo di linguaggio di programmazione rivolto alla realizzazione di Sistemi Operativi. Estendendo la metodologia a fondamento della programmazione strutturata, esso si basa sulla definizione rigorosa dei vari processi che intervengono nell'elaborazione e delle relazioni che tra questi sono possibili. In particolare nel PASCAL concorrente i processi di vera e propria elaborazione ("processes") vengono nettamente distinti da quelli di gestione delle risorse ("monitors") e possono comunicare tra loro solo tramite ben definite procedure, la cui correttezza è controllabile già al livello di compilazione. Per la chiarezza e la semplicità di progetto che lo contraddistinguono il PASCAL concorrente è un ottimo strumento per la realizzazione di Sistemi Operativi affidabili. In particolare se ne rende interessante l'utilizzazione per quei sistemi basati su mini o microcomputer, tipici dei centri di ricerca, dove per la presenza di particolare strumentazione, da comandare o da cui ricevere dati, sarebbe richiesto l'uso di un Sistema Operativo "ad hoc", mentre (per la gestione del particolare strumento) si è costretti a ricorrere a programmi in ASSEMBLER progettati al di fuori di qualsiasi criterio generale (e perciò scarsamente affidabili) e difficilmente inseribili in processi di elaborazione in linguaggio evoluto. Scopo della relazione è quello di illustrare queste caratteristiche del PASCAL, evidenziandone gli aspetti che ne rendono segnatamente interessante l'impiego nella gestione di strumentazione.

Ricerca finanziata dal Progetto Finalizzato
"PROMOZIONE DELLA QUALITA' DELL'AMBIENTE".

UN CRITERIO PER INDIVIDUARE LA NECESSITÀ DEI FATTORI PESO NELLA REGRESSIONE LINEARE.

M. Forina, C. Armanino

Istituto di Scienze Farmaceutiche, Università di Genova.

Le rette di regressione utilizzate per tracciare curve di taratura, o nel metodo delle aggiunte standard, possono richiedere l'utilizzazione di opportuni fattori peso.

La necessità dei fattori peso dovrebbe essere accertata preliminarmente con la procedura seguente. Si effettuano M_1 determinazioni all'estremo inferiore e M_N all'estremo superiore dell'intervallo in cui la retta di taratura deve essere tracciata. Si ottengono stime della varianza, s_1^2 e s_N^2 . I fattori peso sono necessari se il test F sul rapporto s_1^2/s_N^2 è negativo. La scelta dei fattori peso deve essere tale che il test F sul rapporto $w_1 s_1^2 / w_N s_N^2$ dia risultato positivo.

Questa procedura è generalmente ignorata, e curve di taratura vengono tracciate per regressione lineare non pesata (LR) anche in situazioni in cui è necessario utilizzare la regressione pesata (WLR).

E' qui descritto un criterio (e si forniscono le tabelle per la sua utilizzazione) che permette di individuare i casi in cui è stata utilizzata la LR essendo necessaria la WLR, o almeno quelli in cui l'omissione dei fattori peso ha prodotto un non tollerabile errore sull'intercetta e, particolarmente, sulla pendenza. Il criterio non richiede la ripetizione delle determinazioni richiesta dalla procedura rigorosa basata sul test F.

Sono analizzati gli scarti $s_1, s_2, \dots, s_i, \dots, s_N$ dei punti sperimentali della retta di regressione.

Si indica con $N1$ l'indice i per il quale risulta

$$\text{segno}(s_1) = \text{segno}(s_2) = \dots = \text{segno}(s_i) \neq \text{segno}(s_{i+1})$$

e con $N2$ ($\leq N1$) l'indice j per il quale risulta

$$\text{mod}(s_1) > \text{mod}(s_2) > \dots \text{mod}(s_j) \leq \text{mod}(s_{j+1})$$

Con la coppia $(N1, N2)$ si entra in opportune tabelle, ciascuna caratterizzata dal numero dei punti equispazia

ti N utilizzati per la regressione e dall'ordine di grandezza R dell'intervallo coperto dalla variabile indipendente ($R = \log \frac{X_N}{X_1}$).

Le tabelle sono state ottenute determinando la frequenza degli eventi (N_1, N_2) nel caso in cui la regressione lineare sia corretta (f_c) e nel caso in cui sia stata applicata incorrettamente (f_u) (in figura 1 è mostrato l'istogramma tridimensionale di f_c, N_1, N_2 per $N = 20$ e $R = 1.5$). Il rapporto $f_c / (f_c + f_u)$ stabilisce la probabilità p_c che l'evento N_1, N_2 corrisponda a una corretta utilizzazione della regressione lineare.

Se la coppia (N_1, N_2) corrisponde a una probabilità $p_c > 0.5$ l'uso della LR è probabilmente corretto; se $0.2 < p_c < 0.5$ è probabile (e se $p_c < 0.2$ molto probabile) la necessità dei fattori peso.

Vi è il 41 % di probabilità (p_e) che il criterio indichi che la LR è corretta anche nel caso in cui gli errori casuali sono proporzionali; una analisi della distribuzione dei valori osservati della pendenza e della intercetta permette peraltro di concludere che in questi casi vi è una molto elevata probabilità che l'errore, introdotto dall'utilizzazione della LR, sia tollerabile.

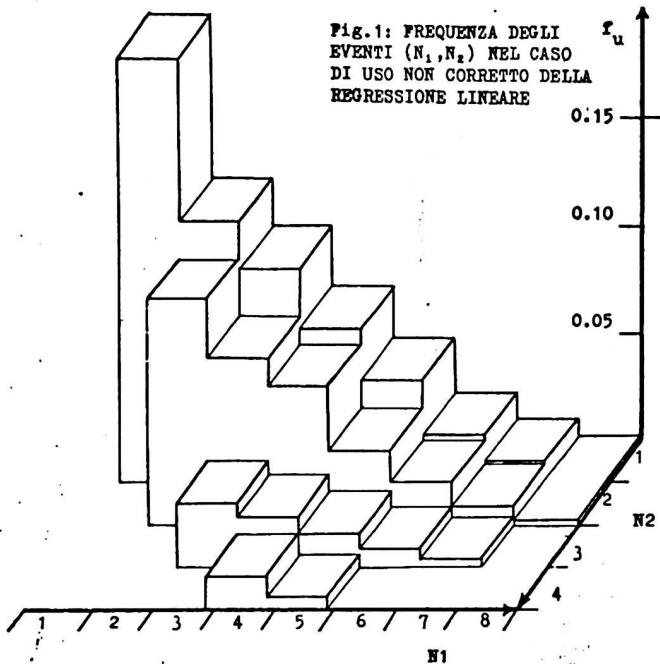


Fig.2: TABELLA DELLA PROBABILITÀ p_c CHE AD UN EVENTO (N_1, N_2) CORRISPONDA UN USO CORRETTO DELLA REGRESSIONE LINEARE.

N_1	1	2	3	4	5	6	7	8	
	0.75	0.55	0.35	0.25	0.10	0.05	<0.05	<0.05	1
		0.55	0.35	0.15	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	2
			0.30	0.15	0.10	<0.05	<0.05	<0.05	3
				0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	4
						<0.05			N_2
	0.41	0.22		0.31					f_u

SISTEMA PER LA RADIOTRASMISSIONE DI DATI ANALITICI
RILEVATI AUTOMATICAMENTE DA TRASDUTTORI A RISPOSTA
POTENZIOMETRICA, CON AUTOMAZIONE RIPETITIVA
DELLA MISURA.

A. De Robertis, A. Bellomo, C. D'Arrigo e D. De Marco
Istituto di Chimica Analitica - Università di Messina

Le moderne tecnologie applicate prevedono applica-
zioni di misure automatiche continue e telemisure. An-
che nei rilevamenti analitici dei processi industriali
o dei controlli ecologici risulta spesso essenziale se-
guire in tempi reali, nei laboratori o nei centri di
raccolta dati, le misure effettuate sul luogo ove av-
viene il processo da controllare. Lo sviluppo tecnolo-
gico offre oggi la possibilità di un largo uso di sen-
sori a risposta potenziometrica, capaci di rendere sot-
to forma elettro-analogica parametri chimico-fisici.

E' stato nostro interesse, nell'ambito di un più
vasto programma tecnologico finalizzato, progettare e
realizzare un apparato in grado di riportare a distan-
za, mediante radiotrasmissione, il segnale ottenuto da
trasduttori analitici. Il sistema è automatico e forn-
isce contemporaneamente la registrazione su carta e la
stampa numerica del dato teletraspresso. L'errore intro-
dotto dal sistema si mantiene basso ed è spesso con-
frontabile con lo stesso errore di valutazione dei sen-
sori.

L'utilizzo del sistema è particolarmente semplice

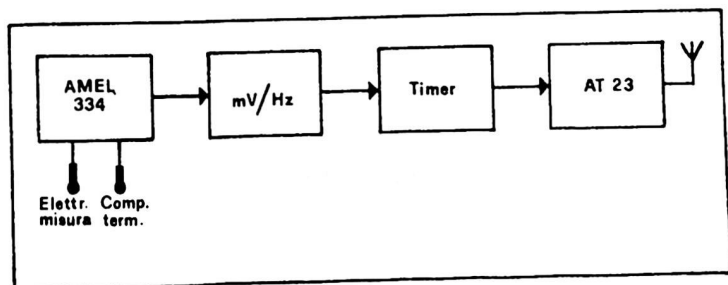


fig. 1 - Schema a blocchi dell'unità trasmittente

e ciò consente di adattarlo a qualunque tipo di strumento analitico che fornisca un segnale elettro-analogico.

Il prototipo messo a punto, il cui schema a blocchi della parte trasmittente è riportato in fig. 1, è stato al momento utilizzato in misure di pH. Il dato rilevato con elettrodo combinato vetro/calomelano e compensato in temperatura è applicato ad un potenziometro digitale Amel 334, che lo rende in uscita come segnale potenziometrico nel range 0,00 - 10,00 mV e ne visualizza il valore in display. Segue la conversione lineare tensione/frequenza nei valori compresi tra 350 e 3500 Hz e la trasmissione continua dei dati tramite il modulo AT 23, su uno dei canali dei 146 MHz. Per misure automatiche discontinue, un timer elettronico provvede ad inserire ciclicamente il modulo di trasmissione secondo tempi predeterminati.

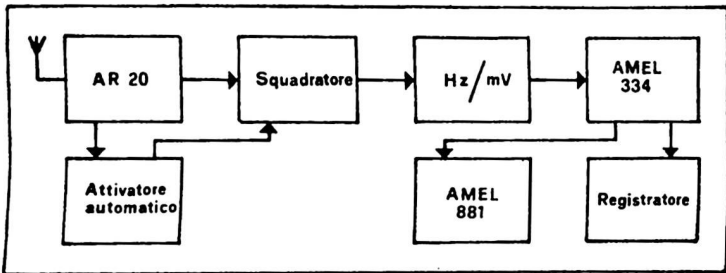


fig. 2 - Schema a blocchi dell'unità ricevente

In ricezione (fig. 2) il segnale radio viene reso sotto forma 350 - 3500 Hz dal modulo AR 20. Il segnale così ottenuto, riportato nella sua originaria ampiezza e forma da un circuito squadratore-limitatore, viene riconvertito in tensione nel range 0,00 - 10,00 mV dal convertitore frequenza-tensione. Il segnale potenziometrico viene visualizzato dall'Amel 334 e contemporaneamente la stampante ed il registratore scrivente a questo connessi, memorizzano i valori ricevuti. Un sistema di inserzione automatica collegato all'AR 20 attiva la stazione di raccolta dati soltanto se richiesto dal luogo di rilevamento.

Prove effettuate alla distanza di 5 Km su soluzioni a diverso pH, hanno fornito i seguenti risultati:

pH rilevato in loco	pH rilevato a distanza
0,00 (st-by)	0,01 (st-by)
2,19	2,20
2,60	2,62
2,96	2,98
3,41	3,42
4,99	5,03
6,99	7,01
8,55	8,58
8,89	8,87
9,12	9,14
9,35	9,36

ELABORAZIONE NUMERICA PER TITOLATORE POTENZIOMETRICO AUTOMATICO
CONTROLLATO DA MICROPROCESSORE

S.Valcher, C.Pagura e A.M.Ghe

Lab. Polarografia ed Elettrochimica Preparativa del C.N.R.
PADOVA

Scuola di Specializzazione in Chimica Analitica - Università di
BOLOGNA

Per la determinazione automatica del punto equivalente in titolazioni potenziometriche, alcuni ricercatori hanno proposto la tecnica dei diagrammi di Gran come il metodo di gran lunga più preciso ed affidabile.

Tale metodo richiede peraltro una elaborazione matematica, basata sul calcolo di esponenziali, che è ottenibile facilmente soltanto con computer a livello di mini a causa dei concomitanti problemi di gestione dell'esperienza.

Rivolgendo l'attenzione all'uso di un microprocessore ci si trova di fronte alla necessità di un software estremamente oneroso qualora si desideri una apparecchiatura sufficientemente versatile (ovvero non dedicata alla sola titolazione acido-base forti).

In ogni caso il problema del costo della gestione del sistema appare l'ostacolo maggiore per una apparecchiatura che dovrebbe essere di largo uso quale quella in questione.

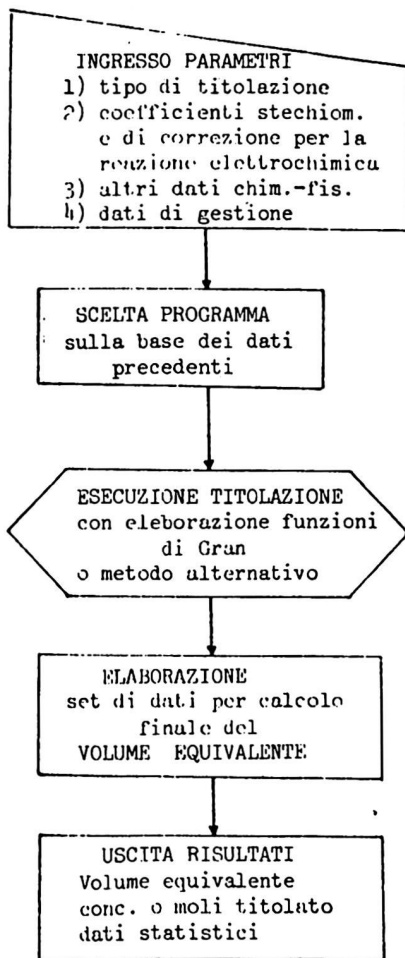
Per contro la velocità di elaborazione non appare quale fattore limitante in quanto il gradino più lento rimane in ogni caso la velocità di raggiungimento dell'equilibrio con il sistema chimico da parte dell'elettrodo indicatore, dopo ogni aggiunta di titolante.

In considerazione di ciò si è ritenuto di poter risolvere il dilemma "potenza di calcolo e di gestione/basso costo" con l'accoppiamento di un processore numerico ad un sistema a microprocessore.

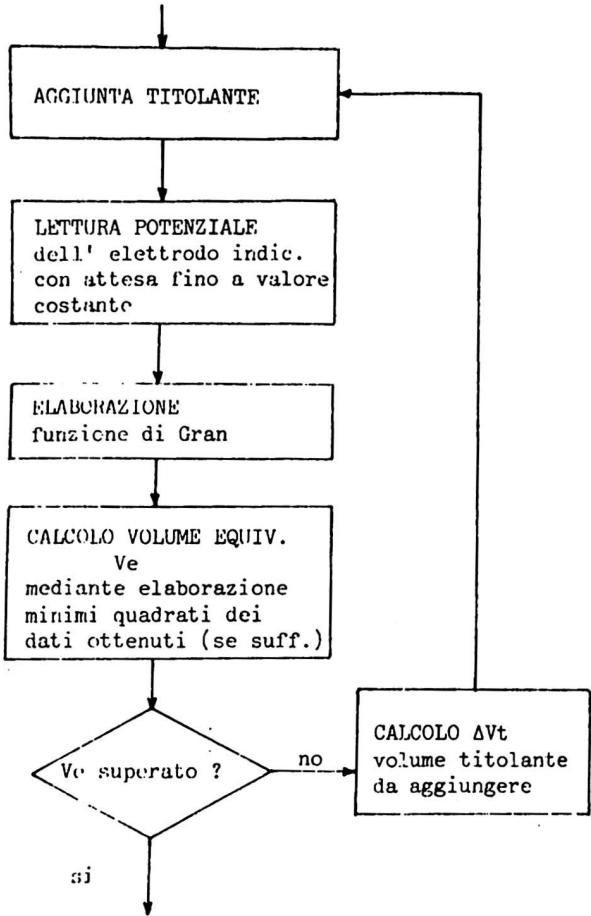
E' stato inizialmente messo a punto un programma di gestione di un processore numerico (National 57109) da parte di un sistema a microprocessore (Intel 8080A) ottenendo non solo la disponibilità delle capacità di calcolo offerte dal chip matematico, ma incrementandole significativamente grazie al tipo di gestione dello stesso.

Si ha in questo modo una potenza di calcolo non lontana a quella di un piccolo calcolatore tipo HP 97, accoppiata peraltro ad una ben maggiore disponibilità di memoria per dati e programma e soprattutto con una notevole potenza di gestione di unità periferiche (convertitore analogico/digitale per letture dei parametri d'esperienza, buretta digitale, comunicazione con l'utente etc.).

Si è quindi provveduto a sviluppare programmi per titolazioni potenziometriche automatiche basate sui diagrammi di Gran e sulla seguente logica:



L' esecuzione vera e propria della titolazione nel caso di utilizzazione delle funzioni di Gran avviene a sua volta con la seguente logica:



Si è quindi proceduto alla verifica del funzionamento della strumentazione con vari sistemi e ad un' analisi statistica dei risultati con essa ottenibili.

Si riconosce con piacere l'interesse e l'assistenza offerta dal prof. L.Grifone della ditta AMEL di Milano.

LA SIMULAZIONE DIGITALE COME EFFICACE STRUMENTO IN INDAGINI ELETTROANALITICHE SUI COMPOSTI DI COORDINAZIONE DEI METALLI DI TRANSIZIONE

F. Magno e G. Bontempelli

Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Padova

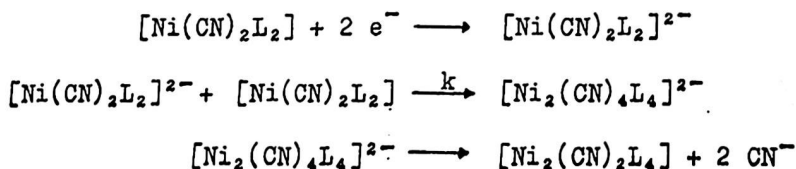
Il metodo di calcolo che impiega la simulazione digitale (1, 2) ha trovato, in epoca recente, una crescente applicazione nella interpretazione di meccanismi di reazioni tanto da rendere, almeno in parte, obsoleti per la loro complessità, i classici procedimenti matematici. Infatti il suo pregio fondamentale è la facilità con cui fenomeni fisici, anche molto complessi, possono essere tradotti in semplici operazioni aritmetiche.

Il principio informatore della simulazione digitale, nella formulazione esplicita, finita (EFDS), in indagini elettroanalitiche, è la opportuna discretizzazione del processo fisico nel tempo e nello spazio al fine di trasformare le equazioni differenziali che rappresentano analiticamente il sistema in semplici operazioni iterative di somma e differenza. Sarà inoltre necessario trovare, per la utilizzazione pratica del metodo, un criterio di correlazione tra le variabili del modello simulato e le variabili del sistema reale, in generale ovviamente diverse essendo espresse in differenti unità di misura. Questo criterio verrà trovato individuando gruppi adimensionali di variabili tali per cui essi risultino nume

ricamente uguali pur se dedotti dal sistema reale e dal modello simulato rispettivamente.

Le indagini elettroanalitiche sui composti di coordinazione dei metalli di transizione sono molto spesso complicate a causa dell'elevato numero dei possibili stati di ossidazione e della instabilità degli intermedi con conseguente notevole difficoltà nell'interpretazione dei meccanismi di reazione. Risulta pertanto evidente l'utilità dell'impiego della simulazione digitale nella delucidazione di tali meccanismi. In particolare questo metodo di calcolo ha permesso la razionalizzazione del meccanismo di riduzione dei complessi del Ni^{II} in solvente aprotico, specie oggetto di sistematica indagine elettroanalitica (3-5) per la loro rilevanza nel campo della catalisi omogenea.

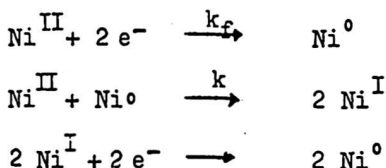
Per quanto riguarda la riduzione bieletronica del complesso $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_2]$, ($\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$), a $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{L}_2]^{2-}$ che indagini precedenti (3) avevano mostrato essere seguita da una reazione tra depolarizzatore e specie prodotta, la simulazione digitale ha permesso di individuare i singoli stadi costitutivi operando una scelta tra i due meccanismi possibili. Il meccanismo operativo è stato trovato essere:



E' opportuno far notare che la curva di lavoro (Fig. 1), ottenuta per questo caso particolare puo' trovare applicazione nella razionalizzazione di qualsivoglia processo purché caratterizzato da un uguale meccanismo.

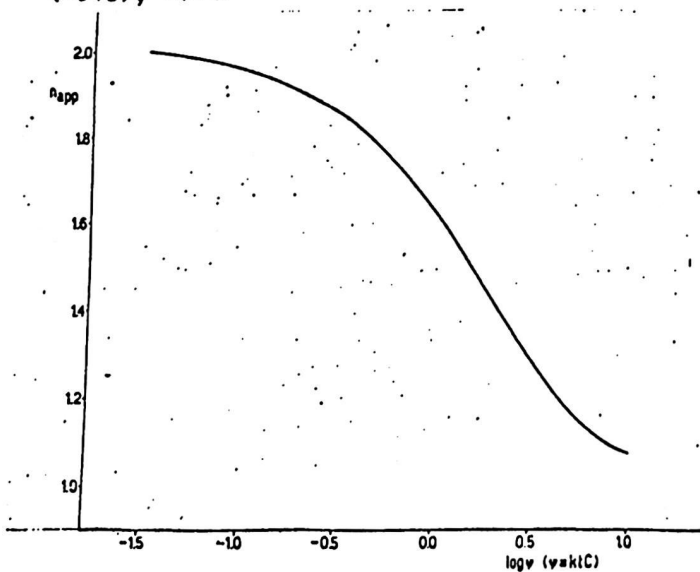
Un esempio ancora piu' evidente del prezioso contributo che la simulazione puo' offrire in questo settore di ricerca e' lo studio della riduzione catodica, in presenza di largo eccesso di PPh_3 , del $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ elettrogenato.

Era stato precedentemente accertato (6) che la riduzione del Ni^{II} a Ni^0 avveniva secondo il seguente meccanismo autocatalitico



La simulazione digitale, confermandolo, ha evidenziato che il criterio diagnostico dell'instaurarsi di un simile processo di autocatalisi e' l'insorgenza di massimi relativi nelle curve cronoamperometriche ottenute in condizioni non diffusive. Inoltre essa ha permesso, mediante il metodo di ottimizzazione detto del "simplex sequenziale" (7) di pervenire, da singole esperienze cronoamperometriche alla contemporanea determinazione di k_f e k . La prima costante e' ovviamente funzione del potenziale di lavoro, la seconda dipende dal sistema sotto indagine.

- 1) S.W. Feldberg, in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 3, A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, New York, 1969, pp. 199-296
- 2) S.W. Feldberg, in "Electrochemistry", J.S. Mattson, H.B. Mark, Jr., and H.C. McDonald, Jr., Ed. Marcel Dekker, New York, 1972, pp. 185-215
- 3) G. Bontempelli, B. Corain and F. Magno, *Anal. Chem.*, 49 (7) (1977), 1005
- 4) R. Seeber, G.A. Mazzocchin, G. Bontempelli and F. Magno, *J. Electroanal. Chem.*, 92 (1978), 215
- 5) F. Magno, G. Bontempelli and B. Corain, *J.C.S., Faraday Trans. I*, 75 (1979), 1330
- 6) S.N. Deming and S.L. Morgan, *Anal. Chem.*, 45 (3), (1973), 278 A



RELAZIONI TRA CONFIGURAZIONE GEOMETRICA DEI COMPLESSI DI METALLI DI TRANSIZIONE E LORO COMPORTAMENTO VOLTAMMETRICO

G. Bontempelli e F. Magno

Istituto di Chimica Analitica - Università di Padova

E' noto che le modificazioni subite dai partners di una coppia redox nel corso di un processo elettrodico condizionano il suo grado di reversibilità; pertanto dalla reversibilità di un processo possono prevedibilmente ricavarsi informazioni sullo stato di soluzione delle specie coinvolte.

Per verificare la possibilità di acquisire informazioni configurazionali da dati voltammetrici e' stata intrapresa un'indagine su di una serie di complessi del nichel con vari leganti in CH_3CN . A tale scopo sono state utilizzate soluzioni di Ni^{II} elettrogenato alle quali venivano aggiunte quantità variabili di fosfine oppure fosfiti trisostituiti o ancora miscele di fosfine trisostituite ed alogenuri.

E' stato possibile evidenziare l'esistenza degli stati di ossidazione +2, +1 e 0 per il nichel in presenza di leganti fosfinici e dei soli stati +2 e 0 in presenza di fosfiti. L'instabilità dello stato di ossidazione +1 in presenza di fosfiti, attribuibile alla maggior stabilità nei confronti dell'ossidazione dei complessi di nichel (0) rispetto agli omologhi contenenti leganti fosfinici, era deducibile sulla base di dati termodinamici acquisibili voltammetricamente; questi rendevano ragione del fallimento dei tentativi di sintesi riportati in letteratura¹ per questi complessi.

Tutti i complessi di nichel (0), ottenuti nel corso dei processi catodici in presenza dei vari leganti usati, sono noti esibire una geometria tetraedrica nella quale e' previ-

sto che l'atomo di nichel sia legato a quattro atomi di fosforo. La conoscenza della configurazione geometrica di un termine delle coppie redox coinvolte costituiva il presupposto che ha reso possibile tale indagine.

In presenza di leganti fosfinici il processo nichel (0) - nichel (I) esibiva in tutti i casi un elevato grado di reversibilita' suggerendo un sostanziale mantenimento della configurazione; al contrario il processo nichel (I) - nichel (II) appariva quasi-reversibile allorché il legante fosfinico era caratterizzato da un relativamente piccolo ingombro sterico (PEt_3 , PEt_2Ph) indicando che erano coinvolte modeste modificazioni configurazionali, oppure mostrava un elevato grado di irreversibilita' se l'ingombro sterico del legante era notevole (PEtPh_2 , PPh_3 , PCy_3) indicando che il trasferimento di carica era accompagnato da grosse modifiche della configurazione geometrica. In quest'ultimo caso la sovratensione necessaria per far decorrere il processo di riduzione del Ni^{II} a Ni^{I} era tale da far si che questo aveva luogo a potenziali ai quali era operante anche la successiva riduzione del Ni^{I} a Ni^0 .

Le misure voltammetriche consentivano anche di appurare che il Ni^{II} e' capace di coordinare un massimo di due oppure quattro molecole di fosfina a seconda che queste presentino o meno un notevole ingombro sterico.

L'interpretazione dei vari gradi di reversibilita' osservati poteva pertanto essere data attribuendo una configurazione tetraedrica ai complessi di nichel (I), simile quindi a quella dei complessi di nichel (0), ed una planare a quella degli omologhi di nichel (II) in presenza di fosfine poco ingombranti; ai complessi di Ni^{II} in presenza di fosfine a notevole ingombro sterico era invece attribuita una struttura

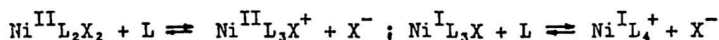
ottaedrica nella quale sono presenti, oltre a due molecole di fosfina, anche quattro molecole di solvente. L'elevata irreversibilita' osservata nella riduzione di questi ultimi era pertanto da attribuire essenzialmente alla difficolta' incontrata da due ulteriori molecole di fosfina ad entrare nella prima sfera di coordinazione del metallo.

Una verifica della correttezza dell'interpretazione da ta poteva essere acquisita mediante una opportuna combinazione di misure spettrofotometriche e di risonanza magnetica.

In presenza di fosfiti poteva essere osservato che i processi di riduzione del nichel (II) a nichel (0) erano affetti sia da elevati che da relativamente bassi gradi di irreversibilita' a seconda che le dimensioni del legante fossero notevoli ($P(OPh)_3$ e $P(O-o-tol)_3$) o piuttosto modeste ($P(OEt)_3$). Nel primo caso la sovratensione poteva essere associata ad una modificazione configurazionale ottaedro — tetraedro con contemporanea variazione anche della natura dei leganti coordinati, come visto nel caso dei leganti fosfinici fortemente ingombranti, nel secondo caso questa era semplicemente associabile alla circostanza che l'atomo di nichel passava da una situazione di penta- ad una di tetra-coordinazione.

Infine, nel caso di contemporanea presenza di alogenuri ($X = Cl^-$, Br^- , I^-) e fosfine trisostituite ($L = PPh_3$, $PEtPh_2$), poteva essere raccolta la miglior conferma della necessita' della presenza nella prima sfera di coordinazione del metallo accettore, sia in forma ossidata che ridotta, dei medesimi leganti perche' il processo di trasferimento di carica eterogeneo appaia reversibile. In questi casi era infatti possibile verificare che i complessi del Ni^{II} e Ni^I si sottopongono

ai seguenti equilibri di scambio di leganti:



e che soltanto quando le condizioni sperimentali sono tali da consentire che il trasferimento di carica avvenga tra le specie NiL_3X^+ e NiL_3X il processo appare reversibile; in condizioni sperimentali diverse il processo assume invece un carattere cinetico. A questo proposito va ricordato che allorché lo ione alogenidrico è sostituito dallo ione CN^- , non essendo possibili in questo caso gli equilibri di scambio dei leganti soprascritti, il processo $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{I}}$ è invece caratterizzato da un soddisfacente grado di reversibilità²⁻⁴.

- 1) P. Heimbach, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 586
- 2) G. Bontempelli, B. Corain and F. Magno, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1005
- 3) G. Bontempelli, B. Corain and L. De Nardo, *J.C.S. Dalton*, (1977) 1887
- 4) F. Magno, G. Bontempelli and B. Corain, *J.C.S. Faraday I*, (1979) 1330

IDROGENO E COMBUSTIBILI IDROGENATI IN SOLVENTI IONICI: PROCESSI ELETTRODICI DI BASE

E.Desimoni, F.Palmisano, L.Sabbatini e P.G.Zambonin
Istituto di Chimica Analitica, Università degli Studi
BARI

L'idrogeno è un combustibile alternativo destinato a giocare un ruolo di primaria importanza nei programmi energetici per il futuro, particolarmente per quanto riguarda le "batterie a combustibile", sistemi che vengono oggi considerati con rinnovato interesse a seguito dei recenti sviluppi della crisi energetica. Tra i prototipi di batterie a combustibile finora realizzati, numerosi impiegano come solvente i sali fusi, prevalentemente carbonati e idrossidi (1) (questi ultimi più o meno idratati e sotto pressione). Una possibile soluzione che permette di aggirare le difficoltà connesse con l'impiego delle alte temperature e/o di sistemi altamente corrosivi è rappresentata dai solventi a media temperatura, ad esempio i nitrati fusi, che possono costituire un soddisfacente compromesso tra la necessità di cinetiche elettrodiche veloci e quella di basse energie termiche di mantenimento delle condizioni operative.

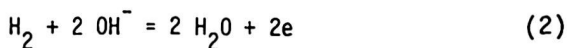
Nell'ottica di un sempre maggior orientamento della ricerca chimico-analitica verso la risoluzione di problemi reali è recentemente iniziato, nel nostro laboratorio, uno studio sistematico sul comportamento dell'idrogeno e di alcuni combustibili idrogenati in nitrati alcalini fusi. Il lavoro viene condotto combinando diverse tecniche sperimentali (pressometriche, potenziometriche, spettroscopiche, voltammetriche etc.) allo scopo di valutare quantitativamente i vari aspetti del problema, quali per esempio la solubilità dei gas (2,3), eventuali interazioni con il solvente (4), i meccanismi elettrodici (5-8) e la determinazione analitica delle specie in essi coinvolte (2,3,8).

Alcuni dei risultati finora ottenuti nel corso di uno studio voltammetrico su diversi sistemi a idrogeno in nitrati alcalini fusi vengono qui riassunti e integrati da informazioni preliminari sul lavoro in corso di attuazione.

Nel range di elettroattività del solvente l'idrogeno può essere elettroossidato solo in presenza di specie proton-accettrici quali gli ioni idrossido e carbonato, non essendo possibile registrare alcuna onda voltammetrica attribuibile al processo di ossidazione diretta



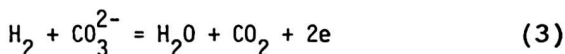
Esperimenti condotti con elettrodi a disco rotante di platino (6) e oro (7) hanno permesso di dimostrare che in presenza di ioni idrossido l'idrogeno viene ossidato secondo la reazione



Operando in determinate condizioni sperimentali (per esempio in presenza di un eccesso di ioni idrossido sulla superficie elettrodica) si osserva un marcato minimo della corrente anodica di ossidazione dell'idrogeno.

Il modello meccanicistico proposto per interpretare questi risultati sperimentali coinvolge una reazione chimica di consumo dell'idrogeno, nello strato di diffusione, catalizzata da radicali OH^\cdot . Il materiale elettrodico non interviene direttamente in tale reazione, come dimostrato dalla compatibilità dei risultati sperimentali ottenuti su elettrodi a disco rotante di platino (6) e di oro (7).

In presenza di ioni carbonato l'idrogeno viene invece elettro-ossidato in accordo con la reazione



In tal caso non è possibile osservare alcun minimo di corrente, su elettrodi a disco rotante di platino, anche in presenza di un eccesso elettrodico di ioni carbonato rispetto all'idrogeno. Viene in tal modo confermato il ruolo dei radicali OH^\cdot nel modello proposto per il sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$.

In queste condizioni sperimentali la corrente anodica relativa alla reazione 3 raggiunge pertanto un valore limite costante che può essere utilizzato per la determinazione della concentrazione dell'idrogeno nel solvente utilizzato. A tutt'oggi è questo l'unico metodo disponibile per tale scopo.

Non è invece possibile osservare alcun processo elettrodico di ossidazione dell'idrogeno su elettrodi a goccia di mercurio, sia in presenza che in assenza di specie proton-accettrici, come conseguenza di una più elevata sovratensione di scarica dell'idrogeno su quest'ultimo materiale elettrodico.

La corrente anodica dell'idrogeno, per entrambi i sistemi $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$ e $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2/\text{H}_2, \text{CO}_3^{2-}$, è naturalmente limitata dalla bassa solubilità dell'idrogeno nei nitrati alcalini fusi (2). Risultati preliminari di uno studio voltammetrico con elettrodi a disco rotante sul sistema ammoniaca-nitrati fusi indicano che è possibi-

Le superare abbondantemente tale limite sfruttando reazioni chimiche di decomposizione dell'ammoniaca (catalizzate dalla superficie elettrodica) per produrre in situ, cioè sull'elettrodo, concentrazioni di idrogeno molto maggiori di quelle compatibili con un flusso saturato alla stessa pressione di lavoro, per esempio a pressione atmosferica.

BIBLIOGRAFIA

- 1) K.W.Kordesch, J.Electrochem.Soc., 125 (1978)77c
- 2) E.Desimoni,F.Paniccia,P.G.Zambonin, J.Chem.Soc.Faraday Trans.I, 69 (1973) 2014
- 3) F.Paniccia,P.G.Zambonin, J.Chem.Soc.Faraday Trans.I, 69 (1973) 2019
- 4) E.Desimoni,F.Paniccia,P.G.Zambonin, J.Phys.Chem., 81 (1977) 1985
- 5) E.Desimoni,F.Paniccia,L.Sabbatini,P.G.Zambonin, J.Appl.Electrochem., 6 (1976) 445
- 6) E.Desimoni,F.Palmisano,P.G.Zambonin, J.Electroanalyt.Chem., 84 (1977) 323
- 7) E.Desimoni,B.Morelli,F.Palmisano,P.G.Zambonin, Annali di Chimica, 67 (1977)451
- 8) E.Desimoni,F.Palmisano,L.Sabbatini,P.G.Zambonin, Anal.Chem., 50 (1978) 1895.

ELIMINAZIONE DELL'INTERFERENZA STAGNO-PIOMBO IN VOLTAMMETRIA DI STRIPPING ANODICO.

F.Palmisano, E.Desimoni, L.Sabbatini, P.G.Zamboni
Istituto di Chimica Analitica, Università di Bari

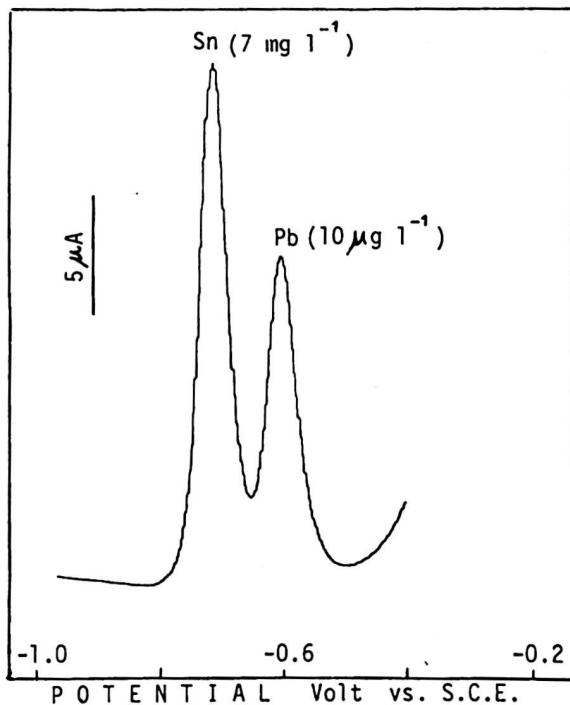
La voltammetria di stripping anodico nelle sue varie forme si sta sempre più affermando come una delle tecniche più sensibili e versatili per l'analisi di inquinanti metallici presenti in tracce in matrici reali. La presenza di alcune interferenze (1-3) produce tuttavia in alcuni casi una drastica riduzione della potenzialità di tale tecnica soprattutto in analisi di tipo multielementare. Tra queste interferenze la sovrapposizione di segnali relativi a differenti metalli è una delle più comuni. In particolare stagno e piombo danno origine, nella grande maggioranza degli elettroliti di supporto, a picchi di stripping completamente sovrapposti rendendo praticamente impossibile la loro determinazione simultanea (4-7). Questo problema a lungo ignorato da altri ricercatori del settore (8-10) è stato più recentemente affrontato facendo precedere la determinazione in voltammetria di stripping anodico da uno stadio di separazione dello stagno dal piombo mediante estrazione con solvente (11) o coprecipitazione (7) seguita da distillazione come SnBr_4 . Tali procedure comportano tuttavia una manualità alquanto noiosa, un allungamento dei tempi di analisi, la necessità di dover disporre di grossi volumi di campione ed infine numerose manipolazioni dello stesso con il conseguente rischio di contaminazione.

Nel presente lavoro si è invece cercato di individuare una matrice con particolari proprietà complessanti in cui i segnali di stripping relativi allo stagno ed al piombo fossero sufficientemente separati. Un elettrolita di supporto costituito da citrato sodico in ambiente acido si è rivelato idoneo alla determinazione del piombo a livello di p.p.b. in presenza di stagno il quale non interferisce anche a concentrazioni mille volte superiori. I segnali di stripping ottenuti mediante voltammetria differenziale pulsata su elettrodo di carbone vetroso ricoperto da film di mercurio mostrano una separazione di circa 100 mV. (Vedi figura)

La determinazione dello stagno presenta una sensibilità inferiore a quella del piombo probabilmente a causa di diversi effetti di complessazione. L'analisi simultanea dei due metalli entrambi presenti a livello di tracce è invece conseguibile mediante:

- preconcentrazione sotto forma di amalgama a potenziale controllato in ambiente acido
- sostituzione (nella medesima cella polarografica) della matrice originale con una "matrice citrato"
- riossidazione dell'amalgama mediante voltammetria differenziale pulsata.

Gli effetti dei vari parametri sperimentali (pH, concentrazione citrato, potenziale di deposizione etc.) ed i risultati ottenuti vengono illustrati e discussi.



BIBLIOGRAFIA

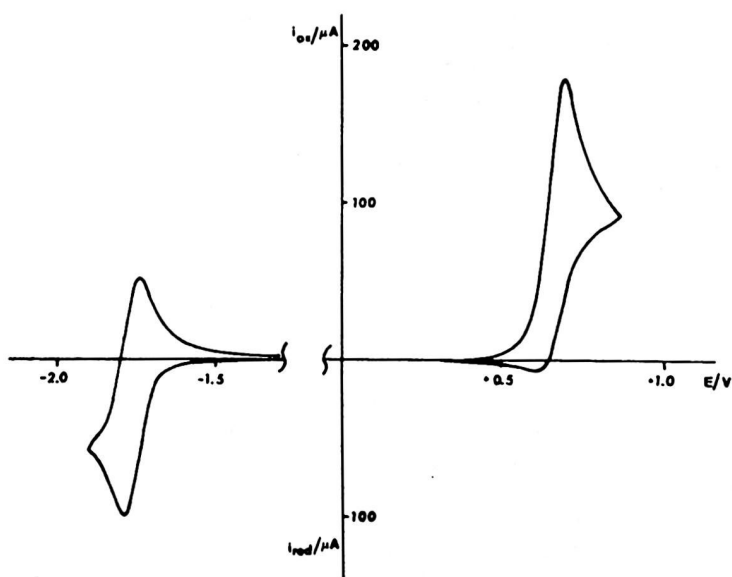
- 1) G.E.Batley T.M.Florence, J.Electroanal.Chem.,55(1974)23
- 2) W.Davison M.Whittifield, J. Electroanal.Chem.,75(1977)763
- 3) T.R.Copeland,R.A.Osteryoung,R.K.Skogerboe, Anal.Chem.,46(1974)2093

- 4) F.Vydra, L.Luong, J. Electroanal. Chem., 54(1975)447
- 5) L.Luong, F.Vydra, Collect.Czech.Chem.Comm., 40(1975)1490
- 6) L.Luong, F.Vydra, Collect.Czech.Chem.Comm., 40(1975)2961
- 7) T.M.Florence, Y.J.Farrar, J.Electroanal.Chem., 34(1962)191
- 8) S.L.Phillips, I.Shain, Anal.Chem., 34(1962)262
- 9) R.D. De Mars, Anal. Chem., 34 (1962) 259
- 10) A.M. Bond Anal. Chem., 42 (1970) 1165
- 11) T.V. Nghi, F.Vydra, J. Electroanal. Chem., 71 (1976) 333

STUDIO VOLTAMMETRICO DEL COMPLESSO N,N'-ETILENEBIS(MONOTIOACETILACETONIMMINATO)NICHEL(II) IN ACETONITRILE.

A. Cinquantini, R. Cini, R. Seeber e P. Zanello
Istituto di Chimica Generale dell'Università di Siena

Lo studio dei complessi di metalli della prima serie di transizione in stati di ossidazione non usuali é stato di recente particolarmente approfondito¹⁻⁷. Il legante N,N'-etilenebis(monotioacetilacetoniimina), H₂(sacac)₂en, forma con gli ioni dei metalli della prima serie di transizione complessi del tipo "a stato fondamentale delocalizzato", le cui proprietà redox appaiono particolarmente interessanti. E' evidente l'importanza delle tecniche elettroanalitiche nello studio di tali proprietà redox, nonché nella preparazione di composti con il metallo in stato di ossidazione non usuale. Da tale premessa trae motivazione lo studio riportato nella presente nota.



In figura é mostrato il comportamento anodico e catodico su elettrodo di platino di una soluzione $1.5 \cdot 10^{-3}$ M di Ni(sacac)₂en in acetonitrile, con tetraetilammonio perclorato quale elettrolita di supporto, ad una velocità di

scansione del potenziale di 0.2 V.s^{-1} . Si può notare che il composto in esame subisce un processo di riduzione ed uno di ossidazione.

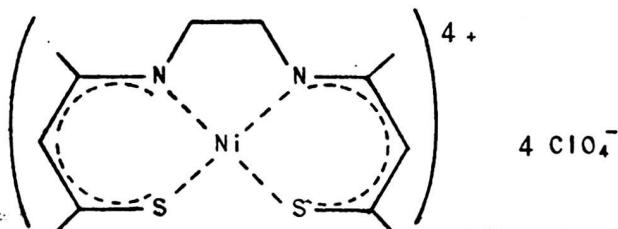
Il processo catodico (potenziale di picco = -1.70 V vs ECS) appare di natura reversibile, come mostrato dalle caratteristiche dei responsi della voltammetria ciclica ottenuti anche alle più elevate velocità di scansione (100 V.s^{-1}). Prove coulombometriche evidenziavano la monoelettronicità del processo; la soluzione elettrolizzata risultava particolarmente sensibile agli agenti ossidanti e stabile per qualche tempo solamente in assoluta assenza di ossigeno. Prove spettrofotometriche nel visibile mostravano un'unica banda di assorbimento con massimo a 570 nm , tipica di un trasferimento d-d in uno ione con una configurazione d^9 nell'ambito di una coordinazione a geometria planare quadrata.

Per ossidazione tanto elettrodica quanto mediante gorgogliamento di O_2 nella soluzione, si riotteneva il prodotto di partenza con rese pressoché quantitative.

Il responso relativo al processo anodico ha un potenziale di picco pari a $+0.70 \text{ V vs ECS}$; prove voltammetriche cicliche eseguite a diverse velocità di scansione del potenziale hanno evidenziato che il rapporto tra la corrente di picco di tale processo e la radice quadrata della velocità di scansione del potenziale, v , variava nel rapporto 2:1 quando v aumentava da 0.05 a 100 V.s^{-1} . Inoltre, mentre a $v = 0.05 \text{ V.s}^{-1}$ non era osservabile alcun picco catodico immediatamente associato, già a $v = 0.2 \text{ V.s}^{-1}$ era registrato un tale responso (vedi figura). All'aumentare di v , cui corrispondeva una diminuzione di $(i_p)_a/v^{1/2}$, il rapporto $(i_p)_c/(i_p)_a$ aumentava fino al valore di 1. Prove cronoamperometriche condotte al potenziale di $+0.95 \text{ V vs ECS}$ mostravano che l'elettronicità apparente del processo raddoppiava passando dai tempi più piccoli (inferiori a $10\text{-}20 \text{ ms}$) a quelli più lunghi (oltre i 2 s). Dal confronto con i dati ottenuti per il processo di riduzione si è potuto dedurre che il processo anodico è monoelettronico ai più brevi tempi di intervento e bi-elettronico ai tempi più lunghi (meccanismo e.c.e., con entrambi i trasferimenti di carica monolettronici).

Misure coulombometriche a potenziale controllato hanno indicato un consumo di quattro moli di elettroni per mole di composto inizialmente presente; è quindi eviden-

te che agli stadi che decorrono nei tempi voltammetrici o cronoamperometrici segue una lenta reazione chimica che genera una specie ulteriormente ossidabile (bielettroicamente). Sulla base dei risultati di misure spettrofotometriche U.V.-visibile, I.R. e $^1\text{H-NMR}$, di prove di conducibilità e di analisi elementare eseguita sul prodotto di elettrolisi è possibile attribuire a questi una struttura ionica contenente quattro anioni ClO_4^- ed un catione complesso tetrapositivo formato dal metallo e dal legante che non ha subito modificazioni irreversibili:



BIBLIOGRAFIA

1. E.I.STIEFEL, J.H.WATERS, E.BILLING and H.B.GRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3016 (1965).
2. E.I.BAUCOM and R.S.DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 6469 (1971).
3. L.F.WARREN and M.A.BENNET, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3340 (1974).
4. J.G.MOHANTY, R.P.SING and A.CHAKRAVORTY, *Inorg. Chem.*, **14**, 2178 (1975).
5. A.R.HENDRICKSON, R.L.MARTIN and N.M.ROHDE, *Inorg. Chem.*, **14**, 2980 (1975).
6. A.R.HENDRICKSON, J.M.HOPE and R.L.MARTIN, *Inorg. Chem.*, **15**, 1118 (1976).
7. W.L.BOWDEN, J.G.L.HOLLOWAY and W.E.GEIGER, Jr., *Inorg. Chem.*, **17**, 256 (1978).

APPLICAZIONI ANALITICHE DELLA POLAROGRAFIA
AD IMPULSO DIFFERENZIALE

Mario Vicedomini

Istituto di Chimica Analitica - Università di Roma

Tra i moderni metodi elettrochimici di analisi la polarografia ad impulso differenziale costituisce una tecnica versatile, sensibile e sufficientemente rapida, che può essere vantaggiosamente impiegata per determinare concentrazioni fino al limite di circa 10^{-8} M.

Di particolare interesse è l'impiego di questa tecnica per la identificazione e il dosaggio di impurezze elettroattive all'elettrodo a goccia in matrici che non lo sono, almeno in un ampio intervallo di potenziale, e che quindi possono essere sottoposte all'esame polarografico anche in soluzione molto concentrata, cioè nelle condizioni più opportune per mettere in evidenza tali impurezze. Il problema del controllo di purezza dei reattivi, anche se non sempre adeguatamente valutato, è di particolare rilievo soprattutto nell'analisi di costituenti in tracce. La polarografia ad impulso differenziale può fornire un valido contributo per la risoluzione di questo problema, poiché la presenza di numerosi costituenti elettroattivi, in particolare di metalli pesanti, può essere simultaneamente rivelata, attraverso un'ampia scansione di potenziale, con accuratezza e sensibilità di regola più che sufficienti per i normali controlli analitici. Di notevole interesse è il controllo polarografico di elettroliti inerti, che devono essere impiegati in elevata

concentrazione per controllare la forza ionica e per i quali la presenza di impurezze, anche in minima percentuale, può determinare notevoli interferenze. A titolo di esempio vengono riportati i risultati ottenuti nel controllo polarografico di purezza di alcuni reattivi, sia inorganici che organici.

Viene inoltre presentata un'applicazione della polarografia ad impulso differenziale all'analisi del materiale particellare atmosferico per la determinazione di metalli pesanti, in particolare rame, piombo e zinco. Le caratteristiche polarografiche di questi elementi, ed il loro campo di concentrazione nelle polveri atmosferiche, sono ottimali per l'applicazione di questa tecnica.

Studio sull'interazione tra cromo e manganese nella loro determinazione a livello di tracce mediante tecniche elettroanalitiche differenziali ad impulsi (D.P.P. e D.P.A.S.V.)⁽⁺⁾.

ROGER FUOCO, PAOLO PAPOFF, ANGELO VISCONTI.

Centro di Studio sulla Chimica Analitica Strumentale del C.N.R., PISA.

Si è esteso alla determinazione del manganese, a livello di ppb, un procedimento analitico già messo a punto per la rivelazione individuale nello stesso campione di Cr(VI) e Cr(III) - insieme a Cu, Pb, Cd, Ni e Zn - in acque potabili mediante tecniche elettroanalitiche differenziali ad impulsi. Come elettrolita di supporto è stato usato un tampone ammoniacale a pH=9.6.

Sono stati definiti i limiti di applicabilità analitica di questo metodo in conseguenza della mutua interferenza tra cromo e manganese. Lo studio di tale interferenza ha permesso di mettere in evidenza due tipi di effetti, che si verificano quando questi due elementi sono contemporaneamente presenti in soluzio-

ne, a seconda delle specie (ioniche e metalliche) che vengono coinvolte.

Il primo tipo, osservato sia in DPP che in DPASV, è dovuto all'interazione tra Cr(II) (o Cr(OH)_2) e Mn(0) presenti all'interfaccia elettrodo-soluzione per un determinato valore del potenziale applicato. Tale interazione si manifesta con un effetto catalitico del cromo sul segnale di riduzione del Mn(II) , per concentrazioni di cromo in soluzione superiori a determinati valori. Viene proposto un meccanismo di reazione di ossido-riduzione per la sua interpretazione.

Il secondo tipo, osservato solo in DPASV, è dovuto all'interazione tra le specie metalliche Cr(0) e Mn(0) , che vengono generate su un elettrodo stazionario di Hg quando la pre-elettrolisi è effettuata a -1.70 V(vs. SCE), se la specie Cr(VI) è presente in soluzione. Tale interazione si manifesta con la comparsa di un nuovo segnale anodico intorno a $-0.5 \div -0.7$ V(vs. SCE) la cui ampiezza e il cui potenziale di picco sono funzioni, anche se con andamenti diversi, sia della concentrazione del Mn(II) sia di quella del Cr(VI) .

Vengono, infine, indicati i criteri operativi per eliminare la mutua interferenza tra cromo e manganese. In particolare per determinare il manganese in presenza di elevate quantità di cromo viene utilizzato un tampone ammoniacale contenente malonato d'ammonio, mentre per determinare il cromo totale in presenza di elevate quantità di manganese viene utilizzato un metodo analitico che prevede l'ossidazione del Cr(III) a Cr(VI) mediante PbO_2 in ambiente alcalino.

(+) Ricerca finanziata dal Progetto Finalizzato
"PROMOZIONE DELLA QUALITA' DELL'AMBIENTE"

Effetto di silicati, ed altri anioni presenti in acque naturali, nella determinazione di Cr(VI) e Cr(III) a livello di ppb mediante tecniche elettroanalitiche differenziali ad impulsi (D.P.P. e D.P.A.S.V.)⁽⁺⁾.

ROGER FUOCO, PAOLO PAPOFF, ANGELO VISCONTI.

Centro di Studio sulla Chimica Analitica Strumentale del C.N.R.
PISA.

Si è verificata la possibilità di estendere un metodo polarografico già messo a punto per la determinazione di Cr(VI) e Cr(III), insieme ad altri metalli in campioni di acque potabili, ad acque a maggior tenore di carbonati, silicati, fosfati e solfati. A tal fine è stata investigata l'influenza che concentrazioni diverse di ciascuno degli anioni sopracitati esercitano sulla forma del segnale catodico o anodico nei vari elementi considerati. Le interferenze più marcate sono state riscontrate nei confronti del cromo.

Silicati. E' stato evidenziato che sui segnali di riduzione del cromo in DPP la presenza di silicati non dà luogo a particolari interferenze. Solo il segnale di riduzione Cr(II)→Cr(0) ($E_p = -1.59V$), utilizzato per la determinazione del Cr(III) libero, subisce una diminuzione ad elevate quantità di silicati presenti (superiori a 100 mg/l) rimanendo comunque lineare la curva di calibrazione.

Nella determinazione del cromo totale (Cr(VI)+Cr(III)) mediante DPASV, in cui viene sfruttata, pre-elettrolizzando la soluzione a -1.49 V, la precipitazione del Cr(OH)_2 sull'elettrodo e la successiva riossidazione a Cr(III) ($E_p = -1.33$ V), la presenza di quantità crescenti di silicati causa uno sdoppiamento del segnale che non è più utilizzabile analiticamente. Viene descritto l'andamento dei due segnali in funzione della quantità di silicati presenti e viene proposto un meccanismo per interpretare tale comportamento.

Solfati. Anche la presenza di solfati causa gravi interferenze nella determinazione del cromo totale mediante DPASV, modificando l'equilibrio di precipitazione del Cr(OH)_2 all'interfaccia elettrodo-soluzione. In particolare è stata osservata una diminuzione del limite di rivelabilità da 1.5 ppb a 10 ppb circa.

Carbonati. La presenza di elevate quantità di carbonati o di CO_2 nel campione può determinare la precipitazione di carbonati e carbonati basici dei metalli alcalino-terrosi al momento in cui il pH della soluzione viene portato a 9.6 per aggiunta del tampone ammoniacale. Ciò può causare gravi errori nella determinazione dei metalli presenti in tracce. Questo inconveniente viene eliminato aggiungendo al campione HCl e degassando prima di portare il pH a 9.6 con l'aggiunta di NH_4OH .

Fosfati. La presenza di fosfati, anche in concentrazioni superiori a quelle normalmente riscontrabili in acque naturali, non dà luogo ad alcuna interferenza nella determinazione dei vari elementi sia in DPP che in DPASV.

Dall'analisi dei risultati ottenuti risulta evidente che il metodo in DPASV proposto in precedenza per la determinazione del cromo totale risulta analiticamente poco adatto allo scopo a causa dei troppo vistosi effetti di matrice. Al fine di determinare accuratamente il Cr(III), viene descritto un metodo analitico alternativo che prevede l'ossidazione di Cr(III) a Cr(VI) con PbO_2 in ambiente alcalino e la successiva determinazione, mediante DPP, del cromo totale utilizzando il segnale di riduzione Cr(VI)→Cr(III) libero da tali effetti.

(+) Ricerca finanziata dal Progetto Finalizzato

"Promozione della qualità dell'ambiente"

APPLICABILITA' DI METODI POLAROGRAFICI ALL'ANALISI ED ALLA DETERMINAZIONE DELL'ADSORBIMENTO SU CARBONE ATTIVO DI N-NITROSOAMMINE ALIFATICHE IN RELAZIONE A PROBLEMI DI INQUINAMENTO AMBIENTALE. (°)

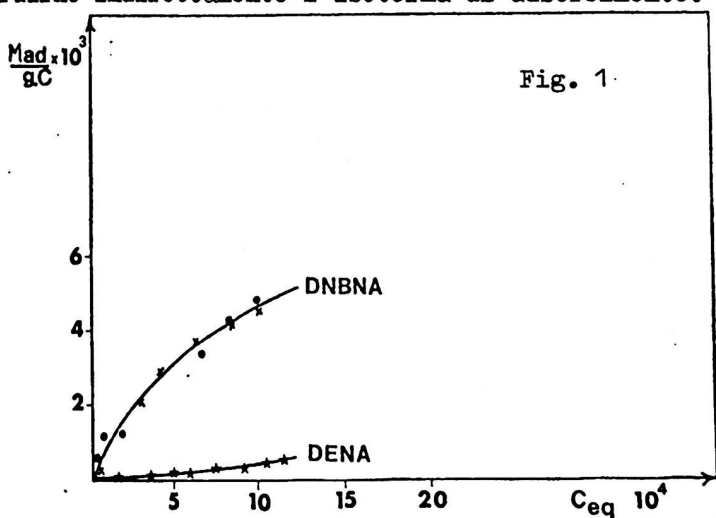
F.PULIDORI, C.LOCATELLI, G.BORGHESANI, R.PEDRIALI, C.BIGHI

Università di Ferrara, Cattedra di Analisi Chimica Strumentale.

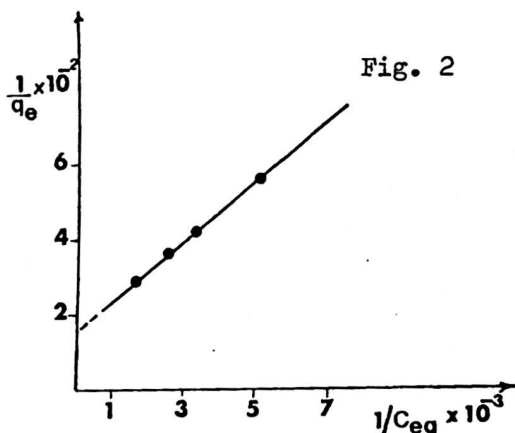
Le N-nitrosoammine alifatiche, carcinogeni certi per gli animali e per l'uomo(1), sono composti relativamente stabili, diffusamente presenti nell'ambiente, come tali dalle fonti più disparate(2), o tramite i loro precursori. La loro potenziale formazione nella biosfera o nell'organismo umano è probabile e favorita anche dall'azione catalitica di tensioattivi nelle acque (3). I numerosi metodi di analisi descritti(3), in grado di dare informazioni attendibili a livelli di concentrazione di 1-10 ppb, comportano spesso l'uso di strumenti costosi e sofisticati. Ciò ha indotto gli AA. a considerare criticamente la possibilità di impiego in questo settore di metodi polarografici di analisi ed in particolare della polarografia differenziale pulsata, quale strumento alternativo sensibile, di facile utenza e di costo relativamente contenuto. Il meccanismo di elettroriduzione delle N-nitrosoammine alifatiche, discusso a suo tempo, ha consentito di individuare le condizioni più favorevoli per l'analisi(4). Le misure in dpp sono state effettuate in varie condizioni sperimentali su Dietil- (DENA), Di-n-Butil- (DNBNA) e Di-n-Pentil-N-nitrosoammina (DNANA), con particolare attenzione per la definizione del limite inferiore di rivelabilità. Nei casi considerati si può realizzare la determinazione diretta di quantità dell'ordine di 10 ppb, e si è verificata l'esistenza di una correlazione lineare tra limite inferiore di rivelabilità e numero di atomi di C nella catena alifatica. A pH=3 la dipendenza lineare della corrente di picco dpp è rigorosamente rispettata fino a concentrazioni di ca. 1ppm. I potenziali di picco dpp, in queste condizioni, per tutti i termini considerati dipendono trascurabilmente dalla concentrazione della specie elettroattiva, ma non sono sufficientemen-

te distanziati da consentire un'analisi diretta di loro miscele. In qualche caso, ad es. DENA + DNBNA, per cui la differenza tra i potenziali di picco è ca. 150 mV, i picchi dpp sono parzialmente sovrapposti e consentono stime semiquantitative con errori del 10-20 % in eccesso rispetto al teorico, se i componenti sono nel rapporto 1:1. La stima è assai più soddisfacente se, sempre a livello di tracce, si hanno rapporti di concentrazione 10:1. La necessità di separare i componenti la miscela o di concentrarli prima delle operazioni analitiche ha suggerito di valutare la possibilità di impiego di carboni attivi come adsorbenti per questi scopi.

E' stata quindi condotta una indagine preliminare su un carbone attivo commerciale in polvere utilizzando tecniche elettrochimiche. La complicazione derivante dalla attività elettrochimica del carbone stesso e da quella interfasale dei nitrosoderivati non ha impedito di eseguire misure polarografiche dirette su soluzioni acquose di nitrosoderivati contenenti carbone attivo in sospensione, in condizioni opportune, o sul liquido surnatante, ad equilibrio di adsorbimento raggiunto. Il calo di altezza del picco di riduzione dpp del nitrosocomposto considerato, corrispondente alla quantità adsorbita su carbone attivo, è utilizzato per costruirne indirettamente l'isoterma di adsorbimento.



L'adsorbente studiato è in grado di estrarre efficacemente dall'ambiente acquoso solo i termini a peso molecolare più elevato, come illustra la fig.1. Tale comportamento si rivela utile per la risoluzione di miscele binarie di componenti a diversa adsorbibilità. Dai parametri della isoterma di DNBNA linearizzata (fig.2)



$$1/q_e = 1/Q_o + 1/(Q_o \cdot b) \cdot 1/C_{eq}$$

(dove q_e = numero di moli di soluto adsorbite da 1 gr. di carbone in equilibrio con la concentrazione C_{eq} nella fase acquosa, Q_o = numero di moli di adsorbato necessarie per saturare la superficie dell'unità di peso dell'adsorbente, $b = \text{cost.} \propto \Delta H_{ads}/RT$), nell'ipotesi di formazione di un monostrato, è stata valutata l'area specifica del carbone attivo in questione, risultata di ca. 1200 mq/gr. in ottimo accordo con quella determinata per assorbimento di N_2 con metodo B.E.T. (1290 mq/gr.). E' considerata l'influenza delle proprietà fisiche e chimiche sulle proprietà adsorbenti del carbone.

- 1-P.N.MAGEE, J.M.BARNES-Adv.Cancer Research, 10(1967)163.
- 2-E.K.WEISSBURGER-Chem.Eng.News, 44(1966)124.
- 3-J.D.OCHUN, M.C.ARCHER in "Environmental N-nitroso compound analysis and formation" E.A.Walker et al. eds, IARC Scientific Publication n.14, Lyon, 1976.
- 4-F.PULIDORI, G.BORGHESANI, C.BIGHI, R.PEDRIALI-J.Electroanal.Chem. 27(1970)385; ibid. 32(1971)303; Annali Univ. Ferrara, NS, Vol.IV-Chimica Pura ed Applicata-(1979)51.

(°) Lavoro finanziato dal Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) - Programma finalizzato "Promozione della qualità dell'ambiente".

ELETTROADSORBIMENTO DI FLUOROALCOOLI SU Hg.
1,1,1,3,3,3,ESAFLUOROPROPAN-2-OLO.

F.PULIDORI, R.PEDRIALI, G.BORGHESANI, C.BIGHI.

Università di Ferrara, Cattedra di Analisi Chimica Strumentale.

Nel quadro di un programma riguardante lo studio dell'attività interfasale di composti alifatici ossidrilati, vengono illustrati risultati sperimentali sull'elettroadsorbimento di 1,1,1,3,3,3esafluoropropan-2-olo (HFIPA) scelto come molecola modello per evidenziare gli effetti interfasali prodotti dalla sostituzione di atomi di idrogeno nell'adsorbendo con atomi di fluoro a maggiore densità elettronica. Sono state eseguite misure elettrocapillari e misure di capacità differenziale. Per la realizzazione di queste ultime è stato assemblato un ponte di impedenza con particolari innovazioni per quanto concerne la rilevazione del punto di equilibrio. Sono state eseguite tarature con vari elettroliti di riferimento a varie frequenze e viene illustrata l'opportunità dell'uso di Na_2SO_4 come elettrolita di fondo per le misure di elettroadsorbimento. HFIPA manifesta un massimo di adsorbimento a carica di elettrodo positiva ($\approx + 2 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$) in apparente contrasto col comportamento degli alcoli alifatici totalidrogenati. Ciò è confermato dallo spostamento verso valori più negativi del potenziale di carica nulla $E_{\text{c}=\text{0}}$ al crescere della concentrazione di HFIPA. Questo punto è discusso in termini di stato elettrico del doppio strato e di proprietà molecolari dell'adsorbato. Viene discussa l'isoterma obbedita, di tipo Frumkin con parametro di interazione attrattivo, la dipendenza dell'equilibrio di adsorbimento dalle variabili elettriche ed il possibile significato del parametro di interazione. In questo contesto una particolare attenzione è stata dedicata alla definizione accurata dell'area elettrodica impegnata da una molecola di adsorbendo, (o eccesso superficiale Γ^{max}) in condizioni di saturazione di isoterma $\Gamma/\Gamma^{\text{max}} = \theta = f(c)$, necessaria per una corretta descrizione della stessa. Ciò è importante soprattutto quando la condizione di saturazione non è raggiungibile sperimentalmente in modo univoco.

Il dato elettrochimico è confrontato con quelli dedotti da modelli molecolari di Briegleb o dal volume intrinseco secondo le calotte atomiche di Bondi, da misure di densità su HFIPA liquido puro, dai dati critici di HFIPA gassoso e infine dal suo volume molare parziale a diluizione infinita. Il confronto dei dati mostra che lo stato dell'adsorbato è più simile a quello di un gas bidimensionale compresso che non a quello di un liquido puro, che sono ancora possibili interazioni col solvente all'interfase, che l'uso di \int_{\max} dedotto per via elettrochimica è giustificabile. Sono state inoltre valutate, sempre ai fini di un trattamento corretto del problema, le possibili interazioni soluto-soluto e soluto-solvente che possano influenzare sia l'attività dell'adsorbato organico che quella dell'elettrolita di supporto. Ciò è stato realizzato sia mediante misure di f.e.m. di celle galvaniche senza trasporto a concentrazione variabile di HFIPA, che mediante la misura corrispondente del suo volume molare parziale. Sono state definite le condizioni per mantenere costante l'attività dell'elettrolita a concentrazione variabile di HFIPA. Determinazioni analoghe, a titolo di confronto sono state condotte sull'isomero total-idrogenato isopropanolo (iPrOH). I risultati delle misure volumetriche sono in accordo con quelle di f.e.m. ed evidenziano le capacità strutturanti di HFIPA nei confronti dell'acqua in seno alla soluzione, con effetti che probabilmente persistono anche all'interfase, e comunque da considerare nel trattamento dell'equilibrio di elettroadsorbimento. Le misure di capacità differenziale ed elettrocapillari prodotte in condizioni di elettrolita ad attività o concentrazione costante, unitamente ai dati di cui sopra vengono utilizzate per una discussione approfondita del problema.

Elettrodi a membrana liquida per la determinazione
di acidi organici

Luigi Campanella e Tommaso Ferri - Istituto di Chimica Analitica, Università, Roma - Consiglio Nazionale delle Ricerche

Nel quadro di un programma di ricerca in corso avente per oggetto la messa a punto di elettrodi a membrana sensibili a composti di interesse biologico e farmaceutico, in questa comunicazione viene discussa la preparazione di elettrodi a membrana sensibili agli ioni ossalato ed acetato, ne vengono analizzate le caratteristiche e studiate alcune applicazioni pratiche. L'interesse per tali elettrodi discende dalla considerazione che l'acido ossalico e l'acido acetico sono entrambi assai diffusi nel regno vegetale sotto forma di sali e di esteri e che inoltre l'acido ossalico è anche un composto di interesse medico in relazione alla sua presenza nell'urina in corrispondenza di stati patologici.

Gli elettrodi che abbiamo preparato sono del tipo già sperimentato per la determinazione dello ione nicotinato e dello ione benzoato. Il sensore è rappresentato da una membrana liquida costituita da una soluzione in 1-decanolo di un sale, appositamente preparato, dell'ammonio quaternario con l'anione dell'acido al quale lo elettrodo è sensibile (tabella I). Gli elettrodi preparati rispondono linearmente rispettivamente negli intervalli di concentrazione $3 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ M (ossalato) e

da $1 \cdot 10^{-2}$ M in avanti (acetato): da ciò deriva un interesse analitico assai limitato per l'elettrodo ad acetato in considerazione dei valori assai elevati di concentrazione ai quali risponde. Le costanti di selettività sono assai alte per gli anioni monovalenti; i tempi di risposta dell'ordine di qualche secondo e, a differenza di quanto avviene negli elettrodi a membrana solida, praticamente indipendente dalla agitazione della soluzione, se superiore ad un certo valore minimo. I valori delle pendenze risultano funzione della concentrazione del sale di ammonio quaternario nella soluzione che costituisce la membrana. Sia dal punto di vista degli intervalli di concentrazione che da quello delle pendenze effetti positivi possono essere registrati utilizzando altri solventi: ad esempio l'1-undecanolo si è rilevato assai utile per ampliare verso il basso il campo delle concentrazioni esplorabili. I due elettrodi possono essere utilizzati o applicando il metodo delle aggiunte o per titolazione potenziometrica rapida e precisa di soluzioni degli acidi con soluzioni di idrossido di sodio (fig.1). Buoni risultati sono stati conseguiti nel tentativo di determinazione dei due acidi in matrici vegetali naturali, estratte in fase organica, fatte essiccare e riprese con acqua.

Bibliografia

- 1) L. Campanella, D. Gozzi, T. Ferri, *Analyst*, 102, 723 (1977)
- 2) L. Campanella, D. Gozzi, *Ann. Chim.*, 67, 345 (1977)
- 3) M. T. Benignett, L. Campanella, T. Ferri, *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1979) in corso di stampa

Tabella I : Analisi elementare dei sali di ammonio quaternario preparati secondo la reazione : trimetilcetilammonio bromuro + argento X (X = ossalato o acetato) = trimetilcetilammonio Z + argento bromuro

sale	carbonio		azoto		idrogeno	
	teor.	det.	teor.	det.	teor.	det.
TMCA ox	73,1	72,8	4,3	4,0	12,9	12,5
TMCA ac	73,4	73,4	4,1	4,4	13,2	12,8

Tabella II : valori della pendenza in funzione della concentrazione della soluzione nella membrana liquida

concentrazione	$1 \cdot 10^{-2} M$	$2,5 \cdot 10^{-2} M$	$5 \cdot 10^{-2} M$	$1 \cdot 10$
elett.				
ossalato		-25 (mV/decade)	-27,5	-29,5
acetato		-45	-48	-52

Fig. 1 : titolazione potenziometrica con elettrodo a membrana liquida di una soluzione di acido ossalico con una soluzione di idrossido di sodio (curve registrata direttamente con banco di titolazione con registratore ed autoburetta.)



P. LANZA, P.L. BULDINI*, D. FERRI

DETERMINAZIONE DEL MOLIBDENO NEGLI ACCIAI MEDIANTE POLAROGRAFIA DIFFERENZIALE AD IMPULSI

ISTITUTO CHIMICO "G. CIAMICIAN", UNIVERSITA' DI BOLOGNA

*C.N.R., LABORATORIO LAMEL,

BOLOGNA

E' ben noto che gli ioni molibdato, in presenza di nitrati, danno un gradino polarografico ben sviluppato ed eccezionalmente elevato. E' stato ben presto riconosciuta la natura catalitica di tale processo elettrodico e, come tale, il fenomeno si affianca agli altri casi osservati di riduzione dello ione nitrato catalizzata da sali di lantanio (III), cerio (III), neodimio (III), zirconio (IV) o uranio (VI).

L'entità dell'effetto catalitico del molibdato sull'incremento della corrente polarografica, è messo in evidenza dai seguenti valori della costante polarografica ($I = i_d / c m^{2/3} t^{1/6}$) rilevata in alcuni elettroliti supporto: $I = 1,78$ (H_2SO_4 5 M); $I = 2,03$ (citrato trisodico 0,1 M e NaCl 3 M); $I = 170$ (NH_4NO_3 2 M e HNO_3 0,25 M).

Anche se non mancano applicazioni analitiche dell'attività catalitica polarografica del molibdeno, è convinzione degli autori che tale singolare proprietà non sia ancora stata adeguatamente sfruttata e, in particolare, non si siano considerate sufficientemente le possibilità offerte dalle più moderne tecniche polarografiche. A questo fine si è cercato di portare un primo contributo esaminando le possibili applicazioni della polarografia differenziale ad impulsi al dosaggio del molibdeno negli acciai.

Dato il potenziale relativamente positivo del gradino polarografico ($E_{1/2} -0,25$ V (E.C.S.) ca.) e l'effetto rilevante, ma allo stesso tempo assai specifico, del processo catalitico, era prevedibile la possibilità di dosare il molibdeno in modo non parti-

colarmente complicato da interferenze dovute ad altri ioni.

E' stato messo a punto un dosaggio diretto del molibdeno per acciai o leghe contenenti più dell'1% di molibdeno che prevede semplicemente la dissoluzione del campione e la misura polarografica. Acciai più poveri di molibdeno o contenenti il molibdeno addirittura in tracce (meno dello 0,001%) si possono ugualmente analizzare, previa una separazione del Fe(III) mediante scambio ionico.

Si riportano in tabella alcuni risultati:

Campione	% Mo dich.	% Mo trov.	n. di deter.	s	S _r %	Composizione % (el. princ.)
BCS 220/2	4,92	4,94	8	0,101	2,0	W(6,97),Cr(5,12 V(1,94),Co(0,32 C(0,88),Cu(0,09
WD 50 SIAS*	5,05	4,89	6	0,048	1,0	W(6,30),Cr(4,15 V(1,85),C(0,87)
WD 55 SIAS*	5,00	4,93	5	0,099	2,0	W(6,10),Cr(3,75 V(2,05),Co(5,00 C(0,85)
BCS 172/3	0,50	0,505	6	0,0035	0,7	C(2,20),Cr(0,56 Cu(1,50),Si(,63 Mn(0,64)
BCS 453	0,075	0,0754	6	0,0002	0,3	W(0,30),Cr(0,24 C(0,21),Cu(0,15
BCS 321	0,068	0,0685	6	0,0003	0,4	W(0,068),Cr(0,106 C(0,38);Mn(0,13
BCS 149/3	<0,001	0,00033	6	0,00005	15,2	C(0,002),Cr<0,001 V<0,001,Cu<0,001

*Campioni commerciali, analisi media di produzione.

P.L. BULDINI, D. FERRI*, P. LANZA*

DETERMINAZIONE POLAROGRAFICA DI ARSENICO IN ACIDO FOSFORICO PER USO ELETTRONICO

C.N.R., LABORATORIO LAMEL,

BOLOGNA

*ISTITUTO CHIMICO "G. CIAMICIAN", UNIVERSITA' DI BOLOGNA

Il contenuto di arsenico dell'acido fosforico concentrato, utilizzato nella tecnologia del silicio per componenti elettronici, non deve superare 100-200 p.p.b. a causa dell'effetto drogante che esso ha sul silicio.

I metodi comunemente usati per determinare il contenuto di arsenico si basano sulla separazione di tale elemento mediante generazione di arsina e sua successiva determinazione. Il metodo polarografico evita questo passaggio e permette la determinazione diretta nella stessa soluzione del campione, dopo aver convertito tutto l'arsenico ad As(III).

E' stato approfondito il comportamento polarografico dell'arsenico in acido fosforico, rilevando la necessità di ridurre l'elemento nella sua forma trivalente, l'unica polarograficamente attiva in tale ambiente. Le condizioni migliori di riduzione, che permettono un recupero dell'88-89% (ben riproducibile, $\pm 1\%$), sono: riscaldamento di due ore a 115°C in acido fosforico 9,5 M con una concentrazione iniziale di sodio solfito pari a circa 1,1 M.

Dopo la fase di riduzione e l'allontanamento dell'anidride solforosa residua, la soluzione è direttamente sottoposta a misura polarografica. Si rileva il picco a $-0,50\text{ V}$ (E.C.S.).

Con l'uso della polarografia differenziale ad impulsi, si possono determinare 50 p.p.b. As, con una deviazione standard relativa del 5-8%.

Col metodo proposto si può anche determinare in quale forma ionica l'arsenico sia presente nel campione, polarografando la solu-

zione prima (As(III)) e dopo (As(totale)) la riduzione con solfito.

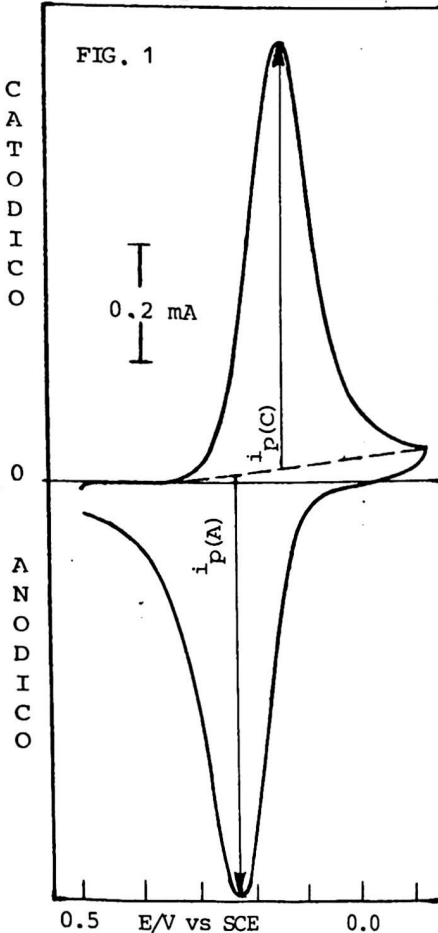
Il piombo è l'unico possibile interferente, se presente in quantità paragonabili a quelle dell'arsenico, tra gli elementi solitamente presenti nell'acido fosforico commerciale, avendo il picco a $-0,42$ V (E.C.S.). L'eccesso di piombo può essere facilmente rimosso elettrolizzando preventivamente il campione a $-0,47$ V (E.C.S.) su catodo di mercurio.

APPLICAZIONI ELETTROANALITICHE DEL CARBONE VETROSO
RETICOLARE (RVC)

Daniele Calasanzio e Roberto Marassi

Istituto Chimico, Università di Camerino

Il carbone vetroso reticolare (RCV - Chemotronics International Inc., Ann Arbor, Mich.) possiede tutte le caratteristiche di inerzia chimica proprie del carbone vetroso compatto associate ad una struttura porosa rego-



lare. Il rapporto area superficiale/volume libero (il tipo RVC A 100 ha ad esempio un'area superficiale pari a $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ (1) ed un volume libero eguale al 90% del volume geometrico) rende questo materiale particolarmente adatto alla costruzione di elettrodi nei quali l'intera soluzione da esaminare è contenuta all'interno dell'elettrodo. Questo porta come conseguenza che, come accade in una "thin layer cell", l'elettrolisi della soluzione può essere completata in un breve periodo di tempo con la diffusione come solo mezzo di trasporto di massa.

Fino ad ora le applicazioni di questo materiale come elettrodo, note in letteratura, sono limitate alla realizzazione di elettrodi thin layer otticamente traspa-

renti per esperienze di spettroelettrochimica (2) e la preparazione di un elettrodo del tipo "flow through" (3).

Le esperienze condotte in questo laboratorio e descritte in questo lavoro riguardano sia la dimostrazione che un elettrodo molto più grande di quello usato in ref.2 funziona come una "thin layer cell" sia l'applicabilità di tecniche quali la "differential pulse voltammetry" e "anodic stripping differential pulse voltammetry" ad elettrodi di questo tipo per applicazioni elettroanalitiche.

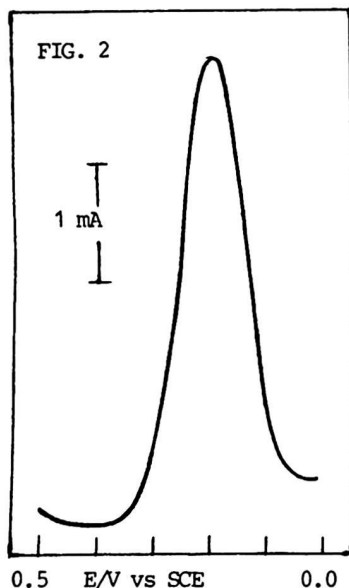
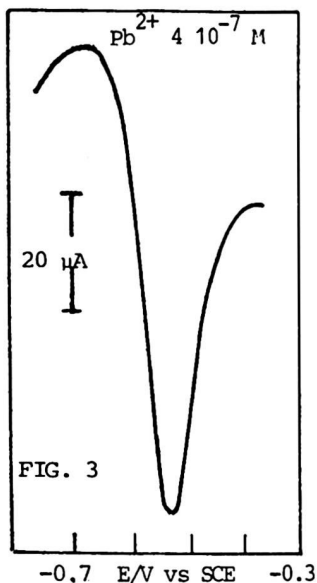


Fig. 1 mostra un voltammogramma ciclico (2 mV s^{-1}) ottenuto in una soluzione di $\text{Fe}^{3+} 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in 1 M KCl . Come si può vedere la forma è quella classica ottenibile utilizzando la stessa forma d'onda in un "thin layer cell". I valori di $i_p(C)$ e $i_p(A)$ sono uguali ed indicano che la reazione avviene completamente all'interno dell'elettrodo e che la diffusione nella soluzione è negleggiabile.

Fig. 2 mostra un voltammogramma ad impulsi differenziali ottenuto nella stessa soluzione. Come si può vedere esso ha la forma classica dei segnali ottenuti con questo tipo di tecnica ed una corrente di picco molto

L'elettrodo utilizzato consiste semplicemente di un cilindro di materiale forzato in un tubo di vetro aperto sul fondo (volume geometrico circa 2 cm^3). Il contatto è assicurato da un filo di platino infilato nell'elettrodo e fissato sulla base non esposta alla soluzione con resina epossidica. L'elettrodo viene immerso nella soluzione in esame fino ad altezza opportuna e si riempie per capillarità. La soluzione può essere cambiata borbottando azoto attraverso l'elettrodo.

Fig. 1 mostra un voltammogramma ciclico (2 mV s^{-1}) ottenuto in una soluzione



grande.

Fig. 3 mostra un polarogramma di stripping anodico ottenuto con la tecnica ad impulsi differenziali in una soluzione di Pb²⁺ 4 10⁻⁷ M in tampone acetato. La curva è relativa alla ossidazione di piombo metallico depositato per 20" sull'elettrodo preventivamente ricoperto elettrochimicamente con mercurio. Nelle condizioni di Fig. 3 l'impulso di potenziale è di soli 10 mV. Correnti di picco più elevate in soluzioni fino a 10⁻⁸ M in Pb²⁺ sono state ottenute utilizzando tempi di deposizione più lunghi (praticamente corrispondenti alla completa deposizione di tutto il piombo contenuto nella soluzione all'interno dell'elettrodo) ed impulsi di

potenziale più elevati.

I risultati sono comparabili con quelli ottenuti da De Angelis ed altri (4) utilizzando "thin layer cells" aventi volumi molto più bassi e molto più laboriose sia da preparare che da utilizzare.

Bibliografia.

- 1) Chemotronic International, Inc., Bulletin 176R2k.
- 2) V.E.Norvell and G.Mamantov, Anal. Chem., 49, 1470 (1977).
- 3) A.N.Strohl and D.J.Curran, Anal. Chem., 51, 353 (1979)
- 4) T.P.De Angelis, R.E.Bond, E.E.Brooks and W.R.Heineman, Anal. Chem., 49, 1792 (1977).

STUDIO VOLTAMMETRICO DI COMPOSTI FOSFINO-CARBONILICI DEL RENO(1). ISOMERIZZAZIONE fac-mer

G.A.Mazzocchin, R. Seeber

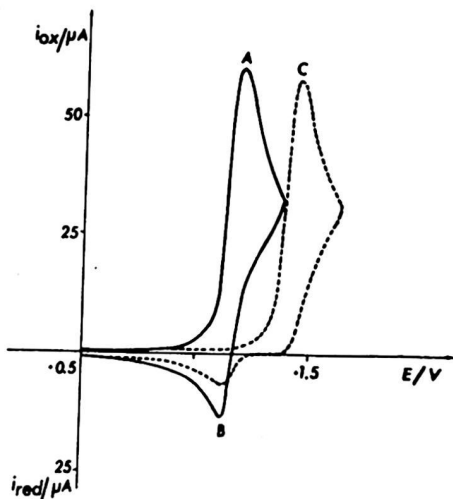
Istituto di Chimica Generale dell'Università di Siena

U. Mazzi, E. Roncari

Laboratorio di Chimica e Tecnologia dei Radioelementi del C.N.R. - Padova

Nell'ambito dello studio del comportamento redox dei composti di coordinazione degli elementi di transizione, riportiamo i risultati ottenuti nello studio dell'ossidazione anodica in ambiente aprotico del complesso del renio(1) $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, nelle due forme isomere facciale e meridionale.

In figura sono riportati i voltammogrammi ciclici registrati con un elettrodo di platino su soluzioni di mer- (---) e di fac- $\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (----), entrambi $1.2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, in acetonitrile, con TEAP 0.1M quale elettrolita supporto, ad una velocità di scansione del potenziale di $0.2 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. I valori dei potenziali di picco relativi all'ossidazione dei due composti sono risultati pari a $+1.20 \text{V}$ e $+1.45 \text{V}$ vs. SCE, rispettivamente. Si può notare anzitutto che il picco catodico registrato dopo aver attraversato il picco d'ossidazione dell'isomero fac coincide con quello immediato associato all'ossidazione dell'isomero mer. Prove di voltammetria ciclica con velocità di scansione del potenziale, v , nell'intervallo $0.05\text{--}100 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ e di cronoamperometria per tempi compresi tra $2 \cdot 10^{-3}$ e 5s permettono di appurare che l'isomero mer subisce una ossidazione globalmente bieletronica per $v > 0.5 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ e per $t < 1.0 \text{s}$. A velocità inferiori e tem-



pi superiori i valori di $i/v^{1/2}$ e di $i \cdot t^{1/2}$ aumentano sensibilmente, indicando un incremento dell'elettronicità apparente del processo di ossidazione.

Valori del tutto analoghi di $i/v^{1/2}$ e di $i \cdot t^{1/2}$ sono ottenuti per l'isomero fac alla stessa concentrazione, fino a $5V \cdot s^{-1}$ e $0.2s$ rispettivamente. A velocità superiori e tempi inferiori l'elettronicità apparente si discosta progressivamente dal valore 2 per raggiungere un valore prossimo all'unità alle più elevate velocità ed ai più bassi tempi esplorati. Corrispondentemente si osserva una diminuzione del rapporto $i_{p(B)}/i_{p(C)}$ e la comparsa di un nuovo picco catodico immediatamente associato al picco C.

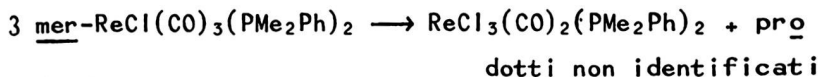
In base all'insieme di questi dati si può dedurre che in corrispondenza al sistema di picchi A-B si ha la ossidazione della specie mer $Re(I)$ a mer $Re(III)$ e successiva riduzione di quest'ultima. Per contro, in corrispondenza al picco C sono operanti meccanismi diversi, a seconda dei tempi di intervento. A tempi molto brevi è possibile osservare l'ossidazione del complesso fac $Re(I)$ a fac $Re(II)$ (e, per inversione del senso di scansione del potenziale, la riduzione di quest'ultimo); tuttavia, la specie fac $Re(II)$ subisce rapida isomerizzazione a mer $Re(II)$, che è ossidabile ai potenziali di lavoro e dà luogo alla specie mer $Re(III)$ riducibile al picco B.

Utilizzando le opportune curve di lavoro è stato possibile calcolare il valore della costante cinetica della reazione di isomerizzazione, mediante dati di voltammetria ciclica [1] e di cronoamperometria [2]. I due metodi hanno portato a valori in buon accordo tra loro: $90 \pm 10 s^{-1}$ e $60 \pm 10 s^{-1}$, rispettivamente.

Elettrolisi a potenziale controllato condotte su soluzioni dei due composti portano in entrambi i casi alla formazione del complesso $ReCl_3(CO)_2(PMe_2Ph)_2$, in quantità pari a circa il 30% rispetto al prodotto iniziale, col consumo di due Faradays di carica per mole di composto iniziale, solo se il potenziale dell'elettrodo è fissato ad un valore corrispondente alla parte ascendente del picco voltammetrico. A potenziali più anodici è consumata una maggior quantità di carica, presumibilmente per l'ossidazione dei prodotti non determinati della reazione chimica che porta al prodotto finale identificato.

Questo incremento di elettronicità rende ragione degli andamenti osservati ai lunghi tempi di intervento.

I processi di ossidazione possono essere quindi così schematizzati:



BIBLIOGRAFIA

- 1) R.S.Nicholson e I.Shain, *Anal.Chem.*, 36(1964)706
- 2) M.D.Hawley e S.W.Feldberg, *J.Phys.Chem.*, 70(1966) 3459

DETERMINAZIONE AMPEROMETRICA DEL CLORAMFENICOLO

M.Forina, C.Armanino, C.Calcagno.

Istituto di Scienze Farmaceutiche, Univ. di Genova.

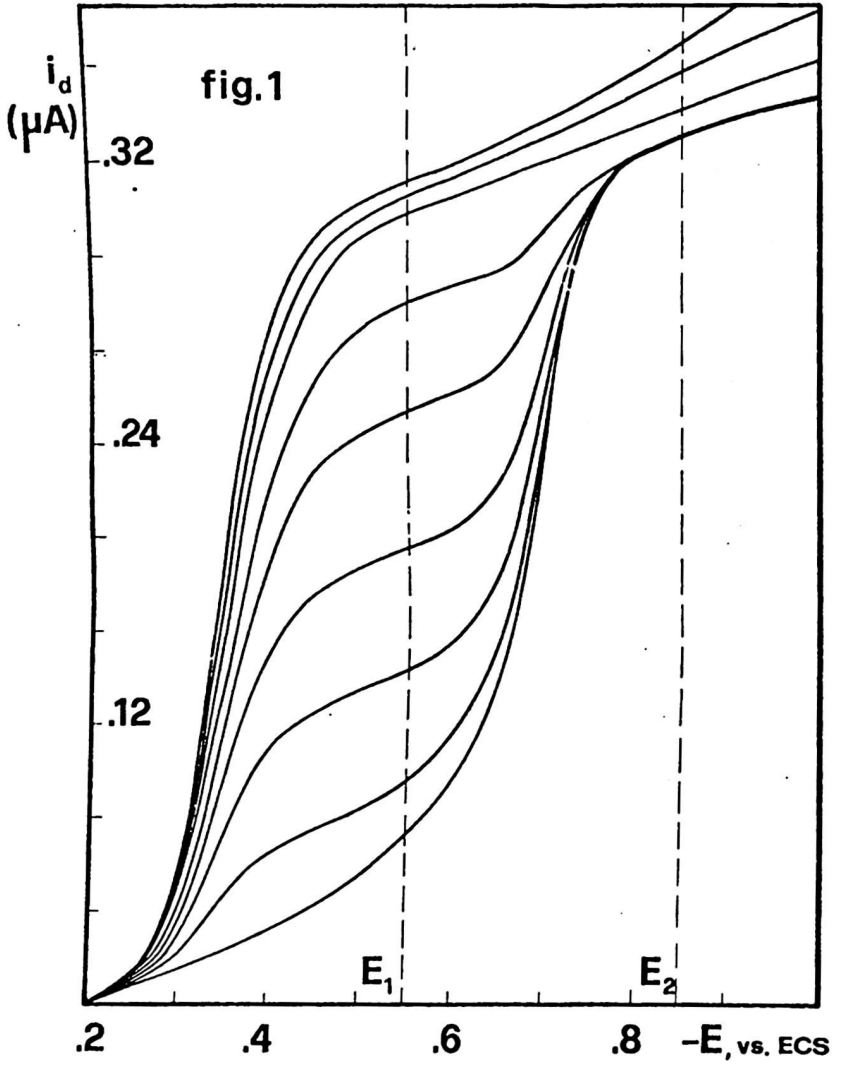
E' noto che i depolarizzanti, che consumano ioni idrogeno riducendosi, mostrano in ambienti non tamponati, oltre all'onda normale in cui gli ioni idrogeno sono forniti dal solvente, un'onda anticipata in cui gli ioni idrogeno sono forniti da un secondo donatore (p.e. acido forte). L'altezza dell'onda anticipata diventa eguale all'altezza dell'onda normale in assenza di secondo donatore quando

$$(1) \quad m_{af} = \left[\frac{D_d}{D_{H^+}} \right]^{\frac{1}{n}} m_d$$

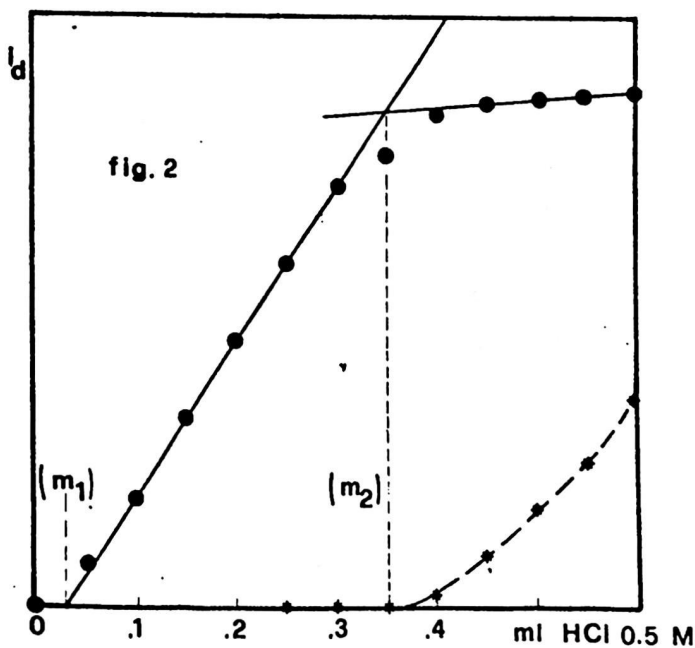
dove m_{af} e m_d sono le quantità (moli) di acido forte monoprotico e di depolarizzante, D_d e D_{H^+} i coefficienti di diffusione del depolarizzante e dello ione idrogeno solvatato, ed n è il numero di protoni consumati dalla riduzione di una molecola di depolarizzante.

La (1) è la base teorica per la titolazione amperometrica con acido forte di depolarizzanti che consumano ioni idrogeno nel processo di riduzione. Tra questi sono i composti organici contenenti il nitrogruppo, o perchè presente nella molecola di interesse o perchè introdotto con tecniche di derivatizzazione (molte di queste sono state recentemente sviluppate in funzione di separazioni con HPLC e soprattutto per composti di interesse farmaceutico; la maggior parte dei reattivi per la derivatizzazione contiene uno o più nitrogruppi). La facilità di riduzione del nitrogruppo fa sì che sostanze che lo contengono siano frequentemente determinate mediante tecniche elettrochimiche, con buoni risultati anche a livello di tracce ed in matrici biologiche.

Difficoltà, che impediscano o rendano inaccurata la determinazione, possono risultare da fenomeni di adsorbimento, con splitting, shift e deformazioni dell'onda polarografica, e dalla parziale sovrapposizione tra la prima onda (riduzione ad idrossilammina) e la



seconda (riduzione ad ammina). Queste difficoltà possono essere superate effettuando la determinazione per via titrimetrica. La fig.1 illustra il comportamento polarografico del cloramfenicolo. L'onda risulta dalla riduzione ad idrossilammina a dalla, parzialmente sovrapposta e fortemente irreversibile, riduzione ad ammina. Sono indicati i potenziali E_1 ed E_2 a cui viene misurata la corrente durante la titolazione. La corrente (E_1) ha un andamento caratterizzato da tre rami rettilinei, le cui intersezioni (fig.2) permettono di ottenere: la quantità di acido forte m_1 necessaria per neutralizzare l'alcalinità dell'elettrolita base, la quantità in acido forte $m_{af}=m_2-m_1$ da introdurre nella (1) per ottenere m_d , essendo stata determinata la costante $(D_d/D_H^+)^{1/2} n$ per titolazione di una soluzione standard. La corrente ad E_2 si mantiene costante sino a quando la concentrazione degli ioni idrogeno in soluzione non supera la quantità necessaria alla riduzione ad idrossilammina. Quindi la corrente aumenta in quanto l'eccesso di ioni idrogeno è disponibile per anticipare l'onda di riduzione ad ammina.



COMPORAMENTO ELETTROCHIMICO DI SOLFURO E POLISOLFURO
IN TIOCIANATI ALCALINI FUSI

Milla Andreuzzi Sedea e Mario Fiorani

Istituto di Chimica Analitica, Universita' degli Studi
di Padova.

Lo studio di specie derivanti dalla dissoluzione di solfuri, polisolfuri e zolfo in sali fusi e solventi non acquosi aprotici, e' stato oggetto di notevole interesse in questi ultimi anni (Cfr. 1-10).

Lo scopo del presente lavoro e' di valutare il comportamento elettrochimico degli ioni solfuro e tetrasollfuro nella miscela eutettica fusa di tiocianato di pottassio e di sodio (73,7 mole% di KSCN) nell'intervallo di temperatura 150-200°C, in vista anche di una loro eventuale applicazione come coppie redox in batterie.

La voltammetria ciclica e la voltammetria ricavata dalle curve corrente-tempo, con microelettrodo di Pt ed elettrodo di riferimento di Ag/Ag₂S, erano le tecniche usate.

E' noto (11) che per ossidazione del solvente si possono formare oltre al radicale SCN' (prodotto primario), le specie (SCN)₃⁻, [(SCN)₃]_x e (SCN)_n e che per riduzione si formano solfuro e cianuro (Cfr. 1, 4, 6).

Invertendo il potenziale, dopo la scansione catodica, si notano tre picchi che potrebbero essere ascritti rispettivamente ai seguenti processi:



i cui potenziali di picco sono circa -100, +150, +300 mV rispettivamente.

Nell'ambito delle ricerche elettrochimiche la voltammetria ciclica di soluzioni di Na₂S₄ a 150° e 190°C

porta a voltammogrammi che presentano un picco di ossidazione ($E_p \simeq +300$ mV) dalla caratteristica forma di un processo che porta alla formazione di un deposito.

La reazione 3) potrebbe essere responsabile di questo processo in quanto e' noto (12) che il tetrasolfuro si dissocia secondo la reazione $S_4^2 \rightleftharpoons 2 S_2^-$ con conseguente formazione dell'anione radicale S_2^- , responsabile della colorazione verde della soluzione (13). Si ha evidenza della formazione del deposito dalle pendenze ricavate dai diagrammi $E/\log(i_p-i)$ che danno rispettivamente a 150° e a $190^\circ C$ i valori sperimentali: 61,1 e 49,0 mV contro i teorici 60,4 e 55,1 mV per un processo monoelettronico.

Una ulteriore convalida di quanto riportato si ha anche dai voltammogrammi ottenuti dalle curve corrente-tempo; le pendenze dei diagrammi $E/\log(i_d-i)$ hanno i valori di 83,8 e 90,0 mV contro i teorici 83,7 e 91,7 mV sempre per un processo monoelettronico alle due temperature. Se si inverte il potenziale, dopo la scansione anodica, nella voltammetria ciclica a $150^\circ C$, si nota un picco (caratteristico di uno "stripping") che, a bassa velocita' (inferiore a 50 mV/sec) appare ad un potenziale di circa 200 mV, ad alta velocita' (superiore a 300 mV/sec) a circa 100 mV; a velocita' intermedie sono invece presenti entrambi i picchi. Questo fatto non si verifica a temperatura di $190^\circ C$ dove, a qualunque velocita' di scansione, appare il solo picco al potenziale di circa 200 mV.

Tenendo conto di questi fatti sperimentali si ritiene che il picco a 200 mV sia dovuto alla riduzione di S_2 a S_2^- , mentre quello a 100 mV alla riduzione di una forma di zolfo piu' complessa, ad es. S_8 . A tale proposito appare interessante far notare che l'aggiunta di zolfo elementare al solvente puro da' un picco in riduzione, ad un potenziale di circa 50 mV, che si puo' ascrivere alla riduzione della specie S_8 , che, come e' noto (Cfr. 14-16), costituisce la forma piu' stabile dello zolfo a temperature inferiori a $160^\circ C$.

Una riprova della validita' dei processi: 1), 2) e 3) sopra riportati deriva dal voltammogramma composito, ricavato dalle curve corrente-tempo, dove si osserva che il rapporto dell'altezza dell'onda anodica e di quella

catodica e' circa $1/3$ e dove l'onda catodica si presenta come l'insieme di due onde (non ben separate) che presentano un rapporto circa $1/2$.

La voltammetria ciclica con scansione anodica di potenziale, nel caso di soluzioni di Na_2S , presenta tre picchi i cui potenziali appaiono a circa -100 , $+150$, $+300$ mV, di cui l'ultimo ascrivibile ancora alla formazione di zolfo solido da S_2^- , come si puo' dedurre dall'analisi dei diagrammi $E/\log(i_d-i)$. Gli altri due picchi possono essere attribuiti ai processi 1) e 2) che derivano dalla dissoluzione del solfuro di sodio che si scioglie come tale (6).

E' interessante notare che a 190°C , specialmente nel caso delle soluzioni di Na_2S_4 , appare un picco in ossidazione al potenziale di circa 630 mV, praticamente indipendente dalla velocita' di scansione. Questo picco potrebbe essere ascrivito alla formazione di una specie del tipo S_m^{2+} (derivante dall'ossidazione di una particolare forma di zolfo) in quanto il valore della pendenza dei diagrammi $E/\ln(i_p-i)^{1/2}/i$ risulta pari a $24,3$ mV, rispetto al valore teorico di $20,0$ mV relativo ad un processo bieletttronico. Forme positive dello zolfo quali S_m^{n+} (dove n puo' essere 2 o 4 ed m 1 o un multiplo di 2) sono state anche trovate in cloroalluminati fusi (10).

Bibliografia

- 1) R.E. PANZER, M.J. SCHAER, J. Electrochem. Soc. 112, 1136 (1965)
- 2) A. ELUARD, B. TREMILLON, J. Electroanal. Chem. 13, 203 (1967)
- 3) J.H. KENNEDY, F. ADAMO, J. Electrochem. Soc. 119, 1516 (1972)
- 4) B. CLEAVER, A.J. DAVIES, D.J. SCHIFFRIN, Electrochim. Acta 16, 747 (1973)
- 5) R.P. MARTIN, W.H. DOUB, Jr., J.L. ROBERTS, Jr., D.T. SAWYER, Inorg. Chem., 12, 1921 (1973)

- 6) P. CESCÓN, M. DRAGO, F. PUCCIARELLI, R. MARASSI, J. Electroanal. Chem. 59, 155 (1975)
- 7) R. MARASSI, G. MAMANTOV, J.Q. CHAMBERS, J. Electrochem. Soc. 123, 1128 (1976)
- 8) K.A. PAULSEN, R.A. OSTERYOUNG, J. Am. Chem. Soc. 98, 6866 (1976)
- 9) R. HUGLEN, F.W. POULSEN, G. MAMANTOV, R. MARASSI, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 14, 167 (1978)
- 10) R. MARASSI, G. MAMANTOV, M. MATSUNAGA, S.E. SPRINGER, J.P. WIAUX, J. Electrochem. Soc. 126, 231 (1979)
- 11) F. PUCCIARELLI, P. CESCÓN, M. HEYROVSKÝ, J. Electrochem. Soc. in corso di stampa
- 12) B. CLÉAVER, A.J. DAVIES, Electrochim. Acta 18, 741 (1973)
- 13) D.M. GRUEN, R.L. Mc BETH, A.J. ZIELEN, J. Am. Chem. Soc. 93, 6691 (1971)
- 14) M. SCHMIDT, Angew Chem. 12, 445 (1973)
- 15) B. MEYER, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 18, 287 (1976)
- 16) R. STEUDEL, H.J. MÄUSLE, Z. Naturforsch. 33a, 951 (1978)

Polarografia dei complessi formati dallo ione Ni(II) con glicina, N-metilglicina, N,N-dimetilglicina, l-prolina in soluzione acquosa.

P. Amico, P. G. Daniele, G. Ostacoli
 Istituto di Analisi Chimica Strumentale
 Università di Torino

I valori delle costanti di stabilità ottenuti per via potenziometrica dei complessi formati dallo ione Ni(II) con glicina N-metilglicina(1), N,N-dimetilglicina(2) e l-prolina (acido l-pirrolidin-2-carbossilico) mettono in evidenza l'influenza degli effetti sterici dovuti alla presenza di sostituenti sull'atomo di azoto aminico. Tuttavia, mentre la stabilità dei complessi di tipo NiA risulta diminuita a causa della presenza di sostituenti alchilici, dati ottenuti sulla formazione di complessi misti con 2,2'-dipiridile (dipy) indicano che la presenza di sostituenti aumenta la stabilizzazione della specie ternaria, ad es. del tipo $Ni(dipy)A_2$ (1)(2). L'analisi sistematica della dipendenza di $E_{1/2}$ dalla concentrazione del legante per processi irreversibili² consente, oltre allo studio dei parametri elettrocinetici, di ottenere indicazioni sul valore delle costanti di associazione e di dissociazione delle specie complesse che partecipano al processo di scarica. Tali dati possono essere di interesse nello studio dell'effetto dei sostituenti sulla stabilità sia dei complessi binari che ternari. Si è considerato il comportamento polarografico dei complessi sopra citati ripetendo, a scopo di confronto, le misure sul sistema Ni-glicina precedentemente riportate in letteratura (3).

Le soluzioni sono state preparate usando come elettrolita di fondo KNO_3 0.2 mol·dm⁻³ (t=25.0±0.2°C) e come soppressore di massimi carbossimetilcellulosa (0.005%). Le misure sono state eseguite usando come elettrodo di riferimento l'elettrodo ad Ag/AgCl con una altezza della colonna di Hg di 47.5 mm e tempi di gocciolamento di 0.4, 0.6 e 1.2 secondi. Sulla stessa cella usata per le misure polarografiche si è controllato potenziometricamente il valore di pH mediante un elettrodo di vetro. L'analisi delle curve intensità-potenziale è stata effettuata sia con il metodo dell'analisi logaritmica (4) che con un metodo non lineare di minimi quadrati (5), utilizzando programmi di calcolo scritti per il minicomputer P6060 Olivetti ed aventi la possibilità di ottenere la risoluzione di

due o più onde irreversibili sovrapposte. I sistemi considerati sono costituiti dalle quattro specie in equilibrio



la cui concentrazione relativa è determinata dal valore di pH. Si sono rilevati polarogrammi (in corrente continua, c.a. sovrainposta in 1° e 2° armonica, Kalousek) a concentrazione costante del legante in un campo di valori di pH compreso tra 4 e 10, con intervalli di circa 0.5 unità. Nel caso della glicina si è evidenziata la presenza di quattro onde polarografiche, in accordo con quanto riportato in letteratura (3), mentre con gli altri leganti considerati e nello stesso campo di valori di pH si sono evidenziate tre onde polarografiche. Le onde a $\text{pH} < 5$ possono essere attribuite alla scarica della specie Ni^{2+} e NiOH^+ : in accordo con quanto precedentemente osservato (5) i valori di k_{Ni} e k_{NiOH} risultano dipendenti dal tipo di legante presente in soluzione (5). Nel caso della N-metilglicina, N,N-dimetilglicina e l-prolina la scarica del complesso di tipo NiA_3^- non può essere evidenziata risultando a valori di potenziale troppo catodici. Per quanto riguarda l'influenza dei sostituenti sulla velocità di scarica, si osserva che questa aumenta fortemente per i complessi di tipo NiA^+ passando dalla glicina alla N,N-dimetilglicina, mentre il comportamento della l-prolina è molto simile a quello della glicina. I corrispondenti valori per i complessi di tipo NiA_2 risultano dello stesso ordine di grandezza della glicina per la N-metilglicina e l-prolina, mentre si osserva una forte diminuzione nel caso della N,N-dimetilglicina. Per quanto riguarda i parametri relativi alle velocità di formazione e di dissociazione dei complessi NiA_p , la presenza dei sostituenti influisce sulla velocità di formazione nel senso previsto; si osserva inoltre che la velocità di dissociazione per i leganti N-sostituiti è sensibilmente minore rispetto ai complessi formati dallo ione Ni(II) con glicina. Si è potuto mettere bene in evidenza questo effetto nel caso del complesso $\text{Ni}(\text{sar})_3^-$ (sar=N-metilglicina) dato il carattere fortemente cinetico dell'onda polarografica corrispondente alla scarica di $\text{Ni}(\text{sar})_2$. Tale comportamento potrebbe essere attribuito al rafforzamento del legame ione metallico-legante dovuto all'azione elettronepulsiva del sostituito metilico; questo risulterebbe in accordo con i rilevanti effetti di stabilizzazione precedentemente osservati per i complessi ternari $\text{Ni}(\text{dipy})\text{A}_2$ quando A è N-sostituito

Bibliografia

- 1) P.G.Daniele, P. Amico, G. Ostacoli, *Annali di Chimica* 66, 127 (1976)
- 2) P.G.Daniele, P. Amico, G. Ostacoli, *Annali di Chimica* 68, 933 (1978)
- 3) N. Ohnaka, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* 62, 245 (1975)
- 4) I. Ruzic, M. Branica, *J. Electroanal. Chem.* 22, 243 (1969)
- 5) C. Nishimara, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* 28, 17 (1970)

RESPONSO DELL'ELETTRODO CHEMIOSELETTIVO A SOLFURO
NELLE TITOLAZIONI ARGENTOMETRICHE

Giovanni Piccardi e Paola Cellini Legittimo

Istituto di Chimica Analitica - Università di Firenze

L'elettrodo selettivo è stato vantaggiosamente impiegato nel rilevamento del punto equivalente di titolazioni argentometriche di sali ed acidi dello zolfo.

E' stato possibile stabilire che il doppio flesso trovato nella titolazione di S^{2-} ed attribuito da Hseu e Rechnitz [Anal. Chem. 40 1054 (1968)] alla precipitazione di idrossido di argento è dovuto alla presenza di tiosolfato e si ritrova solo se la titolazione viene effettuata su soluzioni che si sono parzialmente ossidate con il tempo. Si è osservato inoltre che titolazioni di soluzioni di $S_2O_3^{2-}$ con Ag^+ conducono dapprima alla formazione di complessi solubili e, successivamente, alla formazione di un precipitato bruno di solfuro derivante dalla decomposizione del tiosolfato di argento quando il rapporto fra legante e metallo risulti inferiore ad uno. Inoltre, in presenza di quantità variabili di K^+ ed a rapporti diversi fra metallo e legante, la comparsa di un precipitato microcristallino bianco è attribuibile a composti poco solubili fra K^+ , Ag^+ e $S_2O_3^{2-}$. Solo oltre il rapporto legante/metallo di 1:2 si ha parziale precipitazione di Ag_2S .

E' stato altresì studiato il comportamento di soluzioni di solfuro e di polisolfuri mediante titolazione di questi anioni in diversi ambienti quali ad es. soluzioni neutre, alcaline o in presenza di solfiti. Queste titolazioni, unitamente a quelle

iodometriche ed acidimetriche, permettono di individuare almeno parzialmente le specie presenti nelle diverse soluzioni in esame.

Per le misure non è stato possibile usare un comune titolatore automatico data la lentezza di alcune reazioni che coinvolgono fasi solide. E' stato opportunamente costruito un dispositivo con una doppia memoria digitale che permette di misurare le variazioni di potenziale intervenute in un intervallo di tempo prefissato. Quando questa variazione sia inferiore ad un valore precedentemente stabilito viene generato un segnale per la penna di un registratore X-Y e per la buretta automatica che effettua un'ulteriore aggiunta di reattivo.

MISURA DI CONDUCEBILITA' ELETTROLITICHE MOLTO BASSE CON RIFERIMENTO A TEMPERATURE PREFISSATE

Lucio Cizza - Luigi Grifone

AMEL - Apparecchiature di Misura Elettroniche -

- MILANO

Introduzione

La misura di basse conducibilità elettrolitiche si è imposta negli ultimi anni in vari settori dell'industria chimica e della produzione di energia. In particolare acque di carico con conducibilità dell'ordine di 10^{-6} S sono richieste in centrali termiche e nucleari, mentre nella produzione di vernici, cosmetici e speciali oli minerali si richiede oggi la possibilità di misurare conducibilità dell'ordine di 10^{-7} ed anche 10^{-8} S. Quando si vuole ottenere una ragionevole accuratezza, queste misure risultano delicate per la presenza di due cause di errore: il rumore raccolto e la capacità dispersa del sistema di cella. I classici ponti di Kohlrausch e di Wien non si prestano a questo tipo di misure per la limitazione delle decadi superiori e, anche se corredati di "terra di Wagner", non si prestano nelle misure in fluidi di impianti chimici dove si richiede una cella perfettamente flottante. Inoltre i sistemi di misura a ponte non permettono di riportare la misura della conducibilità ad una temperatura di riferimento prefissata. Oggi nelle misure di conducibilità si tende a normalizzare le temperature di riferimento a 18°C per le acque naturali, a 20°C per i fluidi di impianti chimici e a 25°C per le misure di laboratorio.

In base a queste considerazioni abbiamo realizzato un conduttmetro a lettura analogica e una cella di misura che forniscono le seguenti prestazioni:

campi di misura : da $0.1 \mu\text{S}$ a 10 mS

limite di rivelazione : 10^{-9}S

risoluzione di lettura : $\pm 1\%$

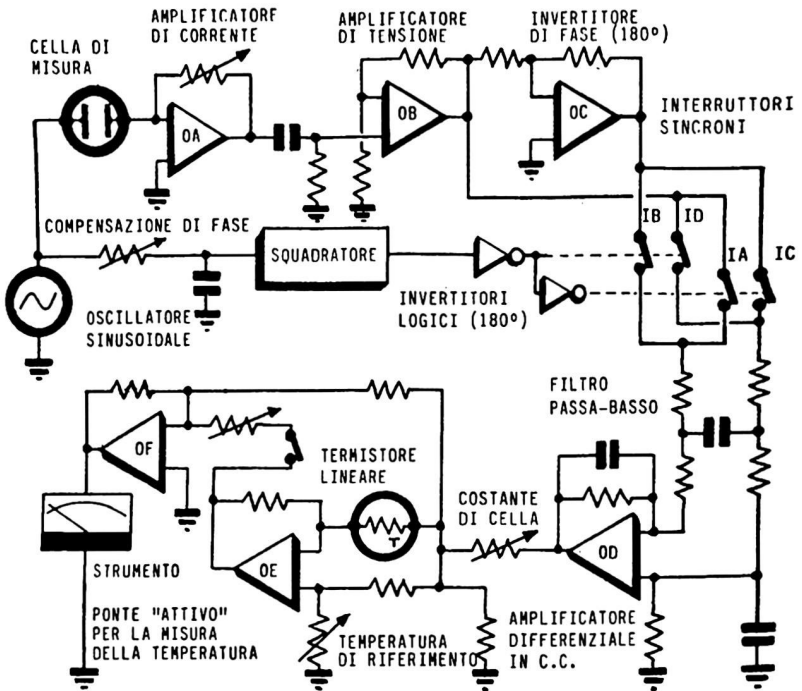
accuratezza : migliore del 2% se riferita alla temperatura della soluzione;

migliore del 4% se riferita a 18°C , 20°C , o 25°C

Lo strumento dispone di aggiustamento per la "costante di cella" e pertanto misura direttamente la conducibilità specifica G_s in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, in accordo alla relazione $G_s = K \cdot G$, dove G è la conducibilità alla temperatura della soluzione e K la costante di cella espressa in cm^{-1} .

Descrizione del sistema di misura

Il principio di funzionamento del conduttmetro, illustrato in Figura 1, si basa sulla rivelazione sincrona di fase del segnale fornito dalla cella conduttmetrica. Questo tipo di misura, ottenuta con un cosiddetto "lock-in detector", offre il fondamentale vantaggio di cancellare, sia il rumore raccolto dalla cella, sia la componente reattiva del segnale e pertanto permette di raggiungere un limite di rivelazione molto basso, assicurando accuratezza costante in tutto il campo di misura. Come può vedersi dallo schema, la cella di misura, alimentata da un oscillatore sinusoidale, è inserita in un "loop" che include l'amplificatore di corrente OA.



- Figura 1 -

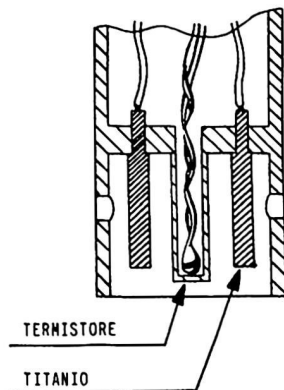
Lo scopo di una tale disposizione è quello di mantenere costante la tensione sinusoidale applicata alla cella indipendentemente dalla corrente che vi fluisce, garantendo pertanto una perfetta linearità di risposta. L'ampiezza della tensione applicata alla cella è di 20 mV p.p. e ciò, non solo per evitare fenomeni di scarica che potrebbero dar luogo a errori del secondo ordine, ma soprattutto per ottenere basse correnti nella misura di alte conducibilità, evitando in tal modo errori di misura dovuti a variazioni di temperatura per effetto Joule. Una sola cella standard con costante di 1 cm^{-1} permette misure in tutto il campo di 8 decadi da 10^{-9} S a 1 S , senza apprezzabile variazione di accuratezza. Si noti inoltre che la cella di misura è "flottante" e quindi permette di eseguire misure in "soluzioni a massa", cioè in contenitori metallici o in derivazione da impianti.

Il segnale in uscita da OA viene amplificato dall'amplificatore di tensione OB e quindi applicato, tramite l'invertitore di fase OC, ai capi della diagonale di un ponte costituito da 4 interruttori sincroni, indicati in figura 1 con IA, IB, IC, ID e realizzati a mezzo di un unico integrato C-MOS. Il segnale raddrizzato, presente ai capi dell'altra diagonale del ponte, tramite un filtro passa-basso viene applicato ai due ingressi dell'amplificatore differenziale OD e quindi, attraverso i due amplificatori OE e OF, pilota lo strumento indicatore che è un galvanometro di classe 1. Il funzionamento del ponte è ottenuto sincronizzando la chiusura degli

interruttori con il segnale, prelevato, a mezzo di uno squadratore, in fase dallo oscillatore che alimenta la cella. Questa è la vera e propria rivelazione "lock-in" che consente di separare la componente di corrente in fase, cioè la componente resistiva, inversamente proporzionale alla conducibilità ionica della soluzione, dalla componente capacitiva che è in anticipo di 90° . Lo scopo del filtro passa-basso è quello di depurare il segnale dalle componenti di disturbo essenzialmente alla frequenza di rete e delle relative armoniche. In particolare, per le due scale più basse, $10^{-7}S$ e $3 \cdot 10^{-7}S$, l'oscillatore fornisce una frequenza di 80 Hz e il filtro assicura una attenuazione di 60 dB per la frequenza di rete. La rivelazione sincrona, combinata con l'efficienza del filtro, permette di eseguire misure in presenza di disturbo di ampiezza 10 volte maggiore del segnale fornito dalla cella. Si possono dunque misurare conducibilità dell'ordine di $10^{-9}S$ entro il limite di accuratezza garantito dallo strumento.

L'adattamento della costante di cella, coefficiente moltiplicativo, si ottiene semplicemente variando il segnale all'ingresso del sistema di amplificazione finale. Invece il riferimento della conducibilità ad una temperatura prefissata è una operazione che richiede l'introduzione di un secondo parametro e quindi un circuito più complesso. Infatti la conducibilità ionica varia in funzione lineare della temperatura, ma il coefficiente di proporzionalità è diverso da soluzione a soluzione e a sua volta varia in funzione della concentrazione dei sali disciolti in soluzione. Il campo di variazione per le applicazioni pratiche può raggiungere anche il 3% per grado centigrado. Per riportare il valore di conducibilità misurato ad una delle tre temperature standard di riferimento, $18^\circ C$, $20^\circ C$ e $25^\circ C$, si è introdotto nello strumento un ponte attivo un braccio del quale è un termistore lineare, inserito nella cella di misura. Quando il ponte è in equilibrio, cioè quando la temperatura della soluzione è uguale alla temperatura di riferimento prefissata, l'amplificatore operazionale OE non fornisce alcun segnale quale che sia il valore del segnale in arrivo da OD e il valore letto in uscita di OF resta pertanto invariato. Quando invece la temperatura della soluzione è diversa dalla temperatura di riferimento prefissata, l'amplificatore OE somma o sottrae all'ingresso di OF una tensione proporzionale allo squilibrio del ponte e il coefficiente di proporzionalità, cioè il coefficiente di temperatura, può essere variato a mezzo di un reostato nel campo da $1\%/^\circ C$ a $3\%/^\circ C$ correggendo così automaticamente la misura della conducibilità.

La cella di misura, illustrata in figura 2, è costituita da due elettrodi di titanio cilindrici di $\varnothing = 3$ mm per 10 mm, contenuti in una "campana" di mopen. Tra i due elettrodi in un



- Figura 2 -

cilindro cavo di moplén è posto il termistore lineare che agisce come "sensor" della temperatura della soluzione. La resistenza di contatto soluzione-superficie degli elettrodi di titanio è relativamente alta, qualche Ohm per cm^2 , ma ciò non ha nessuna importanza ai fini della precisione di misura, essendo la cella destinata a misurare conducibilità da 10^{-3}S a 10^{-9}S . La capacità della cella è di pochi pF e quindi negligibile rispetto alla capacità del cavo che è dell'ordine di 100 pF e della capacità d'ingresso dello strumento che si può considerare anch'essa dell'ordine di 100 pF.

Risultati e discussione

Nella pratica delle misure di bassa conducibilità una accuratezza del 2% deve essere considerata eccellente. Infatti questa accuratezza non solo dipende dalla risoluzione e riproducibilità del conduttimetro, ma anche dalla precisione e stabilità della costante di cella. Per questo motivo si è preferito un sistema di misura completamente analogico che, non solo permette di prefissare in modo semplice i vari parametri, ma associa anche un effetto di integrazione da parte dello strumento indicatore per le fluttuazioni casuali durante la misura. La presentazione analogica nel nostro caso garantisce una accuratezza certamente migliore del 2% dato che la risoluzione dello strumento indicatore è dell'1% e con pari risoluzione può essere impostato il valore di costante di cella. Una presentazione digitale non avrebbe migliorato l'accuratezza. Anche la stabilità della costante di cella è stata verificata per confronto con celle campione per periodi di un mese ed è risultata sempre migliore dell'1%. Il limite di rivelazione di 10^{-9}S è stato verificato con resistenze campioni, dato che è praticamente impossibile avere soluzioni standard sufficientemente stabili a questo livello di conducibilità.

Nelle misure con temperatura di riferimento l'accuratezza del sistema di misura è certamente migliore del 4% che rappresenta lo scarto assoluto tra la risoluzione del sistema di misura e la risoluzione delle scale graduate per l'impostazione del coefficiente di temperatura e della costante di cella. Infine è opportuno fare notare che la sensibilità di misura, cioè lo scarto minimo apprezzabile, è costante e dell'ordine di mezza divisione su una scala di 100 divisioni. Pertanto al fine di migliorare lo scarto percentuale e quindi l'accuratezza entro la prima porzione di scala, le scale decadiche sono state inframmezzate con scale espanse del 30%.

Effetto del mezzo ionico sulle costanti di equilibrio.
Una stima con la teoria dell'interazione specifica.

Liberato Ciavatta

Istituto di Chimica dell'Università, Napoli

L'uso, come solvente, di soluzioni saline concentrate (mezzo ionico costante) si dimostra indispensabile per lo studio di equilibri ionici. Una delle limitazioni del metodo, particolarmente avvertita da chimici analitici che trattano equilibri in ambienti salini di varia natura, è che le costanti di equilibrio sono strettamente valide solo nel mezzo in cui sono state determinate. Per esimersi dal gravoso lavoro di determinare sperimentalmente costanti in ciascuno dei mezzi salini incontrati nella pratica, è urgente e importante sviluppare un metodo per stimare l'effetto del mezzo. Una risposta immediata, anche se approssimata, può essere fornita dalla Teoria dell'interazione specifica, introdotta da Brønsted [1], e sviluppata da Guggenheim [2] e da Scatchard [3].

La teoria, che ha lo scopo di calcolare le proprietà termodinamiche di miscele da quelle dei singoli elettroliti, si basa sul postulato: il coefficiente di attività γ_i (scala molale) dello ione i di carica z_i in soluzione di forza ionica I può essere espresso con

$$\log \gamma_i = -z_i^2 D + \sum b(ik) m_k^{1/2}$$

dove $D = A\sqrt{I}/(1 + 1.5\sqrt{I})$, $A = 0.5109$ (kg/mol)^{1/2} a 25°C in acqua, e la sommatoria va estesa a tutte le specie presenti in molalità m_k . Il coefficiente di interazione specifica, $b(ik)$, è caratteristico di ogni coppia $i-k$, dipende da I e rende conto tra l'altro di interazioni a corto raggio. L'idea basilare è che $b(ik) = 0$ per ioni di carica dello stesso segno. Dunque $b(ik)$ per numerosi elettroliti può essere valutato dal coefficiente osmotico, φ , misurato alla stessa I in soluzione del singolo elettrolita. Se segue dalla definizione di φ che

$$b(ik) = (z_i + z_k)^2 (4.606 I)^{-1} (\varphi + 2.303(A/3) z_i z_k \sqrt{I} \sigma(y) - 1)$$

- | | |
|---|------|
| 1. J. N. Brønsted, J. Am. Chem. Soc., <u>44</u> (1922), 877 | 1966 |
| 2. E. A. Guggenheim, Applications of Statistical Mechanics, | |
| 3. G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc., <u>90</u> (1968), 3124 | |

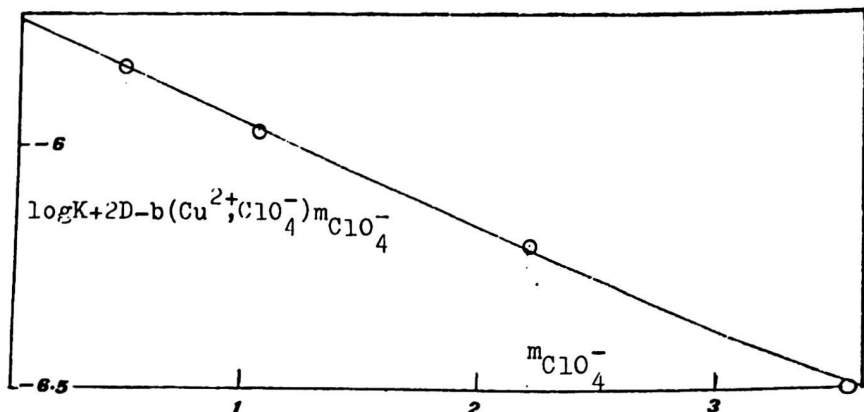
dove $y=1.5\sqrt{I}$ e $\sigma(y)=3y^{-3}(1+y-(1+y)^{-1}-2\ln(1+y))$.

Un differente approccio di valutazione, che è particolarmente utile per i casi in cui non è possibile misurare accuratamente φ , è illustrato con un esempio concreto, la determinazione di $b(\text{Cu}^+, \text{ClO}_4^-)$.

L'equilibrio: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(s) = 2 \text{Cu}^+$, è studiato in NaClO_4 di differente concentrazione, m . La condizione di equilibrio si scrive

$$\log K^0 = \log K + 2D + (2b(\text{Cu}^+, \text{ClO}_4^-) - b(\text{Cu}^{2+}, \text{ClO}_4^-))m$$

dove, oltre al coefficiente di interazione tra Cu^+ e ClO_4^- anche K^0 , la costante di equilibrio a forza ionica zero, è incognita. Prendendo vantaggio dal fatto che $b(ik)$ per molti elettroliti è costante per I tra 0.5 e 3 m , la valutazione simultanea di K^0 e di $b(\text{Cu}^+, \text{ClO}_4^-)$ è fatta approssimando la funzione: $\log K + 2D - b(\text{Cu}^+, \text{ClO}_4^-)m$ verso m , con una retta. Questa condizione è soddisfatta, come indica la figura costruita con dati raccolti a 25°C , da $\log K^0 = -5.7 \pm 0.05$ e $b(\text{Cu}, \text{ClO}_4^-) = 0.110 \pm 0.006$.



La teoria è saggiata per alcuni casi semplici ma realistici: 1) Prodotto ionico dell'acqua 2) Costante acida di acido acetico 3) Prodotto di solubilità di alcuni alogenuri. I risultati sono mostrati nelle tabelle 1-3 come valore stimato e come $\Delta = (\text{valore calcolato}) - (\text{valore sperimentale})$. Come si può osservare la teoria fornisce costanti attendibili entro 0.1-0.2 un.log., il che è soddisfacente per molti scopi.

Tabella 1

Prodotto ionico dell'acqua in differenti mezzi MX, 25°C.
 $pK_w = 13.996 - 2D - \log a_w + (b(H;X^-) + b(M;OH^-))m_{MX}$

MX m	NaClO ₄		NaCl		KCl		KNO ₃	
	pK _w	Δ	pK _w	Δ	pK _w	Δ	pK _w	Δ
0.1	13.78	0.01	13.78	0.00	13.80	0.03	13.80	
0.51	13.73	0.02	13.72	0.01	13.73	0.01	13.72	
1.03	13.76	0.03	13.75	0.03	13.77	0.00	13.75	0.05
2.01			13.88	0.04	13.98	0.09		
2.2	13.93	0.05					13.89	0.12

Tabella 2

Costante acida di acido acetico a 25°C in differenti mezzi, MX. $pK_a = 4.756 - 2D - \log \gamma(HAc) + (b(H;X^-) + b(Ac;M^+))m_{MX}$

MX m	NaCl		KCl		LiCl		NaClO ₄		NaNO ₃ pK _a
	pK _a	Δ	pK _a	Δ	pK _a	Δ	pK _a	Δ	
0.21	4.51	0.00	4.52	0.02	4.50	0.00			
0.51	4.47	-0.01	4.50	0.02	4.44	-0.01			
1.01	4.48	-0.03	4.52	0.01	4.42	-0.02	4.56	-0.02	
2.01	4.56	-0.05	4.65	-0.01	4.47	0.01			
2.14									4.43 §
3.01	4.67	-0.07							
3.50							5.02	0.08	

§ Δ=0.05

Tabella 3

Prodotto di solubilità di A_pB_q a 25°C in vari mezzi MX.

$$pK_s = pK_s^0 - (pz_A^2 + qz_B^2)D + (pb(A,X) + qb(B,M))m_{MX}$$

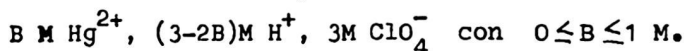
MX	PbF ₂		AgCl		Hg ₂ Cl ₂		Hg ₂ Br ₂	
	pK _s	Δ	pK _s	Δ	pK _s	Δ	pK _s	Δ
0	7.75		9.75		17.88		20.26	
0.2NaClO ₄			9.48	0.08				
0.51 "					16.88	0.03	19.29	0.03
1.05 "	6.60	0.00						
2.2 "	6.52	0.02						
0.51HClO ₄			9.46	-0.11	16.98	0.07		
3.5 "			9.68	-0.05				
1.04KNO ₃	6.07	-0.14						
1.07NH ₄ ClO ₄			9.32	0.07				

COMPLESSI POLINUCLEARI TRA IONI MERCURIO(II) E IODURO IN
 $3M(H)ClO_4$

Maria Fasiello e Maria Grimaldi

Istituto di Chimica dell'Università di Napoli

E' stata determinata la solubilità di HgI_2 in soluzioni S aventi la composizione:

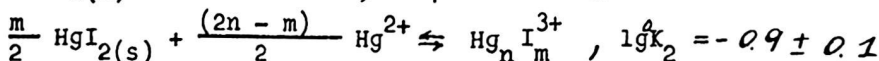
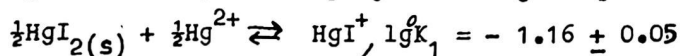


La soluzione S veniva fatta passare attraverso una colonna di HgI_2 , finemente diviso, mantenuta a $25.0 + 0.05^\circ C$. L'equilibrio eterogeneo era raggiunto facendo fluire la soluzione S attraverso la colonna a velocità non inferiore a $1 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Dai dati primari, B, A (= conc. totale di I^-) s_0 (= solubilità a $B = 0$) è stata costruita la funzione:

$$R = \frac{A - 2s_0}{B - s_0} (\log B) \text{ che forma la base dei calcoli. Da}$$

un confronto con funzioni modello, l'ipotesi rappresentante la formazione di HgI^+ soltanto, non dà accordo con i dati sperimentali in tutto il campo di B. E' stato quindi necessario assumere anche un'altra specie. Curve modello calcolate assumendo HgI^+ ed un complesso di carica $3+$ si accordano soddisfacentemente con i punti sperimentali, mentre deviazioni sistematiche vengono registrate con specie di carica $2+$ o $4+$. I dati sperimentali possono spiegarsi con gli equilibri:



Poichè in soluzioni sature le concentrazioni libere di metallo e legante non sono indipendenti, le sole misure di solubilità non permettono di individuare i coefficienti m ed n separatamente ma soltanto la loro combinazione che fornisce la carica $3+$.

Per la specie con carica $1+$ sono stati assunti i coefficienti 1,1. In questo modo l'equilibrio relativo è in buon accordo con i dati della letteratura¹.

Per definire i valori di m e n sono in corso misure di distribuzione di HgI_2 tra benzene e fase acquosa.

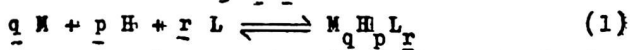
¹ Quarfort, I., e Sillén, L.G., Acta Chem. Scand. 3 (1949) 505.

FORMAZIONE DI COMPLESSI TRA ZINCO(II) ED AMMINOACIDI

E. Bottari e R. Jasionowska

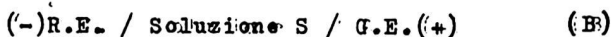
Istituto di Chimica Analitica - Università - Roma

I gruppi amminico e carbossilico presenti negli amminoacidi ne determinano le proprietà leganti. Gli amminoacidi possono formare con i cationi complessi del tipo $M \underset{q}{H} \underset{p}{H} \underset{r}{L}$. Il problema essenzialmente è determinare i valori predominanti di q , p ed r e calcolare le relative costanti $\beta_{r,p,q}$ dell'equilibrio:



La presente comunicazione riguarda i risultati ottenuti dallo studio sulla formazione di complessi tra zinco(II) (M) ed amminocetato, 2-amminopropanoato e 3-amminopropanoato come leganti (L).

Per studiare l'equilibrio (1) sono state misurate due variabili: la concentrazione idrogenionica libera (h) e la concentrazione dello zinco(II) all'equilibrio (b). Ciò veniva realizzato misurando a 25°C la forza elettromotrice (f.e.m.) delle seguenti celle:



R.E. è l'elettrodo di riferimento, G.E. L'elettrodo di vetro e Zn(Hg) rappresenta quello ad amalgama di zinco. La soluzione S è stata preparata con il metodo del mezzo ionico costante, che, nel caso di amminocetato e 2-amminopropanoato era costituito da $(Na)ClO_4$ 1,00M, mentre nel caso del 3-amminopropanoato era costituito da $(Na)ClO_4$ 3,00 M. Pertanto la composizione generale della soluzione S era nei primi due casi: \underline{HM} in Zn^{II} ; \underline{HM} in H^+ ; \underline{AM} in L; 1,00M in ClO_4^- ; $(1-\underline{H}-2\underline{B}+\underline{A})M$ in Na^+ , e nel caso del 3-amminopropanoato:

$\underline{B}M$ in Zn^{II} ; $\underline{H}M$ in H^+ ; $\underline{A}M$ in L ; $3,00M$ in ClO_4^- ; $(3-\underline{H}-2\underline{B}+ \underline{A})M$ in Na^+ .

In tali condizioni, secondo Biedermann e Sillém (¹) si possono assumere come trascurabili le variazioni dei coefficienti di attività e quindi le concentrazioni possono sostituire le attività nei calcoli.

La preparazione ed il buon funzionamento dell'elettrodo ad amalgama di zinco ha richiesto particolare cura, sia per le modalità operative, che per la preparazione e l'analisi di tutte le soluzioni. Si è trovato vantaggioso preparare l'amalgama "in situ" per via coulombometrica ad una concentrazione di $5 \times 10^{-3}\%$ in peso di zinco.

La misura della f.e.m. delle celle (A) e (B) forniva i dati sperimentali \underline{b} ed \underline{h} , i quali, insieme ai dati analitici \underline{B} , concentrazione totale di zinco(II), \underline{H} eccesso analitico di H^+ , ed \underline{A} concentrazione totale di legando ed al valore calcolato della concentrazione libera di legando, \underline{a} , permettevano di determinare i valori predominanti di \underline{q} , \underline{p} , \underline{r} e le relative costanti

$$\beta_{\underline{r}, \underline{p}, \underline{q}}$$

I dati sperimentali sono stati spiegati in termini di formazioni di complessi. Si aveva in ogni caso $\underline{q} = 1$ (complessi mononucleari), $\underline{p} \geq 0$ ed $\underline{r} \geq 1$. I valori di \underline{p} ed \underline{r} e delle costanti sono stati ottenuti con diversi metodi di calcolo.

I dati sperimentali sono stati spiegati assumendo la formazione dei seguenti complessi:

per l'amminocetato: ZnL , ZnL_2 , ZnL_3 , $ZnHL$;

per il 2-amminopropanoato: ZnL , ZnL_2 , $ZnHL$;

per il 3-amminopropanoato: ZnL , ZnL_2 , $ZnHL$, $ZnHL_2$,

ZnH_2L_2 .

Sono state calcolate le relative costanti di stabilità.

In tutti e tre i casi ha luogo la formazione di complessi con l'assunzione dello ione idrogeno. Complessi polinucleari e complessi che si formano con la cessione di protoni non sono presenti in quantità apprezzabili.

Ulteriori e più approfondite considerazioni possono essere dedotte dal confronto tra i valori delle costanti delle singole specie.

1) G. Biedermann e L. G. Sillén *Ark. Kem.* **5**, 425 (1953)

Complessi ternari formati dallo ione Cd(II) ed acido citrico con leganti azotati.

P.G. Daniele, P. Amico, G. Ostacoli
Istituto di Analisi Chimica Strumentale
Università di Torino

La formazione di complessi ternari in soluzione del Cd(II) con due leganti organici è stata riscontrata in alcuni casi, ma i dati riportati non sono così estesi come per altri ioni metallici bivalenti quali Cu(II), Ni(II) e Zn(II). Lo studio dei complessi ternari dello ione Cd(II) ha interesse per valutare sia i fattori che contribuiscono alla stabilizzazione, che per la possibile competizione nel caso di miscele di ioni metallici e leganti, quali possono essere presenti in soluzioni naturali.

Nell'intento di eseguire uno studio sistematico, si sono presi in considerazione l'acido citrico (cit) come primo legante e 2,2'-dipiridile o l-istidina come secondo legante. Si è pure considerata l'istamina, ma i dati sperimentali non hanno consentito in questo caso di evidenziare con sufficiente attendibilità la presenza in soluzione di complessi ternari. L'acido citrico è stato considerato tenendo conto sia della sua importanza come legante sia del fatto che alcuni dati riportati in letteratura suggeriscono che la stabilità dei complessi ternari del Cd(II) è favorita con leganti aventi come donatori atomi di ossigeno carichi(1-3). Per quanto riguarda il 2,2'-dipiridile, sembra avere proprietà peculiari nella formazione di complessi ternari, in particolare nel caso del Cu(II); la l-istidina ha come gruppi donatori sia atomi di azoto basici che un atomo di ossigeno carico.

I risultati ottenuti con queste coppie di leganti possono inoltre essere confrontati con i dati riportati in letteratura per gli ioni Cu(II), Ni(II) e Zn(II)(4-6)

Lo studio è stato eseguito sia mediante misure di concentrazione dello ione idrogeno con elettrodo di vetro, che con misure della concentrazione dello ione Cd(II) con elettrodo ad amalgama di cadmio. La valutazione del tipo di

di specie presenti e delle relative costanti di stabilità è stata fatta con le sole misure di concentrazione dello ione idrogeno. Le misure con l'elettrodo ad amalgama di cadmio sono state utilizzate per verificare l'attendibilità dei dati ottenuti con l'elettrodo di vetro, operando in opportune condizioni sperimentali. A questo scopo si sono confrontati i valori di concentrazione dello ione Cd(II) calcolati con quelli sperimentali, sia nel caso dei complessi binari che ternari. I valori delle costanti di stabilità sono riportati nella Tabella. La stabilità dei complessi ternari viene discussa in relazione a quella dei corrispondenti complessi binari ed in relazione ai dati precedentemente riportati per Cu(II), Ni(II), Zn(II) (4-6).

Bibliografia

- 1) S.C. Khurana, D.N. Chaturvedi, C.M. Gupta J. Inorg. Nucl. Chem. 33 1645 (197)
- 2) D.G. Dhuley, D.V. Jahagirdar, D.D. Khanolkar J. Inorg. Nucl. Chem. 37 2135 (1975)
- 3) S.C. Khurana, C.M. Gupta J. Inorg. Nucl. Chem. 35 209 (1973)
- 4) P.G. Daniele, G. Ostacoli Annali di Chimica 66 393 (1976), 66 537 (1976), 67 37 (1977)
- 5) P.G. Daniele, G. Ostacoli, A. Vanni Annali di Chimica 65 465 (1975)
- 6) P.G. Daniele, G. Ostacoli, P. Amico Talanta 25 177 (1977)
- 7) P.G. Daniele, P. Amico, G. Ostacoli Annali di Chimica in press

Tabella

Sistemi binari

Acido citrico (3,7)	$pK_1^H = 2,87$; $pK_2^H = 4,30$; $pK_3^H = 5,61$ $\lg \beta_{1,1,0,2} = 11,22$; $\lg \beta_{1,1,0,1} = 7,80$ $\lg \beta_{1,1,0,2} = 3,65$; $\lg \beta_{1,1,0,-1} = -3,81$
2,2'-dipiridile (7)	$pK_1^H = 0,5$; $pK_2^H = 4,41$ $\lg \beta_{1,0,1,0} = 4,25$; $\lg \beta_{1,0,2,0} = 7,77$ $\lg \beta_{1,0,3,0} = 10,45$
1-istidina	$pK_1^H = 1,8$; $pK_2^H = 6,03$; $pK_3^H = 9,09$ $\lg \beta_{1,0,1,1} = 11,17$; $\lg \beta_{1,0,1,0} = 5,74$ $\lg \beta_{1,0,2,0} = 9,96$

Sistemi ternari

legante aminico (A)	$\lg \beta_{1,1,1,1}$	$\lg \beta_{1,1,1,0}$
2,2'-dipiridile (7)	$11,67 \pm 0,06$	$7,38 \pm 0,03$
1-istidina	$14,85 \pm 0,07$	$8,36 \pm 0,05$

Forza ionica $I_c = 0,1$ moli dm^{-3} (KNO_3); $t = 25,0 \pm 0,2$ °C

$$\beta_{n,s,q,p} = \frac{[\text{Cd}_n(\text{cit})_s(\text{A})_q\text{H}_p]}{[\text{Cd}]^n [\text{cit}]^s [\text{A}]^q [\text{H}]^p}$$

"Effetto di Sistemi Micellari sulla Costante di Dissociazione di Acidi Organici,,

Edmondo Pramauro ed Ezio Pelizzetti

Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino

Molecole anfifiliche, contenenti una parte idrofoba ed una parte idrofila, si associano in acqua, al di sopra di una concentrazione ben determinata, per formare particelle di dimensioni colloidali, dette micelle. La struttura di tali aggregati é tale per cui la parte interna contiene la parte idrofoba, mentre la parte idrofila é collocata alla superficie in contatto con la soluzione acquosa. Il particolare interesse destato dalle micelle deriva dal loro ruolo nei processi di solubilizzazione e da particolari effetti che possono derivare dall'elevata carica all'interfaccia micella-acqua.^{1,2}

In campo analitico queste peculiarità possono essere utilizzate per la messa a punto di determinazioni di sostanze poco solubili in acqua, eventualmente modificandone alcune proprietà mediante la scelta di tensioattivi con opportuna carica.

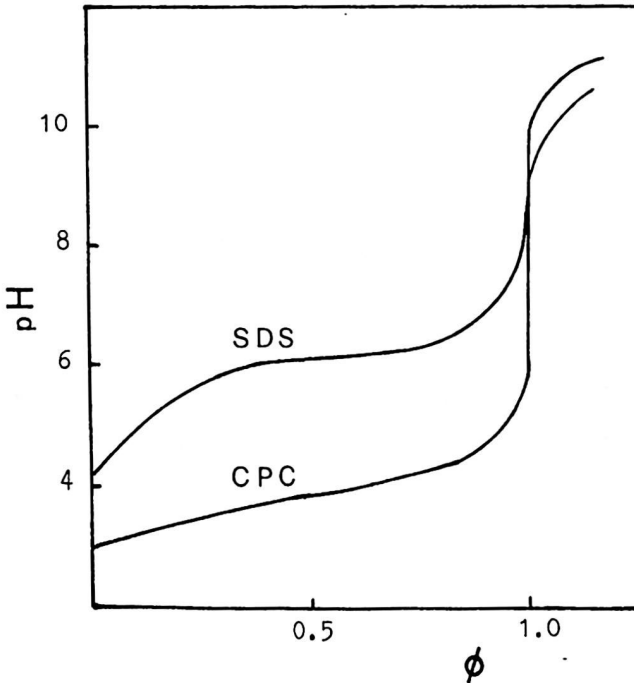
Nella presente nota , si riporta la determinazione di acidi organici poco solubili in acqua, mediante titolazione con una base forte in presenza di tensioattivo.

Sono stati esaminati: l'acido benzoico (HB), l'acido 4-t-butyl-benzoico (HBB) e l'acido 2,4-dimetil-benzoico

(HDMB), titolati con NaOH in presenza di sodio dodecil solfato (SDS), esadeciltrimetilammonio bromuro (CTAB) ed esadecilpiridinio cloruro (CPC).

Le titolazioni potenziometriche sono state condotte nel modo convenzionale, attendendo alcuni minuti dopo ogni aggiunta prima di effettuare la lettura.

In Figura sono riportate le curve di titolazione di HBB in presenza di SDS e di CPC.



La differenza di pK_a dovuta alla presenza di un tensioattivo anionico (SDS) rispetto ad uno di tipo cationico(CPC) ed in confronto ad una semplice soluzione acquosa, può essere interpretata in termini di interazione e collocazione della molecola organica nei confronti di una micella a superficie carica, che tenderà a rendere più difficile (o facile) il distacco di un protone dalla molecola organica.

La titolazione con indicatori visuali é stata condotta utilizzando la fenolftaleina in presenza di tensioattivo cationico (CTAB o CPC).

I risultati ottenuti sono soddisfacenti e riproducibili (l'errore é del $\pm 2\%$).

Bibliografia

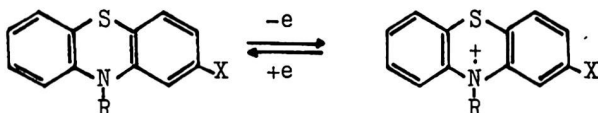
- ¹ P.H.Elworth, A.T.Florence, and C.B.MacFarlane, "Solubilization by Surface Active Agents", Chapman and Hill, London, 1968.
- ² J.H.Fendler and E.J.Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromoleculare Systems", Academic Press, New York, 1975.

"Reazioni Redox di N-Alchilfenotiazine e loro Impiego come Indicatori Redox",

Ezio Pelizzetti ed Edmondo Pramauro

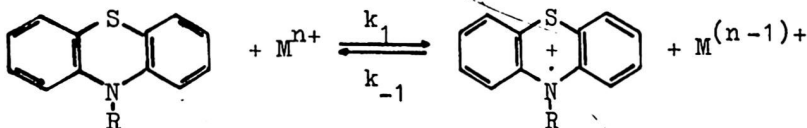
Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino

Le N-alchilfenotiazine (solubili in soluzione acquosa) danno luogo al seguente equilibrio redox.



ed i corrispondenti cationi radicali sono stabili in ambiente acido e presentano una elevata assorbività molare ($\lambda_{\max} = 510\text{-}560 \text{ nm}$, $\epsilon \cong 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).


Gli equilibri redox e le cinetiche di reazione descritte dalla seguente equazione



sono stati studiati per $M^{n+} = \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, Co^{3+} , NpO_2^{2+} , Mn^{3+} .¹ Le caratteristiche spettrali, i potenziali formali determinati sia cineticamente che spettrofotometricamente sono riportati in Tabella per una serie di derivati variamente sostituiti.

La cinetica delle reazioni redox considerate segue un meccanismo a sfera esterna e le costanti di velocità sperimentali possono quindi essere interpretate in

TABELLA Potenziali di Riduzione di N-Alchilfenotiazine e Caratteristiche Spettrali dei Corrispondenti Cationi Radicali

X	R	E° (V) ^a	λ (nm)	10 ⁻³ ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)
OH	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.62 ₅	562	9.5
OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.71	566	9.0
H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.71 ₅	513	9.2
H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ 	0.72	514	9.4
Cl	CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.78	525	10.2
H	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.82	511	10.5
H	CH ₂ CH(CH ₃)N(CH ₃) ₂	0.86 ₅	515	9.3
H	CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	0.89	524	8.8

^a [HClO₄] = 1.0 M, 25.0°C.

termini della teoria di Marcus.

Il possibile uso di tale serie di composti come indicatori redox² in cerimetria, vanadimetria, bromatometria é stato considerato. Sono stati ottenuti risultati soddisfacenti sia nella titolazione di composti organici (acido ascorbico, idrochinone) sia di ioni metallici (Fe^{2+}).

Bibliografia

- ¹ E. Pelizzetti ed E. Mentasti, Inorg. Chem., 1979, 18, 583.
- ² "Redox Indicators. Characteristics and Applications", A. Hulanicki and S. Glab, Pure Appl. Chem., 1978, 50, 463.

STUDIO POTENZIOMETRICO DEL SISTEMA $H^+ - K^+ -$ CITRATO A $37^\circ C$ E
 $0.03 < I \leq 1.0$, IN SOLUZIONE ACQUOSA.

Pier Giuseppe DANIELE^{a)}, Carmelo RIGANO^{b)} e Silvio SAMMARTANO^{c)}

- a) Istituto di Analisi Chimica Strumentale, Università di Torino
 b) Seminario Matematico, Università di Catania
 c) Istituto Dipartimentale di Chimica e Chimica Industriale, Università di Catania

Lo ione potassio (così come gli ioni litio e sodio) forma complessi deboli con vari leganti di diversa natura, come il solfato, il fosfato, l'ATP, l'EDTA, l'NTA, il citrato, il tartrato, il malato, lo ftalato, il malonato, il maleato, il succinato, ecc. (1). Questi complessi sono di notevole interesse per l'alta concentrazione dei metalli alcalini nei fluidi biologici e per la presenza in questi di diversi dei succitati leganti. Inoltre, poiché lo studio della formazione di complessi di altri ioni metallici viene condotto generalmente a forza ionica costante per mezzo di sali di sodio o potassio, il trascurare i complessi di questi ultimi metalli può portare a confronti errati data la diversa stabilità sia fra i metalli alcalini sia fra i vari leganti (si ha, in altri termini, uno stato di riferimento non omogeneo). A causa però della loro scarsa stabilità, i complessi dei metalli alcalini sono stati poco studiati (2).

In questo lavoro abbiamo preso in considerazione il sistema $H^+ - K^+ -$ citrato. Questo sistema è stato studiato a $25^\circ C$ ed alla forza ionica di 0.16 da Walser (3) che trova $\log K = 0.43$. Poiché è noto che gli idrossiacidi formano facilmente complessi protonati ed i diversi fluidi biologici si trovano in condizioni di forza ionica diversa, abbiamo ritenuto opportuno ristudiare questo sistema alla temperatura 'fisiologica' di $37^\circ C$ ed a diverse forze ioniche. Sono stati anche rielaborati alcuni dati di letteratura.

Lo studio è stato effettuato mediante la tecnica pH - metrica in KNO_3 o Et_4NBr nell'intervallo $0,03 < I \leq 1.0$ M (è stato assunto che il sale di tetraetilammonio non formi complessi con il citrato). I calcoli sono stati eseguiti mediante i programmi per calcolatore elettronico ACBA (4) e MINIQAD (5). Quest'ultimo è stato opportunamente modificato per tenere conto della variazione della forza ionica, in modo da raffinare, oltre alle costanti di formazione, il parametro del termine lineare dell'equazione di Debye-Huckel. E' stata inoltre scritta una subroutine che permette di analizzare dati di f.e.m. da celle senza giunzione liquida, mediante il programma MINIQAD. Alcuni valori relativi alla dipendenza dalla forza ionica sono stati ricavati graficamente.

Nella tabella 1. sono riportate le costanti di protonazione alle varie forze ioniche.

TABELLA 1. Valori di $\log \beta_j^H$ a diverse forze ioniche, alla temperatura di 37°C^{a)}.

I (M)		$\log \beta_1^H$	$\log \beta_2^H$	$\log \beta_3^H$	numero di titolazioni
0.035	KNO ₃	5.93	10.39	13.32	2
0.1	"	5.70	10.03	12.91	2
0.15	"	5.65	9.95	12.84	3
0.32	"	5.47	9.66	12.45	3
0.37	"	5.43	9.61	12.44	1
1.0	"	5.29	9.39	12.19	3
0.05	Et ₄ NBr ^{b)}	5.86	10.27	13.20	1
0.1	"	5.79	10.14	13.02	1
0.33	0.25 KNO ₃ + 0.08 Et ₄ NBr	5.55	9.77	12.57	2
0.15 ^{c)}	-	5.80	10.11	12.97	-

- a) Non tenendo conto della formazione di complessi con il potassio e dell'associazione del KNO₃.
- b) Essendosi usato come titolante KOH, i valori ottenuti sono ancora un po' più bassi che in solo tetraalchilammonio.
- c) Valori corretti per la formazione di complessi con il potassio.

Il sistema è stato studiato usando l'equazione semiempirica:

$$\log \beta_{pqr}^I = \log \beta_{pqr}^{I'} - Az^* \Delta(I^{1/2}/(1 + BI^{1/2})) + C \Delta I \quad (1)$$

$$\beta_{pqr} = (K_p (\text{cit})_q (\text{H})_r) ((K)^p (\text{cit})^q (\text{H})^r)^{-1} \quad (2)$$

$$z^* = p^2 + q^2 + r^2 - (p - 3q + r)^2$$

dove A è la costante di Debye-Huckel e I' è la forza ionica di riferimento (spesso in letteratura viene usato I'=0).

L'analisi dei dati è stata condotta prima senza tenere conto dei complessi potassio - citrato, quindi considerando contemporaneamente tutti i dati per ricavare le costanti di formazione dei complessi dello ione potassio e la relativa variazione con la forza ionica.

Nella tabella 2. sono riportati i risultati relativi all'analisi dei dati potenziometrici.

TABELLA 2. Valori di $\log \beta_{pqr}$ (eq. (2)), B e C (eq. (1)) a 37°C.

p q r	$\log \beta_{pqr}$	I	B	C	intervallo di I	
0 0-1	-13.59	0	1.	0.29	0. - 1.	b)
0 1 1	6.43	0	1.	0.46	0. - 1.	b)
0 1 2	11.23	0	1.	0.82	0. - 1.	b)
0 1 3	14.33	0	1.	1.04	0. - 1.	b)
0 1 1	5.800(11) ^{a)}	0.15	1.5	0.80(11)	0.05 - 0.8	c)
0 1 2	10.112(12)	0.15	1.5	1.22(12)	0.05 - 0.8	c)
0 1 3	12.971(15)	0.15	1.5	1.35(13)	0.05 - 0.8	c)
1 1 0	0.56(5)	0.15	1.5	1.09(12)	0.05 - 0.8	c)
1 1 1	5.5(2)	0.15	1.5	1.6(2)	0.05 - 0.8	c)

a) 3σ in parentesi

b) Valori ottenuti graficamente. Non sono stati presi in considerazione nè i complessi potassio-citrato nè l'associazione del KNO_3 . Nell'intervallo di riportato le costanti hanno un errore (livello di confidenza >90%) di ± 0.05

c) Valori ottenuti mediante il programma MINIQVAD (modificato). E' stato tenuto conto della formazione dei complessi potassio-citrato e dell'associazione del KNO_3 . Nell'intervallo di I riportato le costanti hanno sempre l'errore indicato in parentesi; al di fuori di questo intervallo gli errori sono più elevati.

E' stata presa in considerazione l'associazione del nitrato di potassio (in soluzioni 1 M di KNO_3 si ha ~20% di associazione), usando una costante ($\log K = -0.5 \pm 0.1$) calcolata dai dati di letteratura (2).

Si è provata la formazione oltre che della specie $(\text{K}(\text{cit}))$ a $\text{pH} > 4$. anche della specie protonata $(\text{K}(\text{cit})\text{H})$ nell'intervallo $4. \leq \text{pH} \leq 5.5$. E' da mettere in evidenza che il valore della costante di formazione della specie protonata è fortemente influenzata dal considerare o meno l'associazione del KNO_3

Abbiamo infine analizzato i dati di Bates e Pinching (6) ottenuti a diverse temperature e forze ioniche ($0 \leq T \leq 50^\circ\text{C}$; $0.015 \leq I \leq 0.6$ M in KCl) ottenendo valori sia delle costanti di protonazione che delle costanti di formazione dei complessi potassio-citrato in ottimo accordo con i nostri. Dalla variazione con la temperatura i valori delle entalpie di formazione dei complessi potassio-citrato ($\Delta H_{110} = 2.0 \pm 0.1$ e $\Delta H_{111} = 2.9 \pm 0.3$ Kcal/mol) si sono ottenuti

BIBLIOGRAFIA

- 1) D. Midgeley, Chem. Soc. Rev., 4, 549 (1975).
- 2) L. G. Sillen e A. E. Martell, "Stability Constants", Chem. Soc., Spec. Publ. No. 17 (1964), No. 25 (1971), London.
- 3) M. Walser, J. Phys. Chem., 65, 159 (1961).
- 4) G. Arena, E. Rizzarelli, S. Sammartano e C. Rigano, Talanta, 26, 1 (1979).
- 5) A. Sabatini, A. Vacca e P. Gans, Talanta, 21, 53 (1974).
- 6) R. G. Bates e D. G. Pinching, J. Am. Chem. Soc., 71, 1274 (1949).

FORMAZIONE E STABILITA' DI COMPLESSI MISTI DEL Cu^{2+}
E ISTAMINA CON ALCUNI LEGANTI BICARBOSSILICI.

Mauro GRASSO, Salvatore MUSUMECI, Enrico RIZZARELLI
e Silvio SAMMARTANO

Istituto Dipartimentale di Chimica e Chimica
Industriale, Università di Catania.

In genere è stato assunto che complessi ternari del rame(II) di notevole extrastabilità sono formati da una ammina 'aromatica' ed un secondo legante con O come atomi donatori (1). Recentemente è stato possibile accertare che tale assunzione risulta valida solo per sistemi tetracoordinati del 2,2'-dipiridile (2) ma non per altre ammine aromatiche (3) o per complessi misti dello ione rameico a più elevato numero di coordinazione (4).

Considerate le caratteristiche del gruppo imidazolico e la sua rilevanza biologica si è ritenuto utile studiare la formazione e la stabilità dei complessi ternari del rame(II) con istamina ed alcuni leganti bicarbossilici (acidi ossalico, succinico, malonico, itaconico, maleico e ciclobutan-1,1-bicarbossilico) che danno luogo ad anelli chelati di differente dimensione ed hanno diverse caratteristiche del substrato.

Per studiare la stabilità di questi sistemi è stata usata la tecnica pH-metrica alla forza ionica $I = 0.1 \text{ M}$ (KNO_3) ed a temperatura costante $T = 25^\circ\text{C}$.

Tutti i leganti bicarbossilici formano la specie $(\text{Cu}(\text{A})(\text{L}))$ (A: istamina, L: ac.bicarbossilico), ed alcuni la specie $(\text{Cu}(\text{A})(\text{L})\text{H})$, mentre con il solo malonato è stato possibile evidenziare la formazione del complesso $(\text{Cu}(\text{A})_2(\text{L}))$.

In tabella 1. sono riportati i valori delle costanti di formazione insieme a quelli dei parametri di stabilizzazione (5).

Tabella 1. Logaritmi delle costanti di formazione relative al sistema Cu(II) - istamina - acidi bicarbossilici, a 25°C e I = 0.1 M (KNO₃).

	0011 ^{a)}	0012	1010	1020	1011	1110	1210	1111	$\Delta \log K^c) \log x^d)$
ac. ossalico	3.85(5) ^{b)}	5.10(15)	4.86(5)	8.90(7)	-	14.20(7)	-	-	-22(9) 3.4
ac. succinico	5.26(2)	9.25(2)	2.68(4)	(<3.7)	7.14(6)	11.93(5)	-	16.47(6)	-31(7) ~4.1
ac. malonico	5.27(2)	7.90(3)	5.06(2)	7.85(6)	7.29(8)	14.13(2)	17.9(1)	17.95(5)	-49(4) 4.3
ac. itaconico	5.161(6)	8.80(1)	2.87(2)	3.85(15)	6.76(4)	12.08(3)	-	16.36(7)	-35(5) 4.2
ac. maleico	5.89(1)	7.76(2)	3.42(3)	5.1(2)	-	12.69(3)	-	-	-29(5) 4.2
ac. ciclobutan-1,1-bicarbossilico	5.486(5)	8.419(6)	4.98(2)	8.45(5)	6.85(5)	14.04(2)	-	-	-50(4) 3.5
istamina	0101 9.79(2), 1101 15.86(2), 1200 9.56(3), 1200 16.11(5), 1101 12.85(5), 1201 21.82(7), 120-1 5.38(12), 220-2 7.44(8)								

a) Gli indici si riferiscono alla generica costante di formazione:

$$\beta_{pqrs} = (Cu^A L^r H^s) / ((Cu)^p (A)^q (L)^r (H)^s)^{-1}$$

b) 30 in parentesi

c) $\Delta \log K = \log \beta_{1110} - \log \beta_{1100} - \log \beta_{1010}$

d) $\log x = 2 \log \beta_{1110} - \log \beta_{1200} - \log \beta_{1020}$

Anche i complessi dell'istamina, come gli analoghi dell'ortofenilendiammina (3), ma in contrasto con quelli del 2,2'-dipiridile, mostrano valori di $\Delta \log K$ negativi. Viceversa, rispetto agli analoghi complessi misti con l'etilendiammina, le specie neutre sono più stabilizzate (6).

BIBLIOGRAFIA

- 1) H.Sigel, P.R.Huber, R.Griesser e B.Prijs, *Inorg. Chem.*, 12,1198(1973).
- 2) G.Arena, R.Cali, E.Rizzarelli, S.Sammartano, R. Barbucci e M.J.M.Campbell, *J.C.S.Dalton*, 1090(1978).
- 3) G.Arena, R.Cali, V.Cucinotta, M.Grasso, S.Musumeci, E.Rizzarelli, S.Sammartano e G.Siracusa, *Transition Met.Chem.*, 4,0000(1979).
- 4) A.Cassol, R.Maggiore, S.Musumeci, E.Rizzarelli e S. Sammartano, *Transition Met.Chem.*, 1,252(1976).
- 5) H.Sigel, *Angew.Chem.(Internat.Ed.)*, 14,394(1975).
- 6) H.Sigel, R.Caraco e B.Prijs, *Inorg.Chem.*, 13,462(1974).

Studio spettrofotometrico degli equilibri in fase acquosa tra Al(III) e In(III) e vari coloranti azoderivati solfonati.

Teresa Fulle Soldi, Maria Pesavento Frau, Carla Riolo Bertoglio
Istituto di Chimica generale - Università di Pavia.

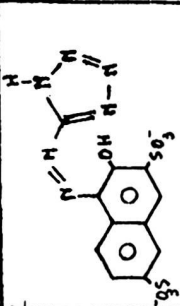
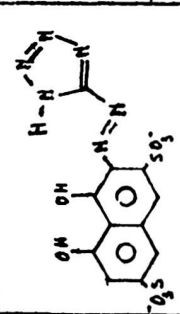
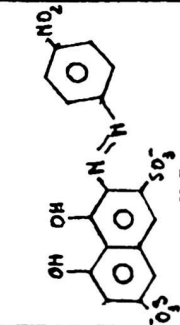
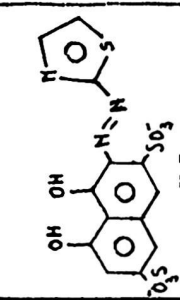
Sono stati studiati gli equilibri tra due ioni trivalenti, Al(III) e In(III) e i coloranti azoderivati elencati nella Tabella 1. Le costanti di dissociazione acida di questi composti e i chelati che essi formano con diversi ioni metallici di transizione sono stati precedentemente determinati (1,2,3,4). In questo lavoro vengono studiate per via spettrofotometrica, alla temperatura di $25.0^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$, e in NaClO_4 0.1 M, tanto soluzioni equimolari, che soluzioni contenenti un eccesso di metallo-ione o di legante. In ogni caso, si mantiene costante la composizione in C_M e C_L , e si fa variare l'acidità in un intervallo compreso tra $\text{pH} = 1.5$ e $\text{pH} = 4$. I dati sperimentali vengono elaborati per via grafica col metodo di Sommer (5), tenendo conto dell'idrolisi dei metallo-ioni.

Vengono riportati in Tabella 2 i complessi che si sono potuti determinare, le rispettive reazioni e costanti di formazione, e le lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento.

Il T-azo-R è un reattivo colorimetrico utile per la determinazione di In in presenza di notevoli quantità di Al.

- 1) C.Bertoglio Riolo, T.Fulle Soldi, G.Gallotti, M.Pesavento, Gazz.Chim.It., 104, (1974), 193
- 2) C.Bertoglio Riolo, T.Fulle Soldi, G.Gallotti, M.Pesavento, G.Spini - Gazz.Chim.It. 105, (1975), 221
- 3) T.Fulle Soldi, C.Bertoglio Riolo, G.Gallotti, M.Pesavento - Gazz. Chim.It. 107, (1977), 347
- 4) C.Bertoglio Riolo, M.Pesavento, T.Fulle Soldi - Ann.di Chim. 68 (1978), 651
- 5) L.Sommer, J.Kuclova, H.Procharkova, M.Huilickova - CA. 13455 (1966) Publ.Fac.Univ. Purkyne, Brno N° 4645, 249 (1965).

T a b e l l a 1

<p>I T-azo-R</p>  <p>H_2L</p> <p>$pK_{a_1} = 3.00$ $pK_{a_2} = 9.50$</p> <p>$\lambda \text{ max } H_2L = 400 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } HL = 465 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } L = 460-513 \text{ nm}$ (banda allargata)</p>	<p>II T-azo-C</p>  <p>H_3L</p> <p>$pK_{a_1} = 3.57$ $pK_{a_2} = 8.80$ $pK_{a_3} = 14.0(3M \text{ NaClO}_4)$</p> <p>$\lambda \text{ max } H_3L = 470 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } H_2L = 490 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } HL = 455-506 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } L = 486-538 \text{ nm}$ (ultima due bande allargate)</p>	<p>III Cr-2B</p>  <p>H_2L</p> <p>$pK_{a_1} = 8.73$ $pK_{a_2} = 14.1 (1M \text{ NaClO}_4)$</p> <p>$\lambda \text{ max } H_2L = 515 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } HL = 550 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } L = 620 \text{ nm}$</p>	<p>IV TAAC</p>  <p>H_2L</p> <p>$pK_{a_1} = 5.14$ $pK_{a_2} = 13.11$</p> <p>$\lambda \text{ max } H_2L = 550 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } HL = 470 \text{ nm}$ $\lambda \text{ max } L = 583 \text{ nm}$</p>
--	--	---	---

T a b e l l a 2

	T-azo-R	T-azo-C	Cr-2B	TAAC
In(III)	$\text{In} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{InL} + \text{H}$ $\lg K = 2.30$ $\lambda_{\text{max}} = 490-520 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 520) = 17.800$	$\text{In} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{InHL} + \text{H}$ $\lg K = -0.12$ $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 560) = 14.430$ $\text{In} + 2 \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{In}(\text{HL})_2 + 2\text{H}$ $\lg K = 1.70$ $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 560) = 5460$	nelle condizioni considerate non si formano complessi	$\text{In} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InOHL} + 3\text{H}$ $\lg K = -8.42$ $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 620) = 26.500$
Al(III)	Nelle condizioni considerate non si formano complessi	$\text{Al} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{ALL} + 2\text{H}$ $\lg K = -4.16$ $\lambda_{\text{max}} = 520-560 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 560) = 15.000$	$\text{Al} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{AlL} + 2\text{H}$ $\lg K = -5.19$ $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 600) = 10.000$	$\text{Al} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{AlHL} + \text{H}$ $\lg K = -0.043$ $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ $\xi(\lambda = 610) = 31.700$

EQUILIBRI CALCIO(II) - AMMINOACETATO IN "SELF MEDIUM"

E. Bottari e R. Jasionowska

Istituto di Chimica Analitica - Università - Roma

Gli amminoacidi hanno proprietà di legandi anche nei confronti dei cationi dei metalli alcalino-terrosi.

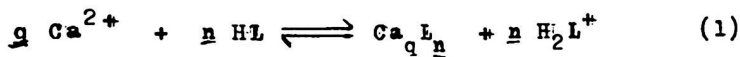
Questa comunicazione riporta uno studio sugli equilibri che hanno luogo tra amminoacetato e calcio. Sarà interessante confrontare i risultati di questa ricerca con quelli analoghi per gli altri alcalino-terrosi.

Si poteva ragionevolmente prevedere che i complessi tra amminoacetato e calcio(II) fossero relativamente deboli. Per questo motivo era necessario variare entro ampi limiti le concentrazioni dei reagenti. Si è scelto di operare in "self medium" costituito da

$\text{Na}(\text{ClO}_4)_4$ 3,00 M e HL (= glicina) 3,00 M

Secondo Hietanen e Sillén ⁽¹⁾ questo metodo fornisce in casi del genere informazioni di notevole valore.

L'equilibrio:



per il quale:

$$\beta_{p,q}^n = \frac{[\text{Ca}_p \text{L}_n]}{[\text{Ca}^{2+}]^p [\text{HL}]^n} \quad \text{dove } [\text{Ca}^{2+}] = p; \quad y = \frac{[\text{H}_2\text{L}^+]}{[\text{HL}]^2}$$

veniva studiato mediante misure di forza elettromotrice (f.e.m.) della seguente cella:



R.E. è l'elettrodo di riferimento. La soluzione S aveva la seguente composizione generale:

p M in Ca^{2+} ; h M in H^+ ; 3,00M in HL; 3,00M in Na^+ ; $(3 + 2h + h)$ M in ClO_4^- .

Per valutare l'equilibrio (1) e le relative co-

stanti $\beta_{n,q}''$ dai dati di f.e.m. della cella (A) era pu
re necessario determinare il valore della costante:

$$K = [H_2L^+][L^-][HL]^{-2}$$

Tale costante è stata determinata mediante misure di
f.e.m. della stessa cella (A) in cui però la composi-
zione della soluzione S era la seguente:

H M in H^+ ; 3,00 M in HL; 3,00 M in Na^+ ; $((3+H)M$ in ClO_4^-

Dalla conoscenza di H , B e dalla misura della
f.e.m. della cella (A) poteva essere calcolata la fun-
zione di formazione, definita come:

$$\frac{[H_2L^+] - H - Ky^{-1}}{B} = Z$$

I dati Z ($-\log y$) mostrano la formazione di comples-
si. I dati relativi ai valori delle costanti sono tut-
tora in fase di elaborazione.

STUDIO SPETTROFOTOMETRICO DEI COMPLESSI TRA LO IONE BISMUTO(III) E GLI ACIDI IMINODIACETICO, OSSIDIACETICO E TIODIACETICO.

Aldo Napoli

Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma

Proseguendo nello studio, condotto nel nostro laboratorio, sulle proprietà complessanti degli acidi iminodiacetico, ossidiacetico (diglicolico) e tiodiacetico (tiodiglicolico), è stato preso in esame il comportamento in soluzione acquosa dello ione bismuto(III).

I tre acidi oggetto della presente indagine differiscono tra loro in uno degli atomi donatori di elettroni rispettivamente di azoto, di ossigeno e di zolfo, le cui proprietà leganti sono diverse a seconda dello ione considerato.

Lo studio è stato condotto a 25 °C in mezzo ionico costante, 0,5 M per NaClO_4 , utilizzando la spettrofotometria U.V..

Dall'analisi delle curve $A = A(-\lg[\text{H}^+])$ a concentrazione di metallo e di legante costanti, è stato possibile risalire alle varie specie predominanti in soluzione ed alle relative costanti di equilibrio.

Lo studio è stato condotto in presenza di un eccesso di legante ($C_L/C_M \geq 4$) ed in ambiente acido per evitare fenomeni idrolitici a carico dello ione del metallo.

In tutti i casi sono stati evidenziati complessi mononucleari nel rapporto molare metallo legante 1:1, le cui costanti di stabilità permettono di concludere che l'eteroatomo partecipa alla formazione del complesso e che le affinità per l'azoto e per l'ossigeno, relativamente allo ione metallico considerato, sono confrontabili tra loro e maggiori di quella per l'atomo di zolfo.

FORMAZIONE E PROPRIETA' TERMODINAMICHE DEI COMPLESSI
MISTI DI Cd(II) CON NO_2^- E TIOUREA COME LEGANTI.

D. De Marco, A. Bellomo e A. De Robertis

Istituto di Chimica Analitica - Università di Messina

Sono riportati i risultati di una ricerca potenziometrica al fine di individuare i complessi mononucleari presenti nel sistema Cd(II) - NO_2^- - Tu (tiourea = Tu) in ambiente acquoso e $\mu = 1$ per KNO_3 .

La tecnica sperimentale, riportata in precedenti lavori (1-4), consiste essenzialmente nella determinazione della funzione:

$$y = \lim_{\text{Cd(II)} \rightarrow 0} \ln \frac{[\text{Cd(II)}]_{\text{lib.}}}{[\text{Cd(II)}]_{\text{tot.}}} = f(\text{NO}_2^-, \text{Tu})$$

Le relazioni sperimentali tra y e $\ln [\text{NO}_2^-]$ a $[\text{Tu}] = \text{costante}$, a 20°C (alcune delle quali visualizzate in fig. 1) hanno portato alla caratterizzazione di tre

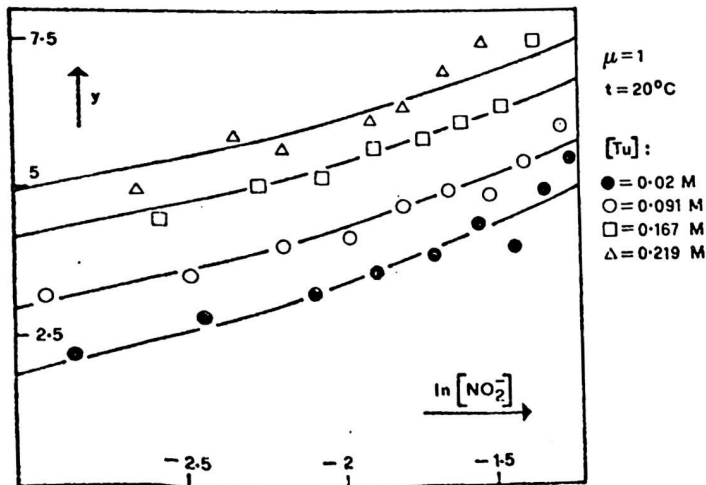


Fig. 1 - Relazione y vs. $\ln [\text{NO}_2^-]$.

coefficienti (fig. 2)

$$\Phi_n = \sum_i \beta_{(n,i)} / Tu / i \quad (n = 0 + 2)$$

dalla cui analisi è rivelata la presenza dei complessi:

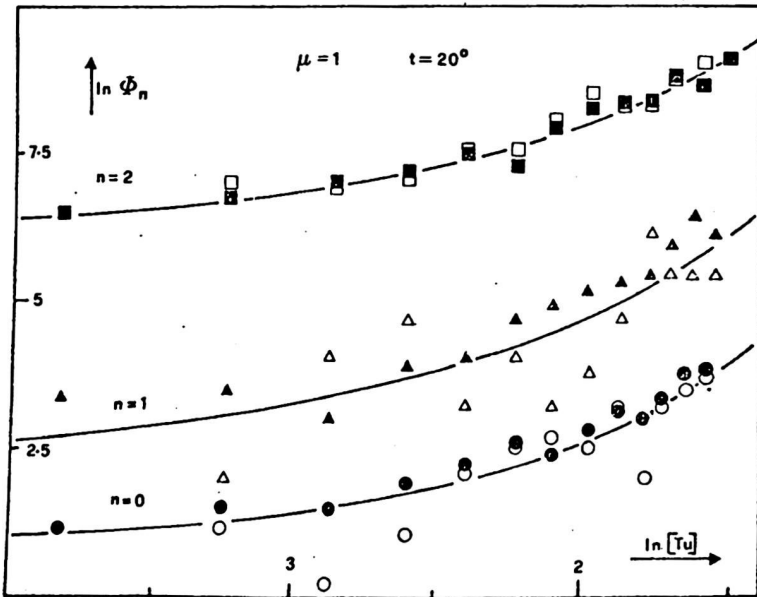
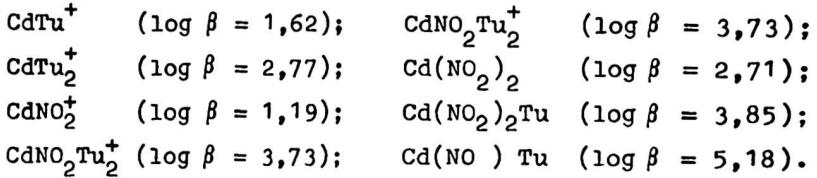


Fig. 2 - Relazione $\ln \Phi_n$ vs. $\ln [Tu]$.

Al momento è in corso l'elaborazione dei dati alle temperature di 25, 30, 35 e 40°C per il calcolo dei calori e delle entropie di formazione.

Bibliografia

- 1 - D. De Marco, A. Bellomo e A. De Robertis
Atti Soc. Pelor. Sci. Fis. Mat. Nat., in press.
- 2 - A. Bellomo, D. De Marco, A. Casale e A. De Robertis
Ann. Chim., 64, 295 (1974).
- 3 - D. De Marco, A. Bellomo e A. De Robertis
J. Inorg. Nucl. Chem., in press.
- 4 - Idem, Ibidem, in press.

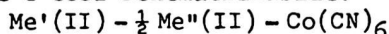
INTERAZIONI TRA ESACIANOCOBALTATI DI Fe(II), Co(II),
Ni(II), Zn(II), Cd(II) E IONI ALCALINI

A. De Robertis, D. De Marco e A. Bellomo

Istituto di Chimica Analitica - Università di Messina

L'esacianocobaltato di potassio forma con diversi cationi bivalenti, Me(II), composti insolubili (1-2) nei quali le cariche dell'anione sono bilanciate sia da Me(II) che da K(I) ed Me(II) insieme; tale alternanza è determinata dalla concentrazione delle specie reagenti, dall'ordine di aggiunta dei reattivi, dalla costante dielettrica del mezzo solvente.

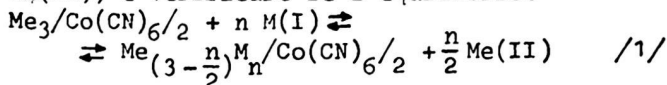
Notizie bibliografiche sulla struttura cristallina dei vari $\text{Me}_3/\text{Co}(\text{CN})_{6/2}$ (3-4), indicano che la loro cella elementare è così schematizzabile:



dove Me'(II) ed Me''(II), chimicamente uguali, si differenziano per la posizione che occupano nel solido:

Me'(II) è posto tra gli spigoli dell'ottaedro $\text{Co}(\text{CN})_6$, mentre Me''(II) occupa gli spazi interottaedrici. Ne con segue che Me'(II) è legato all'anione con più forza che non Me''(II) e pertanto quest'ultimo, in opportune condi zioni, può essere scambiato con altri cationi.

E' stata nostra intenzione intraprendere una ricer ca sistematica in questo settore iniziando a studiare le possibilità di interazione tra cationi alcalini, M(I), con vari $\text{Me}_3/\text{Co}(\text{CN})_{6/2}$ (Me(II) = Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)) e verificare se l'equilibrio:



tende alla formazione del sale misto con conseguente messa in libertà di Me(II).

A tale scopo, quantità note di $\text{Me}_3/\text{Co}(\text{CN})_{6/2}$ corrispondenti a circa 0,2 m.moli furono poste ad equilibr are, per 24 ore, a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, con quantità variabili di M_2SO_4 (max 20 m.moli di M(I) in 40 ml). Sul filtrato venne determinato il contenuto di Me(II) mediante titolazioni complessometriche.

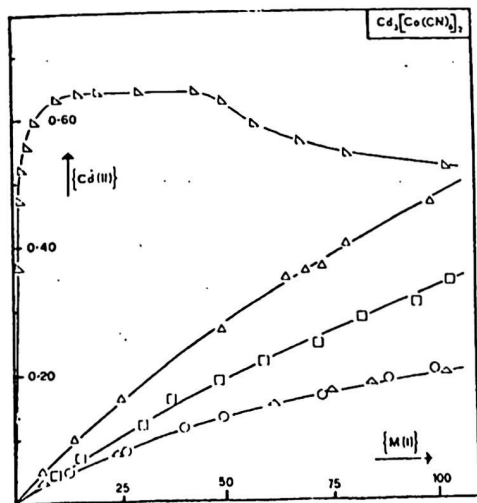
Per ogni diverso cobalticianuro sono stati calcolati due parametri: $\{M(I)\}$, che indica il rapporto tra le m.moli di $M(I)$ poste ad equilibrare e le m.moli note di $Me_3/Co(CN)_6/2$; $\{Me(II)\}$, che indica il rapporto tra le m.moli di $Me(II)$ riscontrate in soluzione e le m.moli di $Me_3/Co(CN)_6/2$ note.

Analizzando i risultati, si osserva che trattando $Fe_3/Co(CN)_6/2$ con i vari $M(I)$, lo scambio tra $Fe(II)$ ed $M(I)$ è modesto e si mantiene entro $\{Fe(II)\} \leq 0,15$. Risultati simili si ottengono per $Ni_3/Co(CN)_6/2$ e $Co_3/Co(CN)_6/2$.

Lo studio dell'equilibrio tra $Zn_3/Co(CN)_6/2$ ed i vari $M(I)$ mostra che i cinque ioni alcalini, anche se in misura diversa, sono scambiati con $Zn(II)$ in quantità apprezzabile. Il meno favorito è $Cs(I)$, per il quale $\{Zn(II)\} \approx 0,45$ allorchè $\{Cs(I)\} = 100$; il più favorito è $K(I)$ che per $\{K(I)\} = 100$ presenta $\{Zn(II)\} \approx 0,80$. Situazioni intermedie competono agli altri ioni alcalini.

Sono riportati inoltre i diagrammi dei vari equilibri $Cd_3/Co(CN)_6/2 - M(I)$. Per $M(I) = Li(I), Na(I), K(I), Rb(I)$, si registra un aumento di $\{Cd(II)\}$ man mano che aumenta $\{M(I)\}$. Allorchè $M(I) = Cs(I)$ si osserva un andamento anomalo: per $\{Cs(I)\}$ crescenti, ad un rapido incremento iniziale di $\{Cd(II)\}$, fa seguito un plateau e

successivamente una lenta discesa. Una spiegazione è data valutando la influenza che lo intervallo di concentrazione di $Cs(I)$ studiato ($0 \leq \{Cs(I)\} \leq 0,50 N$) ha sulla costante di equilibrio della reazione /1/, per effetto della variazione di forza ionica della soluzione (μ) e quindi di del coefficiente



te di attività (γ) di Cs(I). Man mano che μ aumenta per effetto dell'aumento di $/\text{Cs(I)}/$, il valore di γ diminuisce logaritmicamente e come conseguenza la quantità di Cs(I) libero va anch'essa a diminuire. Ne consegue che nel tratto di curva a pendenza positiva si ha il predominio dell'effetto dell'aumento di $/\text{Cs(I)}/$ sull'aumento di μ ; nel tratto orizzontale i due effetti si compensano, mentre nel tratto a pendenza negativa l'incremento ulteriore di μ ha effetto predominante sull'aumento della concentrazione.

Per confermare questa interpretazione, sono state condotte tre serie di analisi. Per ognuna di esse si è mantenuta costante la quantità di Cs(I) messa ad equilibrare (corrispondente a 1, 4 e 16 ml di Cs(I) 1 N in 40 ml totali) e si è variata la quantità di $\text{Cd}_3/\text{Co}(\text{CN})_6/2$ entro valori molto ampi. I risultati, diagrammati in scala semilogaritmica, mostrano una corrispondenza lineare in tutti e tre i casi tra $\log\{\text{Cs(I)}\}$ e $\{\text{Cd(II)}\}$, confermando le supposizioni date. Inoltre, l'estrapolazione dei dati sperimentali indica, coerentemente con quanto riportato nel diagramma $\{\text{Cd(II)}\}$ vs. $\{M(I)\}$, che per $\{\text{Cs(I)}\}$ nell'intorno di 20 (corrispondente a $/\text{Cs(I)}/ = 0,1\text{N}$) si raggiunge $\{\text{Cd(II)}\} = 1,00$ per i più bassi valori di $\log\{\text{Cs(I)}\}$.

Bibliografia

- 1) A. De Robertis, A. Bellomo e D. De Marco
Talanta, 23, 732 (1976).
- 2) Idem, Ibidem, 26, 157 (1979).
- 3) A. Ferrari, M.E. Tani e G. Mangano
Gazz. Chim. Ital., 89, 2512 (1959).
- 4) A. Ludi e H.U. Guedel
Helv. Chim. Acta, 51, 2006 (1968).

CINETICA ED EQUILIBRI DI DECOMPOSIZIONE PER DILUIZIONE DEI DECAVANADATI.

Francesco CORIGLIANO e Sebastiana DI PASQUALE
Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Messina

La cinetica di decomposizione dei decavanadati ($H_2V_{10}O_{28}^{(6-n)-}$) è stata studiata nei campi di pH 0-2 e 6-14 (1-3), nei quali essi sono termodinamicamente instabili. Tuttavia, nell'intervallo di stabilità (pH 2-6), i decavanadati possono essere destabilizzati per diluizione a concentrazioni di vanadio(V) (V_T) minori di 0,001 M. Come nell'intervallo 6-14, anche in questo essi raggiungono l'equilibrio con specie meno condensate molto lentamente, il che fa pensare ad un unico meccanismo di reazione che stia alla base dei fenomeni osservati.

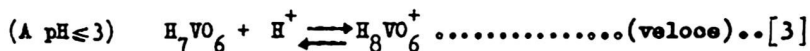
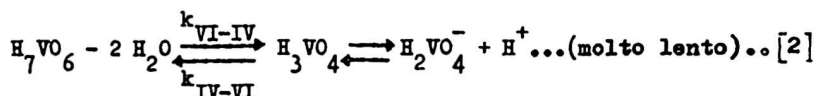
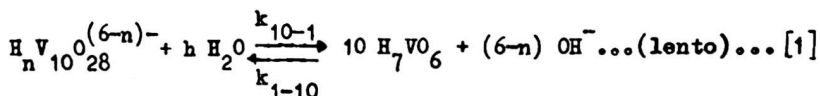
Con questa prospettiva, è stato affrontato lo studio della cinetica di decomposizione dei decavanadati per diluizione con soluzioni acquose tamponate a pH 2-6, a 25°, a forza ionica 0,1 M (mezzo cationico Na^+), seguendo le reazioni spettrofotometricamente in un vasto intervallo di lunghezze d'onda (520-220 nm) e di passi ottici (0,1-10 cm). Dai dati è stato possibile inoltre ricavare sperimentalmente le costanti degli equilibri di decondensazione non ancora conosciute (4).

La costanza dello spettro da 520 a 370 nm (ove solo le specie monovanadiche non contribuiscono all'assorbimento) durante tutto il corso della reazione ha escluso la presenza di intermedi stabili a grado di condensazione fra 10 e 1. È stato così (e anche per altra via) accertato che l'equilibrio studiato è tra specie deca- e monovanadiche soltanto.

I risultati cinetici possono esser suddivisi in due parti:

- quelli ottenuti nell'intervallo di V_T entro cui la decomposizione del decavanadato è incompleta;
- quelli ottenuti a V_T inferiori, ove la decomposizione è praticamente completa.

Nell'intervallo a) la velocità con la quale la reazione va all'equilibrio a pH costante risulta del primo ordine rispetto al decavanadato. Le costanti cinetiche osservate mostrano una sensibile dipendenza dal pH. L'ordine uno osservato è in accordo col seguente meccanismo: un pre-equilibrio decavanadato-acido monovanadico ottaedrico relativamente lento, seguito a pH maggiore di 3 da un più lento equilibrio ottaedrico (H_7VO_6) - tetraedrico (H_3VO_4) dell'acido monovanadico e dalla deprotonazione, e a pH minore o uguale a 3 dalla veloce protonazione dell'acido ottaedrico:



Tale meccanismo tien conto del fatto che il decavanadato è certamente composto di unità ottaedriche (5), che le specie monovanadiche anioniche sono certamente tetraedriche (4) e che le transizioni da monovanadato a monovanadile e viceversa comprendono uno stadio lento da attribuire probabilmente ad un equilibrio configurazionale (6).

Assumendo lo stato stazionario per la specie H_7VO_6 , e $k_{1-10} \gg \gg k_{\text{VI-IV}}$, vale a dire la reazione [1] praticamente all'equilibrio durante tutto il corso della decomposizione (e cioè, a pH costante, $[\text{H}_7\text{VO}_6]^{10} [\text{V}_{10}]^{-1} = K$ e quindi anche $[\text{H}_7\text{VO}_6] [\text{V}_{10}]^{-1/10} = K^*$), si può dimostrare che, a pH costante, la velocità con la quale la reazione va all'equilibrio è data dalla seguente espressione:

$$-d[\text{V}_{10}]/dt = 0,1 k_{\text{VI-IV}} K^* \left\{ [\text{V}_{10}]_t^{0,1} - [\text{V}_{10}]_e^{0,1} \frac{(\text{V}_T/10) - [\text{V}_{10}]_t}{(\text{V}_T/10) - [\text{V}_{10}]_e} \right\} \dots [4]$$

Purché l'equilibrio globale [1-2] non sia troppo spostato a destra (ma allora si ricade nell'intervallo di V_T indicato con b), $[\text{V}_{10}]_t^{0,1} \approx [\text{V}_{10}]_e^{0,1}$ anche se i due valori elevati a potenza unitaria fossero in realtà differenti fino a 10 volte. Sarà allora:

$$-d[\text{V}_{10}]/dt \approx 0,1 k_{\text{VI-IV}} K^* \frac{[\text{V}_{10}]_e^{0,1} \{ [\text{V}_{10}]_t - [\text{V}_{10}]_e \}}{(\text{V}_T/10) - [\text{V}_{10}]_e} \approx k_{\text{IV-VI}} \{ [\text{V}_{10}]_t - [\text{V}_{10}]_e \}$$

Nel campo di V_T indicato con b), la velocità di oligomerizzazione non ha più peso nella [4], per cui la velocità di decomposizione a pH costante si riduce a:

$$-d[\text{V}_{10}]/dt = 0,1 k_{\text{VI-IV}} K^* [\text{V}_{10}]_t^{0,1}$$

Sperimentalmente si osserva ordine zero rispetto al decavanadato per oltre $3 t_{1/2}$, escluso un breve ma misurabile periodo iniziale,

durante il quale il decavanadato si decompone più velocemente che in seguito. Tale periodo rappresenta probabilmente il tempo occorrente perché si stabilisca il pre-equilibrio [1], che, essendo ora le soluzioni circa 10 volte più diluite che nell'intervallo a), non è più spostato praticamente tutto a sinistra. La conferma di questa interpretazione è venuta dai valori della costante condizionale K' ricavati ai vari pH dai dati all'equilibrio e con l'ausilio delle costanti degli equilibri di protonazione del deca- e del monovanadato noti nelle stesse condizioni di questo lavoro (6,7). I vari valori di K' danno valori concordanti della costante di equilibrio [1] (K_{eq}) pari a $1,2 \cdot 10^{-81}$ (per $n=2$) ed a $2,8 \cdot 10^{-91}$ (per $n=1$).

I valori delle costanti cinetiche nelle condizioni di questo lavoro sono: $k_{10-1} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_{1-10} = 3 \cdot 10^{78} \text{ M}^{-13} \text{ s}^{-1}$ (per $n=2$) e $1 \cdot 10^{88} \text{ M}^{-14} \text{ s}^{-1}$ (per $n=1$); $k_{VI-IV} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $k_{IV-VI} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Tutti sono stati determinati sperimentalmente, eccetto k_{1-10} , che è stata calcolata dalla relazione $K_{eq} = 10 k_{10-1} (k_{1-10})^{-1}$.

A $\text{pH} \leq 3$ il decavanadato si decompone oltre che lungo il decorso indicato (k_{10-1}) anche lungo un altro decorso meno lento dipendente da $[\text{H}^+]$, la cui costante cinetica k'_{10-1} è stata trovata uguale a $7,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Entrambi conducono ad H_7VO_6 che poi si protona rapidamente secondo lo stadio [3].

Bibliografia

- 1) J.B. Goddard, A.M. Gonas, Inorg. Chem., 12, 574 (1973)
- 2) F. Corigliano, S. Di Pasquale, J.C.S. Dalton, 1329 (1978)
- 3) B.W. Clare, D.L. Kepert, D.W. Watts, J.C.S. Dalton, 2479 (1973)
- 4) M.T. Pope, B.W. Dale, Quart. Rev., 22, 527 (1968)
- 5) H.T. Evans, Jr., Inorg. Chem., 5, 967 (1966)
- 6) G. Schwarzenbach, G. Geier, Helv. Chim. Acta, 46, 906 (1963)
- 7) D. Dyrssen, T. Sakine, Acta Chem. Scand., 15, 1399 (1961).

Equilibri acido-base dell'acido malonico e di alchil-derivati dell'acido malonico in N,N'-dimetilformamide

Ezio Roletto, Adriano Vanni e Vincenzo Zelano

Istituto di Analisi Chimica Strumentale dell'Università
TORINO

Si sono determinate per via potenziometrica le costanti di dissociazione degli acidi malonico, metilmalonico, isopropilmalonico e dimetilmalonico. Le misure sono state effettuate a 25°C utilizzando elettrodi di vetro per misurare l'attività dello ione idrogeno. Poiché le misure potenziometriche vengono effettuate su soluzioni tamponi contenenti l'acido in studio e la sua base coniugata sotto forma di sale di tetraetilammonio ($H_2A + Et_4NHA$ per il primo stadio di dissociazione; $Et_4NHA + (Et_4N)_2A$ per il secondo stadio) si è studiata per via conduttometrica la dissociazione dei due sali usati: Et_4NHA e $(Et_4N)_2A$.

Misure conduttometriche -

a) sali di monotetraetilammonio (tipo Et_4NHA): per questi sali si rivela valida la legge limite di Onsager $\Lambda = \Lambda_c - S\sqrt{I}$ (I = forza ionica) in quanto riportando Λ vs. \sqrt{I} si ottengono delle rette ed un eccellente accordo tra i valori sperimentali e quelli calcolati della inclinazione limite di Onsager.

b) sali neutri di tetraetilammonio (tipo $(Et_4N)_2A$): per questi sali riportando Λ vs. \sqrt{I} si ottengono delle rette la cui inclinazione è meno negativa di quel-

la calcolata. Ciò non é sorprendente nel caso di elettroliti asimmetrici e diverse equazioni sono state proposte per correlare le misure di conduttanza con la concentrazione delle specie ioniche presenti in soluzione. Trattando i dati sperimentali sulla base dell'equazione $\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{I} + E'I \ln I + JI$ e riportando $(\Lambda + S\sqrt{I} - E'I \ln I)$ vs. I é possibile ottenere, applicando il procedimento delle approssimazioni successive, valori consistenti di Λ_0 e J .

Misure potenziometriche - Il valore della prima costante di dissociazione é stato ricavato da misure di f.e.m. su soluzioni contenenti l'acido H_2A ed il suo sale Et_4NHA in rapporti C_{H_2A}/C_S compresi tra 0,1 e 10. Per tutti gli acidi viene messa in evidenza che é trascurabile il legame di idrogeno intermolecolare tra le specie H_2A e HA^- .

La seconda costante di dissociazione viene determinata mediante misure di f.e.m. su soluzioni contenenti l'acido HA^- e la sua base coniugata A^{--} entrambi sotto forma di sali di tetraetilammonio. In questa zona molto basica ($pH \cong 17$) l'equilibrio si é rilevato molto lento ed i valori delle costanti debbono essere ritenuti approssimati.

L'andamento dei valori delle pK_{a1} può essere attribuito ad un debole effetto induttivo dei gruppi alchilici, mentre l'alto valore di pK_a può dipendere dal legame di idrogeno intramolecolare della specie HA^- . Rispetto ad altri solventi dipolari aprotici (es. acetone nitrile) la dimetilformamide sembra in

grado di influire sugli equilibri acido-base attraverso fenomeni di solvatazione delle specie protonate.

Tabella

Acido	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_a
Malonico	$7,82 \pm 0,07$	$17,1 \pm 0,2$	9,3
Metilmalonico	$8,08 \pm 0,05$	$17,1 \pm 0,2$	9,0
Isopropilmalonico	$8,05 \pm 0,04$	$16,6 \pm 0,2$	8,5
Dimetilmalonico	$8,13 \pm 0,05$	$17,3 \pm 0,2$	9,2

Caratterizzazione analitica di complessi allo stato solido di ioni bivalenti di metalli di transizione con gli acidi mono e 2,3 pirazincarbossilici.

F. BALESTRIERI^{*}, E. CARDARELLI^{*}, E. CHIACCHIERINI^{**},
G. D'ASCENZO^{*}, A.D. MAGRI^{*}, A.L. MAGRI^{*}

* Istituto di Chimica Analitica, Università di Roma

** Istituto di Merceologia, Università di Roma

Viene studiato il comportamento termico degli acidi mono e 2,3 pirazincarbossilici e dei composti ottenuti tra i suddetti leganti e gli ioni Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II).

Sono stati preparati composti in diverse condizioni sperimentali (con concentrazione a vari rapporti molari Metallo/Legando e acidità della soluzione).

A mezzo dell'analisi termica (TG) e termica derivata (DTG) e della calorimetria differenziale di scorrimento (DSC) sono stati ottenuti dei dati utili per la caratterizzazione analitica dei composti in esame.

Per i composti ottenuti con il legante monocarbossilico, si è trovato un rapporto Metallo/Legando di 1:2, per quelli con l'acido 2,3 pirazindicarbossilico, al variare della condizioni sperimentali si sono ottenute due serie di composti con rapporto Metallo/Legando rispettivamente di 1:1 e 1:2.

Dai dati sperimentali è stato ricavato un ordine di stabilità termica relativo ad ogni serie. Attraverso la stereochimica delle molecole dei leganti e la delocalizzazione di carica in ciascun

composto è stato possibile, anche con l'ausilio di altre tecniche analitiche (spettrofotometria infrarossa e di riflettanza) spiegare il tipo di legame e giustificare le scale di stabilità termica ottenute.

APPLICAZIONI DELLA CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA RISOLUZIONE ALL'ANALISI DEGLI ESTRO- GENI.

G. Paolo CARTONI, Franco COCCIOLI
Istituto di Chimica Analitica - Università di Roma

La cromatografia liquida ad alta risoluzione (H.P.L.C.) si sta affermando come una tecnica analitica molto valida per le sue caratteristiche di elevata sensibilità, specificità e rapidità. Numerosi sono i campi in cui può trovare applicazione, specie per l'analisi di sostanze difficilmente determinabili direttamente mediante gas cromatografia.

In questi ultimi tempi, quindi, si sta sviluppando un notevole interesse per studiare le possibili applicazioni dell'HPLC anche nel campo delle analisi chimico-cliniche. Tra queste, di notevole importanza, perchè molto richieste, sono le analisi ormonali, e principalmente quelle degli steroidi estrogeni.

Nel nostro laboratorio, proseguendo lo studio delle colonne per alta risoluzione, sono state messe a punto le tecniche per il riempimento di colonne con particelle di 5 e 10 μ , utilizzabili sia per la cromatografia di adsorbimento che per quelle di ripartizione a fasi "normali" o "inverse". Sono state quindi ricercate le condizioni di lavoro migliori per la separazione degli estrogeni sui vari tipi di colonne e fasi mobili. Vengono riportate le separazioni ottenute per i tre ormoni estrogeni caratteristici; l'estrone l'estriolo e l'estradiolo. Viene dimostrata l'utilità di questa tecnica

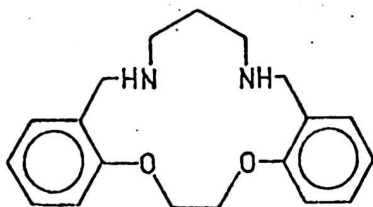
per la determinazione degli ormoni nei liquidi biologici ,
che rispetto ad altri metodi d'analisi tradizionali, pre-
senta il vantaggio di separare i singoli costituenti, fornendo i dati quantitativi per ciascuno di essi in maniera molto semplice e rapida.

CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA PRESSIONE DI COMPLESSI METALLICI. SEPARAZIONE DI ANIONI INORGANICI COME COMPLESSI DI NICHELIO CON UN LEGANTE MACROCICLICO.

Alessandro Mangia

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Parma,

Negli ultimi anni il numero di esempi di applicazione della HPLC nel campo dei composti di coordinazione è andato rapidamente crescendo. Uno degli aspetti più interessanti è sicuramente l'impiego della cromatografia di ripartizione per la separazione di anioni inorganici, ed a tale scopo i composti macrociclici, consentendo la solubilizzazione di ioni sotto forma di coppie ioniche in solventi a bassa polarità, appaiono come leganti particolarmente adatti (1). Con questo obiettivo, sono stati recentemente sintetizzati complessi di metalli di transizione con il composto macrociclico



[L]

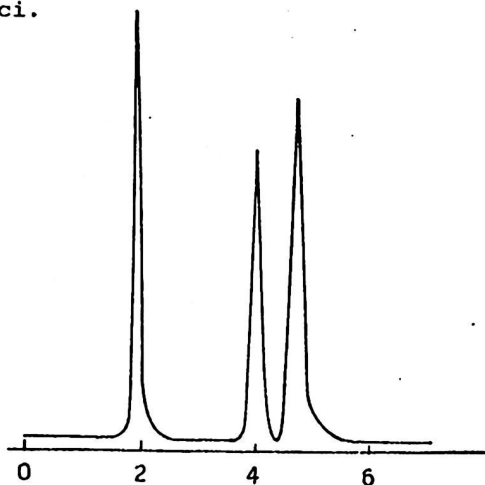
Per la natura degli eteroatomi e per le dimensioni della cavità questo legante è particolarmente adatto alla complessazione di metalli della prima serie di transizione. Inoltre la presenza di sistemi aromatici determina elevate sensibilità impiegando rivelatori spettrofotometrici.

Tra i complessi di nichelio con diversi anioni presi in considerazione, quelli con NiCl_2 , NiBr_2 ed $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ sono risultati adatti alla cromatografia di ripartizione liquido-liquido. In effetti, dal loro comportamento spettrale si può dedurre che l'anione è probabilmente coordinato al metallo sia allo stato solido che in soluzione (2,3), con conseguente formazione di un complesso molecolare neutro. Un complesso di questo tipo può partecipare all'equilibrio di ripartizione in un sistema cromatografico a fase inversa. Tra quelli esamina-

ti fino ad ora, quello che ha dato i migliori risultati è costituito da una fase stazionaria apolare (RP18) legata a silice (granulometria media 10 μ m) ed una fase mobile acetonitrile-tetraidrofurano 70:30.

In figura è mostrata la separazione di cloruri, bromuri e tiocianati, ottenuta aggiungendo ad una miscela dei sali di nichelio in metanolo-acqua un eccesso di legante in THF. La dipendenza della risposta del rivelatore dalla concentrazione del complesso $\text{NiL}(\text{NCS})_2$ è risultata lineare nell'intervallo 2-200 ppm di complesso, corrispondenti a 0,4-40 ppm di anione.

Ulteriori ricerche sono in corso per la determinazione delle costanti di formazione dei complessi e sugli equilibri di estrazione, allo scopo di valutare le possibilità di applicazione della HPLC dei complessi di questo legante macrociclico nel campo della chimica analitica degli anioni inorganici.



Separazione di $\text{NiL}(\text{NCS})_2$, NiLBr_2 , NiLCl_2 .
Cromatografo Siemens S100; colonna Hibar RP18; fase mobile acetonitrile-tetraidrofurano 70:30, flusso $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, rivelatore UV (270 nm).

- 1) A.Mangia, G.Parolari, E.Gaetani, C.F.Laureri, *Analyt. Chim. Acta*, 92, 111 (1977)
- 2) L.G.Armstrong, P.G.Grimley, L.F.Lindoy, H.C.Lip, V. A.Norris e R.J. Smith, *Inorg. Chem.*, 17, 2350 (1978)
- 3) A.Mangia, *Transition Met.Chem.*, (1979) inviato per la pubblicazione.

SEPARAZIONE DI IONI DI METALLI RARI MEDIANTE CROMATOGRAFIA
LIQUIDA AD ALTA EFFICIENZA.

Ambrogio MAZZUCOTELLI

Istituto di Petrografia, Università di Genova

Roberto FRACHE, Arduino DADONE, Franca BAFFI

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Genova

La cromatografia liquida ad alta efficienza (HPLC) costituisce, come è noto, la più moderna tecnica cromatografica. Data la sua versatilità, rapidità e sensibilità la HPLC trova applicazioni sempre più numerose specialmente nella separazione di composti organici.

Anche nel campo inorganico, da parte di alcuni gruppi di ricercatori, si stanno eseguendo studi sulla utilizzazione di questa tecnica. Le ricerche sono orientate alla separazione e determinazione sia di chelati metallici¹⁻⁶ che di ioni metallici⁷⁻¹⁰. Nel primo caso si impiega la cromatografia di adsorbimento o di ripartizione e si sfrutta, per la determinazione, l'assorbimento spettroscopico nel visibile o in UV; nel secondo caso la fase stazionaria è costituita da materiali scambiatori di ioni e la determinazione è seguita o spettrofotometricamente, con immissione in flusso del reattivo, o per via radiochimica.

Nel quadro delle ricerche sulla determinazione degli elementi in tracce nelle matrici reali, abbiamo iniziato lo studio della separazione e determinazione di metalli rari mediante HPLC. Tali ricerche si sono orientate in questa prima fase ad elementi, presenti in tracce nelle rocce silicatiche, di rilevante interesse geochemico.

co, e, per quanto riguarda la tecnica, all' impiego di colonne a scambio ionico e alla rivelazione spettrofotometrica.

Le misure sono eseguite con cromatografo liquido della Laboratory Data Control (LDC) munito di pompe digitali Constametric II e di spettrofotometro Spectromonitor UV II (LDC). Il reattivo viene immesso in flusso, all' uscita della colonna cromatografica, mediante una pompa Constametric II. La fase stazionaria è costituita dallo scambiatore cationico Nucleosil SSA con particelle di $5 \mu\text{m}$, impaccato in colonna lunga 100 mm con diametro interno 6 mm.

Lo studio sulle terre rare, condotto con eluente acido DL-2-idrossibutirrico a diverse concentrazioni e pH, ha permesso di individuare condizioni sperimentali per effettuare interessanti separazioni. Lavorando in isocratica con flussi da 0,8 a 1,5 ml/min si ottengono in tempi dell' ordine di 10-15 minuti separazioni di diverse terre rare con ottima risoluzione dei picchi. I risultati finora ottenuti, anche se non completi come quelli di Ishii e coll. ¹⁰, presentano il vantaggio di una rivelazione spettrofotometrica molto sensibile che sostituisce quella radiochimica non sempre facilmente realizzabile. Impiegando infatti Arsenazo III e leggendo a 660 nm si ottengono ottime sensibilità che permettono, in prospettiva, l' applicazione del metodo alla determinazione delle terre rare in campioni di rocce e minerali.

Con la stessa fase stazionaria si è studiata anche la separazione e determinazione dello zirconio. Le condizioni migliori sono state individuate eluendo questo elemento dalla colonna con H_2SO_4 0,7M. Impiegando come reattivo l' arancio di xilenolo e leggendo a 550 nm si è ottenuta anche in questo caso un' ottima sensibilità.

Le ricerche sono attualmente rivolte all' applicazione delle separazioni ottenute all' analisi di campioni standard di rocce e all' estensione dello studio ad altri elementi di rilevante interesse geochimico.

BIBLIOGRAFIA

1. J.F.K.Huber, J.C.Kraak, H.Veening - Anal. Chem. 44 , 1554,1972
2. D.Heizmann, K.Ballschmitter - Z. Anal. Chem. 266 , 206, 1973
3. D.Heizmann, K. Ballschmitter - J. Chromatogr. 137 , 133 (1977)
4. E.Gaetani, C.F.Laureri, A.Mangia,G.Parolari - Anal. Chem. 48 ,
1725, 1976
5. E.Gaetani,C.F.Laureri,A.Mangia - Atti II Congr.Naz.Chimica Analitica,Catania,6-10/9/1977,pag.125
6. M.Moriyasu,Y.Hashimoto - Anal. Lett. 11, 593, 1978
7. M.D.Seymour, J.P.Sickafoose,J.S.Fritz - Anal.Chem. 43 , 1734,1971
8. J.N.Story,J.S.Fritz - Talanta, 21, 892, 1974
9. C.Dubuquoy, G/Metzger - Analisis, 5 , 314, 1977
10. D.Ishii, A.Hirose, Y.Iwasaki - J.Radioanal.Chem. 46 , 41,1978

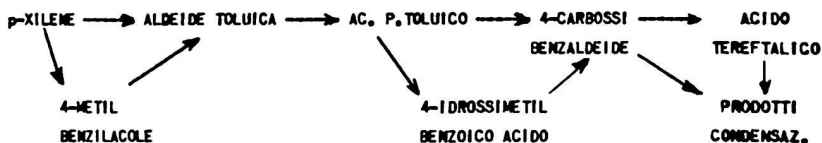
LA CROMATOGRAFIA LIQUIDA AD ALTA EFFICIENZA (HPLC) APPLICATA ALLA SINTESI DI INTERMEDI PETROLCHIMICI (Acido tereftalico, fenolo)

L. Motta, O. Mazzucchelli e V. Zamboni
(MONTEDISON - Centro Ricerche Bollate)

Alcuni problemi non risolti nella conduzione di importanti sintesi petrolchimiche si riflettono sulla qualità dei prodotti industriali. La sempre più larga disponibilità della cromatografia liquida (HPLC) ha permesso un miglior controllo di queste sintesi; in particolare essa è stata impiegata nel caso di due intermedi per fibre: acido tereftalico (TA) e Fenolo (P) dove tecniche convenzionali, quali gas-cromatografia e spettroscopia, risultavano laboriose e poco accurate dato l'elevato numero di sottoprodotti non volatili.

L'acido tereftalico, che viene ottenuto per ossidazione catalitica del p-xilene, contiene una serie di intermedi di ossidazione e di sottoprodotti di reazione sec. che determinano la qualità del poli(etilentereftalato) per fibra.

La tecnica HPLC, condotta sulle acque madri e sul TA grezzo, ha permesso un'analisi accurata e rapida dei prodotti di reazione, anche quelli secondari presenti in tracce, ed ha fornito gli elementi per uno studio dei meccanismi di reazione, in particolare delle costanti cinetiche per le varie reazioni in gioco (vedi schema).



Mediante una colonna analitica tipo "reverse phase" RP-18 ed un rivelatore UV ad alta sensibilità (tabella 1) vengono risolti e determinati quantitativamente una ventina di componenti la miscela di reazione ed il TA grezzo (figura 1). Il riconoscimento dei diversi componenti, e la misura dei loro coefficienti di assorbimento, è stata fatta con prodotti sintetizzati allo scopo o con separazione preparativa ed analisi alla spettrometria massa.

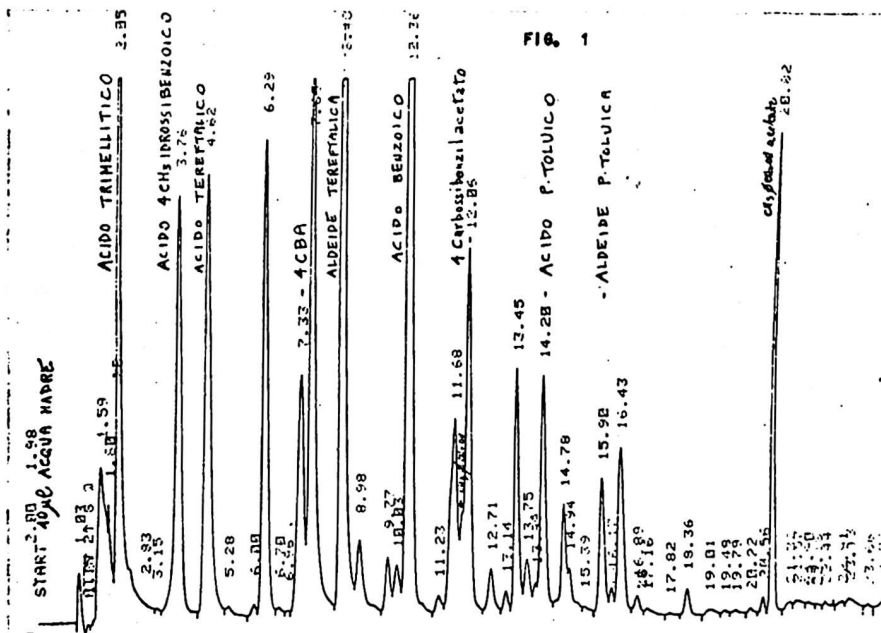
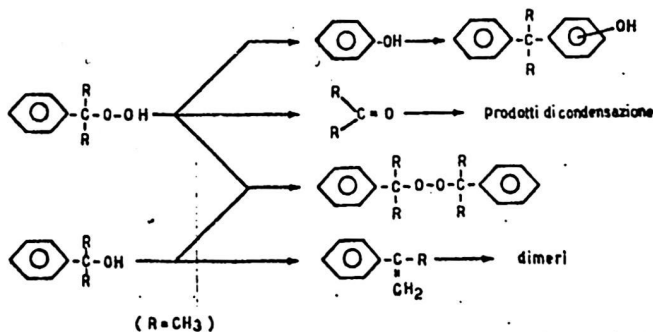


FIG. 1

Il fenolo ottenuto con il processo che si basa sull'ossidazione del cumene ad idroperossido (CHP), seguita da scissione acido catalizzata, richiede un titolo molto elevato quando destinato alla sintesi del cicloesano, intermedio base del caprolattame. Il contenuto di impurezza è legato all'andamento del processo di scissione del CHP in quanto una serie di reazioni si accompagna la principale con formazione di sottoprodotti quali diossilperossido, orti e para cumilfenoli, derivati benzofurano, etc.



Mediante l'analisi della miscela di reazione con la tecnica HPLC sono state definite le condizioni che rendono minima la formazione di prodotti secondari. Le condizioni di misura, riportate in tabella (mentre la figura 2 riporta un cromatogramma tipico della miscela di reazione) hanno permesso di separare dalla massa dei componenti non aromatici, derivati soprattutto dalle reazioni dell'acetone, i prodotti principali che si formano nella scissione del CHP.

ANALISI GASCROMATOGRAFICA DI BARBITURICI LIBERI SEPARAZIONE DI MISCELE COMPLESSE

Lelio ZOCCOLILLO e Giampaolo CARTONI
Istituto di Chimica Analitica Università di Roma

Nonostante siano stati fatti negli ultimi anni notevoli passi avanti nell'analisi gascromatografica dei barbiturici, permangono tuttora incertezze circa l'opportunità di gascromatografare questi composti come acidi liberi o come derivati. L'analisi dei derivati, in genere metilici, dà risultati qualitativi attendibili data la perfetta simmetria dei picchi, meno attendibili sono invece i risultati quantitativi per l'incertezza di volta in volta sulla completezza della reazione di derivazione. L'analisi dei barbiturici come acidi liberi è preferibile alla precedente in quanto non comporta manipolazione del campione prima della introduzione al gascromatografo ma sui comuni supporti si hanno fenomeni di chemiadsorbimento che si manifestano con la codatura dei picchi. Poco soddisfacenti risultano i numerosi tentativi di un gran numero di autori di acidificare i supporti risultando sempre la colonna stabile per un tempo molto limitato.

Un altro aspetto di fondamentale importanza nell'analisi gascromatografica dei barbiturici è il problema della separazione di alcune coppie i cui componenti hanno diversa incidenza sociale come ad esempio ciclobarbitale-fenobarbitale o allobarbitale-pentobarbitale.

In questo lavoro per l'analisi gascromatografica dei barbiturici come acidi liberi viene studiata la disattivazione dinamica del-

la colonna con vapori di acido formico immessi in continuo nel gas vettore. Tale disattivazione permette di analizzare con successo, con una colonna contenente come fase stazionaria una comune gomma al silicone, i barbiturici sia come acidi liberi che sotto forma di sali essendo l'acido liberato direttamente in colonna.

Viene studiata inoltre la messa a punto di colonne a fasi miste in grado di separare complesse miscele di barbiturici per le quali sono necessarie altrimenti due colonne a differente polarità. Nel caso in cui le fasi stazionarie miste siano due vale la relazione :

$$K_r = \phi_1 K_{r1}^{\circ} + \phi_2 K_{r2}^{\circ}$$

dove K_r è il coefficiente di ripartizione di un soluto tra la fase gassosa e le due fasi stazionarie, K_{r1}° e K_{r2}° sono i coefficienti di ripartizione dello stesso soluto per le due fasi pure e ϕ_1 e ϕ_2 sono le frazioni in volume delle due fasi. La composizione e la lunghezza delle colonne in grado di separare la miscela di barbiturici in esame vengono predefinite conoscendo i volumi di ritenzione specifici dei singoli componenti relativi alle fasi fisse pure.

Cattedra di Analisi Chimica Strumentale -
Istituto Chimico - Università degli Studi di Ferrara -

Rappresentazione di picchi di eluizione cromatografica
Confronto tra la serie di Gram Charlier e la serie di
Edgeworth (*).

F. DONDI, A. BETTI, G. BLO e C. BIGHI

La caratterizzazione di un picco cromatografico e la sua rappresentazione matematica è di importanza fondamentale in relazione a numerosi problemi teorici e pratici non ancora risolti.

La forma finale del picco cromatografico è infatti la composizione di tutti i fenomeni di allargamento della banda cromatografica che hanno sede sia nella colonna che nella strumentazione (1,2).

Solo un trattamento completo del picco cromatografico, che non si limiti ad esempio alla determinazione del solo baricentro e della deviazione standard, può decomporre ed analizzare singolarmente questi fenomeni.

In un settore completamente diverso - quello della automazione della analisi - si richiedono algoritmi matematici più sofisticati della curva di Gauss (3,4) per una più completa utilizzazione delle potenzialità dei moderni strumenti di calcolo.

Fino a questo momento si sono seguite due strade per la soluzione di questi problemi. La prima consiste nel

(*) Lavoro finanziato dal Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). - Programma finalizzato "Promozione della qualità dell'ambiente".

calcolo dei momenti del picco utilizzando direttamente i dati digitalizzati con un procedimento matematico di somma. Questi metodi presentano inconvenienti non trascurabili (5), legati alla esistenza di un livello di soglia di risposta del rivelatore e di conseguenti errori di troncamento.

Il secondo metodo consiste nel costruire dati sintetici da stima dei parametri del picco cromatografico e nell'operare una loro successiva modifica finchè il picco teorico si accorda il più possibile con quello sperimentale (6-10). Questo ultimo metodo, anche se non è affetto da errori di troncamento, non ha dato risultati completamente soddisfacenti, derivanti soprattutto dalla carenza delle espressioni usate per la forma del picco.

Fra le espressioni riportate in letteratura, particolare attenzione merita lo sviluppo in serie di Gram Charlier (11,12):

$$f(x) = Z(x) + \sum_{i=3}^{\infty} \frac{C_i}{i!} Z^{(i)}(x) \quad [1]$$

$$Z(x) = 1/(\sqrt{2\pi}) \exp(-x^2/2) ; \quad x = (t-m)/\sigma$$

dove x è la variabile standardizzata del picco, t il tempo, σ la deviazione standard, m il baricentro, $Z^{(i)}(x)$ la derivata di ordine i della funzione di Gauss $Z(x)$.

L'impiego di questo tipo di funzione (8,12,14) è suggerito dalla forma gaussiana del picco di eluizione. In questo lavoro, accanto ad uno studio più completo della serie di Gram Charlier sviluppata fino ad $i=7$, viene presa in considerazione la espansione asintotica rispetto ad $n^{-\frac{1}{2}}$ della somma di n variabili indipendenti:

$$f_n(x) = Z(x) + \sum_{i=1}^{k-3} \frac{P_{in}(-Z)}{n^{i/2}} + R_{kn}(x) \quad [2]$$

dove con $P_{in}(-Z)$ si indica un aggregato lineare delle derivate $Z^{(i)}(x)$ della funzione di Gauss, con coefficienti dipendenti dai cumulanti e quindi dai momenti. Il resto dipende dal tipo di funzione e da k , ma non da x o da n (13). Contrariamente alla serie di Gram Charlier, questo sviluppo in serie ha un preciso significato matematico-statistico e può prestarsi allo studio del picco in considerazione della natura stocastica del processo cromatografico (1,12).

Il modo con cui la serie 2 viene costruita è stato definito da Edgeworth e viene talvolta citata come serie di Edgeworth (13).

Il "fitting" dei picchi cromatografici mediante le due serie è stato operato minimizzando la somma degli scostamenti quadratici tra picco sperimentale e picco simulato mediante il metodo standard MINUITS (15) rispetto ai seguenti parametri: m (baricentro), σ (deviazione standard), γ_1 (skewness), γ_2 (eccesso), γ_3 , γ_4 , γ_5 , (coefficienti cumulanti successivi) μ'_0 (area).

Vengono presentati i risultati di elaborazione di picchi di eluzione di isobutano da colonne di due diversi tipi di carboni attivi a 240°C, in regione di isoterma lineare. I carboni attivi sono stati caratterizzati mediante porosimetria ad intrusione di Hg e microscopia elettronica a scansione. I risultati possono essere sintetizzati nei seguenti punti:

- 1) La serie di Edgeworth, contrariamente a quella di Gram Charlier, porta a valori costanti dei parametri, indipendentemente dal n° di termini usati. Nel

caso del picco più codato la serie di Gram Charlier non converge.

- 2) La serie di Edgeworth rappresenta il picco di eluzione sul carbone attivo a macroporosità pronunciata con due soli cumulanti (χ_1 e χ_2) e con una precisione compatibile con la precisione sperimentale (0,25% del massimo del picco). Per ottenere la stessa precisione con la Gram Charlier si devono usare anche χ_3 e χ_4 . Pertanto la serie di Edgeworth consente di rappresentare il picco cromatografico con un numero di parametri non più elevato di quanto non sia necessario, in accordo con le osservazioni di H. Cramér (16).

Bibliografia -

- 1) J.C.Giddings - "Dynamics of Chromatography", Part I, M.Dekker, New York, 1965.
- 2) J.C.Sternberg - Adv.Chromatog., 2(1966) 205.
- 3) A.B.Litthewood, A.M.Anderson and T.C.Gibb - "Gas Chromatography 1968" Ed. Harbour, Institute of Petroleum, London 1969, p. 297.
- 4) H.H.J. van Rijswich - Chromatographia, 7(1974) 491.
- 5) S.N.Chesler and S.P.Cram - Anal. Chem., 43(1971) 1922.
- 6) R.D.B.Fraser and E.Suzuchi - Anal. Chem., 38 (1966) 1770.
- 7) D.S.Mott and E.Grushka - J. Chromatog., 148 (1978) 305.
- 8) C.Vidal-Madjar and G.Guiochon - J. Chromatog., 142 (1977) 61.
- 9) W.W.Yau - Anal. Chem., 49 (1977) 395.

- 10) S.H.Chesler and S.P.Cram - Anal. Chem., 45 (1973) 1354.
- 11) J.F.Kenney and E.S.Keeping - Mathematics of Statistics, Part. II, p. 107.
- 12) D.McQuarrie - J. Chem. Phys., 38 (1963) 437.
- 13) H.Cramér - "Random variables and probability distributions", 2nd ed. 1962, Cambridge Tracts, Cambridge.
- 14) O.Grubner - Anal. Chem., 43 (1971) 1943.
- 15) Cern Library-Long write-up.
- 16) H.Cramér - "Mathematical Methods of Statistics", pp. 221-231. Princeton University Press, Princeton, 1946.

Caratterizzazione di carboni attivi mediante cromatografia gas-solido. (†)

A. BETTI, F. DONDI, G. BLO e C. BIGHI

Cattedra di Analisi Chimica Strumentale -

Istituto Chimico - Università degli Studi di Ferrara -

Il crescente impiego dei carboni attivi come mezzo di controllo della polluzione (1) ha polarizzato l'interesse di numerosi ricercatori sullo studio delle proprietà superficiali di questi materiali.

L'analisi di strutture porose, come quelle dei carboni attivi, è condotta con metodi standard basati su misure statiche di adsorbimento unitamente a quelle a penetrazione di mercurio (2). La cromatografia gas-solido può rappresentare una alternativa alle metodiche statiche che per la determinazione delle proprietà degli adsorbenti fornendo informazioni sull'equilibrio di adsorbimento in condizioni dinamiche e sul processo di trasferimento di massa (3).

Nel presente lavoro vengono riportati i risultati di uno studio su alcuni carboni attivi granulari del commercio condotto attraverso la determinazione di parametri di ritenzione di idrocarburi $C_1 - C_4$ e la determinazione dei coefficienti di trasferimento di massa. La scelta di idrocarburi $C_1 - C_4$ è stata operata con l'intento di indagare, in particolare, la struttura microporosa dei carboni attivi, infatti tale struttura è determinante per lo sviluppo superficiale di questi materiali (4).

I parametri di ritenzione e l'allargamento della banda cromatografica sono stati valutati attraverso i momenti statistici. L'acquisizione digitale del profilo del

picco, considerato come una curva di distribuzione, permette, infatti, la determinazione del baricentro (momento primo rispetto all'origine) e della varianza della distribuzione (momento secondo centrale). In accordo con Grubner (5), questi momenti possono fornire più accuratamente i parametri di ritenzione e l'altezza equivalente al piatto teorico. I coefficienti di trasferimento di massa, infine, sono stati calcolati con il metodo di Giddings e Schettler (6). I risultati ottenuti per via gas cromatografica sono discussi e posti in relazione con dati strutturali dei carboni attivi ottenuti con misure di area superficiale, di distribuzione delle dimensioni dei pori, mediante misure di porosimetria ad intrusione di mercurio e di microscopia elettronica a scansione.

Bibliografia -

- 1) S. Parkash - Chem. and Ind., 1974, 445.
- 2) E.T. Turkdogan, R.G.Olson e J.V. Vinters - Carbon, 8 (1970), 545.
- 3) H.W. Habgood in "The solid-gas interface", E.A.Flood ed., M.Dekker, New York 1967, vol.2, chap. 20.
- 4) M.M. Dubinin - "Porous structure and adsorption properties of active carbons" in "The Chemistry and Physics of carbon", P.L.Walker ed., M.Dekker, New York 1965, vol. 2.
- 5) O.Gruner - in "Advances in Chromatography", J.C.Giddings e R.A.Keller eds. M.Dekker, New York, 1968 pag. 173.
- 6) J.C.Giddings e P.D. Schettler - Anal.Chem., 36 (1964), 1483.

(*) Lavoro finanziato dal Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). Programma finalizzato "Promozione della qualità dell'Ambiente".

NUOVI METODI DI ANALISI E PREANALISI PER COMPOSTI
ALOGENATI DI INTERESSE ECOLOGICO

F. Bruner, G. Crescentini e F. Mangani

Istituto di Scienze Chimiche

Università di Urbino - P.zza Rinascimento, 6

61029 - URBINO

E' nota l'importanza che i composti alogenati di origine antropogenica rivestono quando, terminato il loro ciclo di utilizzazione, vengono immessi nell'ambiente.

L'inquinamento da fluoroclorocarburi e da solventi clorurati immessi nell'atmosfera sembra sia responsabile della distruzione dello strato di ozono che circonda la Terra mentre è nota l'azione dannosa che i residui di pesticidi clorurati, i policlorobifenili ed altri composti clorurati svolgono quando dal terreno o dalle acque vengono immessi nel ciclo dell'alimentazione.

Data la bassa concentrazione in cui questi composti si trovano nei campioni ambientali (aria, acqua, suolo), non poche difficoltà si incontrano sia nella raccolta di campioni rappresentativi, che nella preparazione dei suddetti campioni per l'analisi. Data la natura dei composti, l'analisi si effettua per via gas cromatografica o per gas cromatografia e spettrometria di massa.

E' stato messo a punto un metodo per l'estrazione dei pesticidi clorurati dalle acque e dai terreni.

Per quanto riguarda l'estrazione dalle acque, il metodo si basa sull'adsorbimento, da parte di adatti adsorbenti dei pesticidi contenuti nell'acqua. In pratica si fa percolare l'acqua in una colonna cromatografica in cui è contenuto l'adsorbente, che trattiene i composti organo-clorurati estraendoli dall'acqua. Terminata la percolazione dell'acqua desiderata (1 o 2 L), i pesticidi vengono riestratti dall'adsorbente tramite un'adatta miscela di solventi. Tale miscela deve essere calibrata in modo da ottenere il massimo potere estraente rispetto all'adsorbente impiegato. Sono stati paragonati due caratteristici adsorbenti, il carbone grafitato : Carbo-pack B e il polimero poroso Tenax GC.

In Tabella I vengono riportati i valori trovati nelle prove di recupero con i tre metodi: quello ormai classico, adottato dall'E.P.A. che impiega l'estrazione diretta con solventi e quelli che impiegano il Tenax GC e il Carbopack B, rispettivamente. Dai risultati si vede come l'ultimo sia sostanzialmente migliore degli altri.

Per quanto riguarda i terreni, è stato messo a punto un metodo di estrazione per i pesticidi clorurati che presenta diversi vantaggi rispetto all'estrazione in Soxhlet adottato dall'E.P.A. e ritenuto finora il migliore.

Il metodo impiega una colonna cromatografica riempita del terreno da analizzare previamente setacciato ed omogeneizzato. Il terreno viene così estratto da un solvente adatto che si fa percolare nella colonna. Il solvente è stato scelto opportunamente per ottenere la massima azione estraente nei riguardi dei pesticidi. Sono in genere sufficienti 70 o 80ml di solvente per estrarre i pesticidi al 90-95% (Tabella II). Il vantaggio del metodo rispetto all'estrazione in Soxhlet è che l'estratto non necessita ulteriore purificazione, in quanto l'estrazione è più selettiva (1).

E' ben vero che l'estrazione in Soxhlet è totale, però parte del campione viene perso nelle necessarie successive operazioni di purificazione.

Per quanto riguarda la determinazione dei composti alogenati nell'atmosfera è stato messo a punto un metodo che consente di campionare grandi quantità di aria (fino oltre 30 L), in modo da determinare componenti presenti anche in tracce minime. Ciò è stato fatto in vista della determinazione quantitativa del F21, presente in parti per trilione e di particolare interesse. Infatti si pensa che questo composto sia un prodotto di decomposizione troposferica del F11.

Tale metodo ha consentito di determinare con assoluta certezza la presenza del F21 in campioni atmosferici (2). Ciò è stato possibile anche perchè è stata preparata una colonna cromatografica (3) ad alta selettività tramite cui si separano tutti gli alocarburi presenti nell'atmosfera.

Riferimenti bibliografici

- 1) F. Mangani, G. Crescentini e F. Bruner, relazione presentata al Congresso della Sezione Marchigiana della S.C.I., Urbino, 26-27 Aprile 1979.
- 2) G. Crescentini e F. Bruner, *Nature*, 279, 311, (1979).
- 3) F. Bruner, G. Bertoni e G. Crescentini, *J. Chromatog.*, 167, 399 (1978).

TABELLA I: RECUPERO DAI TERRENI

	Esano Benzene	Et. Et. Acetone 1:1	Et. Et. Et. Et. 1:1	Soxhlet EPA	Et. Et. Benzene Acetone 3:1:1
LINDANO	85	89	86	85,25	96
EPTACLORO	86	90	85	87,83	95
ALDRINA	81	75,8	83	===	94
p, p' DDE	91	95	91	83	97
ENDRINA	89	91	95	===	96,3
DIELDRINA	95,8	97	93	88	98,2
p, p' DDT	92	101	88	94,17	99

TABELLA II: RECUPERO DALLE ACQUE

	CON SOLVENTE		CON ADSORBENTE	
	LEONI	EPA	TENAX GC	CARBOPACK B
α BHC	92,6	===	91,6	93,2
LINDANO	87,8	96	92,5	95,9
β BHC	85	98	70,1	91,3
ALDRINA	===	91,7	88,3	91,7
EPTACLORO	100	101	90,5	98,2
p, p' DDE	90,9	110	92,8	112
DIELDRINA	85,7	104	93,8	99,6
o, p' DDD	96,8	===	93,2	86
p, p' DDD	89,7	===	95,6	96,6
p, p' DDT	99,7	100	91,6	91

DETERMINAZIONE DELLE DIBENZO-P-DIOSSINE NELLE EMISSIONI
DI INCENERITORI URBANI MEDIANTE GAS-CROMATOGRAFIA

D. Brocco, A. Cecinato, A. Febo e M. Possanzini
Laboratorio sull'Inquinamento Atmosferico C.N.R.
Via Montorio Romano, 36
00131 - R O M A

La valutazione degli inquinanti clorurati nelle emissioni degli inceneritori urbani è un problema di grande importanza. Infatti questa classe di composti, costituita da una varietà di specie di scarsa biodegradabilità a vario grado di tossicità è estremamente diffusa nell'ambiente e non v'è dubbio che un certo contributo a tale diffusione sia da collegare alle emissioni degli inceneritori.

La composizione delle emissioni, data la eterogeneità del materiale bruciato, la varietà delle condizioni operative e la molteplicità delle reazioni che possono aver luogo durante la combustione, può risultare estremamente complessa ed imprevedibile.

Fra le varie classi di composti alogenati (policlorobifenili (PCB), policloronaftaline (PCN), policlorodiossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) etc.), che possono essere presenti, le PCDD, per le loro proprietà altamente tossiche, teratogeniche e mutageniche, rivestono una importanza particolare.

Nel controllo delle emissioni di un inceneritore, in particolare per quanto riguarda le PCDD, è necessario tener conto di tutte le fonti che possono portare ad una diffusione di questi composti nell'ambiente (scorie, polveri da abbattimento e fumi). Il campionamento delle scorie e della polvere non presenta difficoltà mentre particolare attenzione deve essere fatta al prelievo dei fumi al camino.

Il procedimento analitico sviluppato comprende le seguenti fasi:

- a) estrazione del campione con solvente;
- b) purificazione dell'estratto;
- c) separazione su colonna delle varie classi di composti;
- d) analisi gas-cromatografica con rivelatore a cattura di elettroni;
- e) dosaggio dei vari costituenti.

La prima fase consiste nell'estrarre in Soxlet quantità note di polvere (10 g scorie e polvere; 1-2 g particolato fumi) con toluene per un tempo di 20 ore.

L'estratto toluenico, concentrato a piccolo volume sotto leggero flusso di azoto e temperatura ambiente, viene purificato su colonna di SiO_2 non attivata mediante eluizione con n-esano. L'eluato concentrato viene trasferito su una colonnina di Al_2O_3 ed eluita con una miscela n-esano-cloruro di metilene al 2% e infine con una miscela n-esano-cloruro di metilene al 50%. La separazione dei PCB, PCN (I frazione) dai PCDD e PCDF risulta quantitativa se viene impiegata allumina basica attivata per 12 ore ad una temperatura di 250°C . Le due frazioni portate a secchezza e riprese con benzene sono sottoposte ad analisi gas-cromatografica.

Condizione necessaria per l'analisi è la possibilità di disporre di colonne gas-cromatografiche di elevata risoluzione al fine di ridurre le interferenze. Risultati soddisfacenti si sono ottenuti con una colonna capillare in vetro ricoperta con la fase stazionaria OV 17. Per il trattamento preliminare del vetro della colonna è stata impiegata una resina epossidica che in presenza di una poliammina subisce una polimerizzazione tridimensionale.

L'identificazione della diossina è stata effettuata per confronto con soluzioni standard ottenute sottoponendo l'octaclorodibenzodiossina ad irradiazione U.V. con una lampada a vapori di mercurio.

Analisi eseguite nelle emissioni di alcuni inceneritori del nostro paese hanno messo in evidenza la presenza di PCDD a livelli di ppm in tutte le forme di emissione. Le specie più abbondanti sono quelle a maggior grado di clorurazione e la distribuzione di concentrazione degli isomeri, la cui formazione è termodinamicamente favorita, è simile per tutti gli impianti di incenerimento presi in esame.

CONFRONTO DELLE PROPRIETA' GASCROMATOGRAFICHE DEI VARI TIPI DI PORAPAK.

Gianrico Castello, Giuseppina D'Amato

Istituto di Chimica Industriale, Università di Genova,

L'applicazione dei polimeri aromatici microporosi del tipo Porapak nell'analisi gas cromatografica di gas permanenti e idrocarburi leggeri è già stata oggetto di indagine (1,2) per quanto concerne la riproducibilità dei risultati e la dipendenza dei tempi di ritenzione dalla temperatura.

Recentemente è stato completato lo studio del comportamento dei Porapak tipo N, P, Q, R, S e T in funzione della temperatura di analisi, del flusso di gas vettore e della lunghezza della colonna. Utilizzando i valori dei tempi di ritenzione relativi, α , le varie fasi polimeriche pure e miste possono essere rapidamente identificate mediante l'analisi a temperatura ambiente di una semplice miscela di gas.

E' stata inoltre valutata l'influenza della granulometria del polimero e della dispersione granulometrica delle diverse partite sia sul coefficiente di riempimento della colonna che sulla superficie di interazione gas-solido e, come conseguenza, sui tempi di ritenzione e sull'efficienza delle colonne.

Sono stati determinati i valori di ΔH° , ΔS° e ΔG° di adsorbimento di CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_2H_2 , su tutti i tipi di Porapak nell'intervallo di granulometria 80/100 mesh. La determinazione dei parametri dell'equazione lineare $\ln V_n = p/T + q$, oltre a permettere il calcolo delle grandezze termodinamiche suddette, consente la previsione della temperatura migliore per una data separazione nell'intero intervallo di uso dei vari Porapak. E' inoltre possibile calcolare la variazione con la temperatura dei valori dell'indice di ritenzione.

E' stata confermata l'ipotesi della variazione lineare delle caratteristiche delle colonne miste omogenee, formate da due Porapak diversi, con la concentrazione delle due fasi componenti. Sono stati perfezionati i metodi per il calcolo rapido della composizione della fase mista e dei parametri della colonna per la separazione di una data miscela di gas permanenti e idrocarburi leggeri.

Colonne singole e miste di Porapak sono state applicate nell'analisi di prodotti di decomposizione in plasma da radiofrequenza di idrocarburi gassosi e nell'analisi di gas industriali (gas di cokeria, d'alto forno, atmosfere controllate). I risultati ottenuti sono stati valutati con particolare riguardo alla costanza nel tempo delle caratteristiche di una data colonna ed alla possibilità di riprodurre a distanza di tempo colonne aventi esattamente le stesse prestazioni, anche in vista di una elaborazione automatica dei risultati analitici.

- 1) G.Castello, G.D'Amato e G.Canciani, Ann.Chim. 68 (1978) 255
- 2) G.Castello e G.D'Amato, Ann.Chim. A16/79 (in stampa).

LA METANAZIONE COME REAZIONE ANALITICA IN GAS-CROMATO-
GRAFIA NEL DOSAMENTO DELLA FORMALDEIDE IN TRACCE

Giuseppe Gozzelino, Franco Ferrero

Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Torino

Impiegando una tecnica di "reazione cromatografica" è stato messo a punto un metodo gas-cromatografico per la determinazione della formaldeide in tracce in soluzione acquosa.

Il comportamento fortemente anomalo della formaldeide nei confronti della analisi g.c. (polimerizzazione nel blocco di iniezione od in colonna, formazione di addotti in presenza di acqua o metanolo) porta a volumi di ritenzione eccessivi ed ad eluizione di picchi "appiattiti", rendendo così necessario l'impiego di particolari condizioni di analisi: temperatura della colonna non inferiore a 100 °C ed uso di particolari fasi stazionarie.

Inoltre la differenza tra i volumi di ritenzione della formaldeide e dell'acqua non è tale da permettere di valutare piccole quantità dell'una in grandi quantità dell'altra se si impiega un detettore non selettivo come il TCD, ma richiede una soppressione della risposta all'acqua come quella che può dare il detettore FID.

La sensibilità alla formaldeide di questo detettore è analoga a quella del TCD (limite di rivelabilità di circa 1 µg) ma un notevole incremento di risposta si può ottenere introducendo tra la colonna ed il FID un reattore di metanazione.

Con la reazione di metanazione della formaldeide:



si ha conversione del C carbonilico in C saturo con conseguente ottenimento della risposta massima al FID.

Il metanatore, costituito da un letto fisso di Ni su Chromosorb, è alimentato con il gas uscente dalla colonna a cui è mescolato l'idrogeno che funge anche da combustibile per il FID.

Operando in condizioni di massima sensibilità al C saturo ($\text{H}_2\%$ eq= 20,1) e con temperatura del reattore di 350 °C, l'idrogenazione della formaldeide porta ad un aumento di segnale di circa 60 volte.

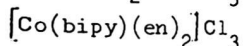
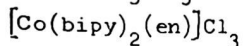
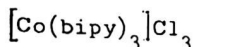
Si sono studiati come parametri influenti sulla conversione e quindi sulla sensibilità: il tipo di colonna cromatografica (eluizione dell'acqua precedente o successiva a quella della formaldeide), composizione dei gas (H_2+N_2) nel reattore, temperatura del reattore.

DETERMINAZIONE DEI PRODOTTI DELLE REAZIONI TERMICHE ALLO STATO SOLIDO TRA ALCUNI COMPLESSI AZOTATI DEL COBALTO(III) E CLORURO DI AMMONIO.

G.Grassini-Strazza e M.Sinibaldi, Laboratorio di Cromatografia del C.N.R., Via Romagnosi 18/A-ROMA

V.Carunchio e A.Messina, Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Roma- ROMA

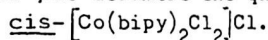
Nell'ambito di ricerche tendenti ad individuare e caratterizzare le specie intermedie che si possono formare nel corso di reazioni solido-solido tra sali di ammonio e complessi del cobalto(III) (1,2), sono stati presi in esame composti aventi leganti con soltanto azoto come atomo donatore:



dove bipy = 2,2' - dipiridile; en = etilendiammina.

I prodotti ottenuti riscaldando isotermicamente i complessi da soli o in miscela con il cloruro di ammonio a temperature comprese tra i 140 e i 180°C, sono stati separati mediante cromatografia su strato sottile (TLC).

La caratterizzazione dei composti separati è stata effettuata in base a: 1) confronto dei valori di R_f delle sostanze in esame con quelli di composti standard; 2) spettri nel visibile ottenuti da misure effettuate direttamente sulle lastre cromatografiche, dopo la separazione delle miscele in esame. Questi spettri sono stati ricavati dalle misure di riflettanza effettuate successivamente su ogni cromatogramma, a regolari intervalli di lunghezza d'onda. Quale esempio si riporta nella figura 1 il cromatogramma e la corrispondente scansione a 360 nm dei prodotti ottenuti riscaldando a 165° per 4 ore una miscela di $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{en})]\text{Cl}_3$ e NH_4Cl , mentre nella figura 2 è riportato lo spettro di assorbimento risultante per il composto con $R_f = 0,31$, spettro costruito congiungendo graficamente i valori di riflettanza ottenuti per questa specie alle varie lunghezze d'onda. Dal confronto con i dati riportati in letteratura (3), si può desumere che questa specie intermedia è il



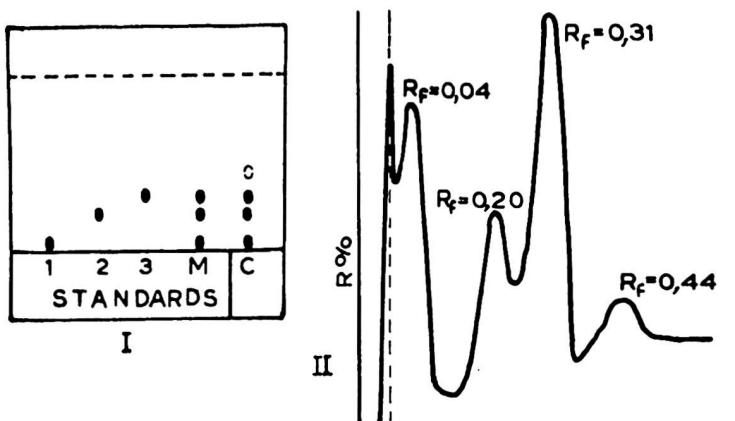


Fig. 1 - TLC (I) e relative misure densitometriche a 360 nm (II) dei prodotti ottenuti dalla reazione a 165 °C tra NH_4Cl e $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{en})]\text{Cl}_3(\text{c})$
 1 = $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$; 2 = $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{en})]\text{Cl}_3$; 3 = $\text{cis} - [\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$; M = 1 + 2 + 3.

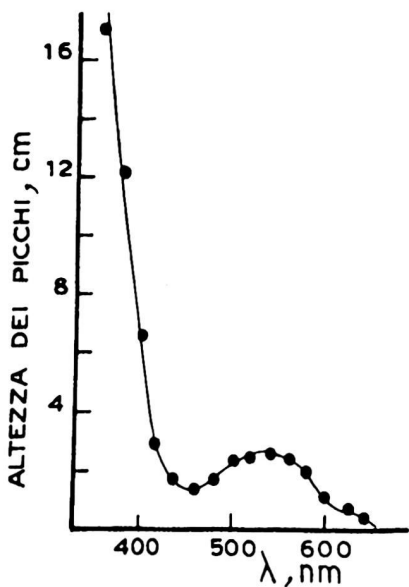


Fig. 2 - Spettro della specie con $R_f = 0,31$ (vedi fig. 1) ottenuto graficamente da misure densitometriche

TABELLA

REAZIONI TERMICHE (165°C) ALLO STATO SOLIDO TRA CLORURO DI AMMONIO E COMPLESSI DEL COBALTO(III) CON ETILENDIAMMINA E DIPIRIDILE.

Complesso	Sale	Tempo di riscald. (ore)	Prodotti principali
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$	-	2	<u>cis</u> - $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{en})]\text{Cl}_3$	-	2	composti del cobalto(II)
$[\text{Co}(\text{bipy})(\text{en})_2]\text{Cl}_3$	-	24	(il complesso non reagisce)
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$	NH_4Cl	2	<u>cis</u> - $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{en})]\text{Cl}_3$	"	2	<u>cis</u> - $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$[\text{Co}(\text{bipy})(\text{en})_2]\text{Cl}_3$	"	24	(il complesso non reagisce)

Nella tabella sono riportati i dati relativi alle varie reazioni esaminate. L'effetto più evidente che si può desumere dai risultati ottenuti è l'influenza della graduale sostituzione delle molecole di etilendiammina con il dipiridile sulla reattività allo stato solido dei complessi della serie considerata. Infatti, nelle nostre condizioni sperimentali, $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ non sembra reagire. Nel caso di $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{en})]\text{Cl}_3$, soltanto in presenza di NH_4Cl si ha la sostituzione di un legante da parte degli ioni cloruro con formazione di cis- $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Infine per il $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$, questa sostituzione avviene riscaldando il complesso anche senza l'aggiunta di NH_4Cl .

BIBLIOGRAFIA

- 1) V.Carunchio, G.Grassini-Strazza, A.Messina e C.M. Polcaro, *Thermochim.Acta*, 19, 85(1977)
- 2) G.Grassini-Strazza, C.M.Polcaro, V.Carunchio, e A.Messina, *Inorg.Chim.Acta*, 29, 265 (1978)
- 3) K.Yamasaki, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 13, 538 (1938)

ELUENTI A BASE DI ACIDI ORGANICI NELLA SEPARAZIONE PER SCAMBIO IONICO DI IONI INORGANICI.

Arduino DADONE, Franca BAFFI, Roberto FRACHE

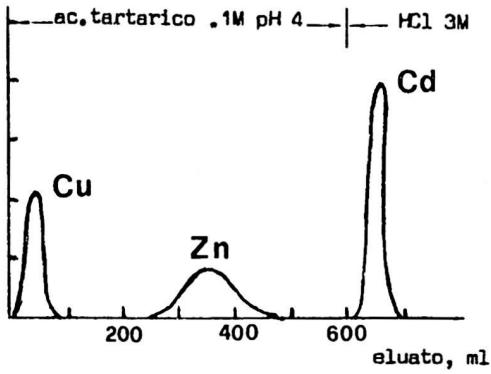
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Genova

Ambrogio MAZZUCOTELLI

Istituto di Petrografia, Università di Genova

Gli equilibri di scambio ionico in ambiente di acidi inorganici sono stati estesamente studiati e oggi, in quel campo, le ricerche sono rivolte essenzialmente ai solventi misti. Minore attenzione hanno invece ricevuto gli ambienti costituiti da soluzioni di acidi organici; infatti, se si escludono gli studi sulle terre rare, si trovano in letteratura pochi dati sistematici riguardanti gli altri elementi. Data l'ampia possibilità di formazione di complessi metallici da parte degli anioni organici e data l'influenza che ciò comporta sulla selettività degli scambiatori cationici ed anionici, abbiamo iniziato da alcuni anni l'indagine sugli equilibri di scambio ionico di diversi elementi in ambiente appunto di acidi organici. Le indagini sono condotte sistematicamente esplorando un vasto campo di concentrazioni e di pH dell'eluente in modo da individuare l'andamento generale dei coefficienti di distribuzione per i vari elementi e le migliori condizioni per la loro separazione.

I risultati fin qui raggiunti, in parte pubblicati¹⁻³, mostrano come l'impiego di questi eluenti nella separazione degli ioni inorganici sia veramente promettente. Ad esempio, per diversi elementi di transizione la separazione è ottenibile, con acidi inorganici, solo su resine a scambio anionico impiegando spesso acidi a concentrazione elevata⁴. Con eluenti a base di acidi organici si ottengono inve



concentrazione, unità arbitrarie

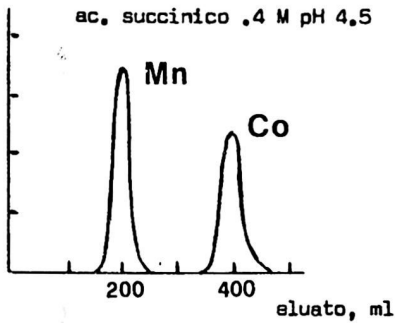
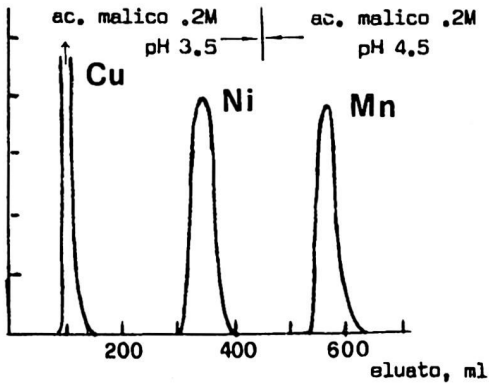


Fig.1. SEPARAZIONI
DI IONI INORGANICI
CON ACIDI ORG
NICI.
Resina Dowex:50Wx8
forma ammonio.



ce, per scambio cationico, ottimi valori del fattore di separazione α : α Mn/Co : 2,0 ac. succinico 0,4M pH 4,5; α Mn/Cu : 9,13 ac. succinico 0,3M pH 4,0 ; α Mn/Ni : 14,52 ac. tartarico 0,3M pH 3,0 ; α Co/Ni : 3,96 ac. malico 0,4M pH 3,25 ; α Co/Cu : 10,96 ac. succinico 0,3M pH 4,0 ; α Cd/Co : 12,65 Ac. tartarico 0,5M pH 3,0 ; α Ni/Cu : 20,75 ac. malico 0,3 M pH 3,25 ; α Cd/Cu : 3,68 ac. tartarico 1,0M pH 10 ; α Zn/Cu : 5,60 ac. succinico 0,3 M pH 4,0

Si può osservare da questi dati esemplificativi l'elevata selettività ottenuta con gli eluenti organici anche per coppie di ioni di risoluzione non semplice. Nella Fig.1 sono riportate, ancora a titolo esemplificativo, alcune separazioni ottenute con ottime rese quantitative.

Le ricerche attualmente in corso riguardano l'ampliamento degli studi a diversi altri elementi di transizione, con particolare riguardo alle terre rare, niobio, zirconio, ittrio, il trasferimento delle condizioni di separazione alla HPLC e l'applicazione dei risultati all'analisi di elementi in tracce nelle matrici reali.

BIBLIOGRAFIA

1. R. Frache, A. Dadone, F. Baffi - Atti VII Convegno Nazionale di Chimica Inorganica, Pesaro, 1974
2. A. Dadone, F. Baffi, R. Frache - Talanta 23, 593, 1976
3. A. Dadone, F. Baffi, R. Frache, A. Mazzucotelli - Chromatographia 12, 38, 1979
4. K.A. Kraus, F. Nelson - Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 7, 113, 1956

IMPIEGO DI STRATI SOTTILI DI FOSFOMOLIBDATO DI AMMONIO
NELLO STUDIO DI COMPOSTI ORGANICI

L.LEPRI e P.G.DESIDERI

Istituto di Chimica Analitica dell'Università di
Firenze

Il fosfomolibdato di ammonio è uno scambiatore inorganico di sintesi largamente utilizzato per la separazione di ioni inorganici con le più diverse tecniche cromatografiche¹⁻¹²).

A nostra conoscenza non è mai stato usato per la separazione di composti organici nonostante che esso sia reperibile in commercio in una forma microcristallina adatta anche per l'impiego nella cromatografia su strato sottile.

Nel presente lavoro è stato utilizzato il fosfomolibdato di ammonio come supporto nello studio di alcune classi di composti organici quali le sulfonammidi e le ammine aromatiche primarie.

Poichè questi composti erano già stati da noi investigati su scambiatori ionici a matrice polistirolica e cellulosica e mediante soap T.L.C., è stato possibile confrontare fra loro le caratteristiche dei diversi supporti.

Gli strati sono stati preparati mescolando quantità note di fosfomolibdato di ammonio, disperse in 50 ml di acqua bidistillata, con 2 g di solfato di calcio emidrato avente funzione di legante.

La concentrazione dello scambiatore sullo strato influenza notevolmente sia il comportamento cromatografico dei composti in esame che il tempo di eluizione.

All'aumentare della quantità di fosfomolibdato si osserva, infatti, per la maggior parte delle sulfonammidi

un graduale aumento del tempo di ritenzione. Per tutti i composti aumenta anche la compattezza delle macchie. L'influenza dei gruppi sostituenti presenti nella molecola delle sulfonammidi sul loro comportamento cromatografico può essere utilmente sfruttato ai fini della loro separazione. In generale la sostituzione dell'idrogeno ammidico con un diverso gruppo provoca un netto aumento dell'affinità del composto verso lo scambiatore. Anche le caratteristiche acido-base dei diversi composti hanno un'influenza determinante sul loro comportamento cromatografico; in generale la presenza di una carica negativa sulla molecola del composto diminuisce l'affinità di questo verso lo scambiatore. Come tutti gli scambiatori inorganici anche il fosfomolibdato di ammonio può essere utilizzato a temperature superiori a quella ambiente.

Eluendo con acqua a temperature comprese fra 25 e 45°C si è osservato che il valore degli R_f delle diverse sulfonammidi aumenta con la temperatura e che tale aumento è in accordo con la relazione fra R_M e $1/T$ trovata da Lederer¹³⁾.

L'eluizione a temperatura superiore a quella ambiente comporta una maggiore risoluzione fra i composti e tale fatto può essere utilmente sfruttato ai fini analitici. Avendo proprietà ossidanti, il fosfomolibdato di ammonio non può essere impiegato per la separazione di composti aventi caratteristiche di forti riducenti come è il caso di alcune ammine aromatiche primarie.

Al momento dell'applicazione si osserva infatti, in questi casi, la formazione pressochè istantanea di una macchia di colore diverso a seconda del composto, che rimane al punto di applicazione durante il processo di eluizione.

Tale fenomeno può essere utilmente sfruttato ai fini analitici per la separazione di composti aventi proprietà ossido-riduttive diverse e per la identificazione su scala micro di alcune ammine aromatiche mediante saggi alla tocca.

L'ossidazione delle ammine aromatiche da parte del fosfomolibdato di ammonio può essere notevolmente ridotta usando per la deposizione sullo strato soluzioni nettamente acide dei vari composti e come eluenti, soluzioni acide e/o contenenti un solvente organico.

- 1) J. Van R. Smit. Nature(London)-181(1958)1530;
- 2) J. Van R. Smit, J. J. Jacobs e W. Robb. J. Inorg. Nucl. Chem. 12(1959)95 e 104;
- 3) J. Van R. Smit e W. Robb. J. Inorg. Nucl. Chem. 26(1964)509;
- 4) J. Van R. Smit e J. J. Jacobs. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 5(1966)117;
- 5) R. C. Everett e H. A. Mottola. Anal. Chim. Acta. 54(1971)309;
- 6) C. J. Coetzee e A. J. Van Wyk. J. Inorg. Nucl. Chem. 33(1971)1501;
- 7) M. T. Ganserli-Valentini, V. Maxia, S. Meloni, A. Martinelli e M. A. Rollier. J. Radioanal. Chem. 11(1972)179;
- 8) G. Alberti e G. Grassini. J. Chromatogr. 4(1960)423;
- 9) H. J. Schroeder. J. Chromatogr. 6(1961)361;
- 10) H. J. Schroeder. Radiochim. Acta. 1(1962)27;
- 11) G. Alberti. Chromatogr. Rev. 8(1966)246;
- 12) M. Lesigang. Mikrochim. Ichnoanal. Acta. (1964)34;
- 13) M. Lederer. Proceedings of 2nd International Congress on Surface Activity, London. (1957)p. 506;

Assorbimento di ammine aromatiche ed amminoacidi tra gli strati del fosfato di zirconio cristallino di tipo α .

U. Costantino

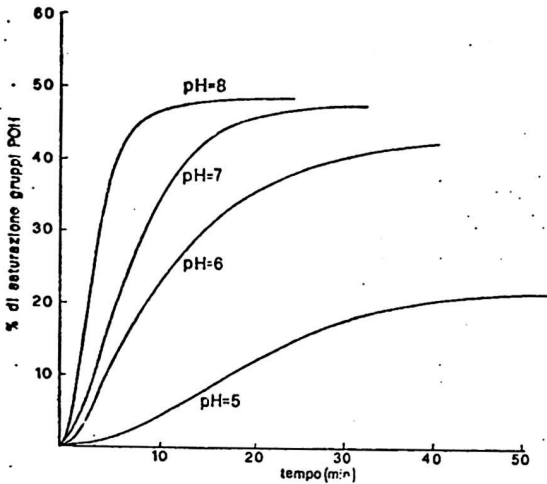
Dipartimento di Chimica dell'Università di Perugia -

Il fosfato di zirconio cristallino, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ha una struttura a strati formata dall'impacchettamento di molecole planari bidimensionali di formula $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ che sono tenuti insieme solo da forze di Van der Waals (1).

Oltre ad essere uno scambiatore di ioni, le cui proprietà sono state estesamente investigate (2), il fosfato di zirconio è anche un agente intercalante di molecole polari, dato che gli strati possono allontanarsi per accomodare la molecola ospite. Rispetto ad altri agenti intercalanti, quali ad esempio la grafite, i dicalcogenuri dei metalli dei gruppi IV b e V b, etc., il fosfato di zirconio presenta una forte preferenza per molecole che siano delle basi di Brønsted e che quindi hanno tendenza a protonarsi con i gruppi >POH presenti tra gli strati. Il meccanismo di intercalazione comporta la diffusione delle basi di Brønsted tra gli strati di $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la loro protonazione e l'allontanamento degli strati per accomodare la molecola ospite, con formazione di una nuova fase avente una più grande distanza interstrato. La libera diffusione delle molecole è però ostacolata dalle piccole dimensioni (2.61 Å) delle finestre che interconnettono le cavità zeolitiche dello scambiatore per cui è necessario fornire una notevole energia di attivazione perché il processo di intercalazione abbia luogo.

Una volta che una quantità percettibile di fase intercalata si sia formata ai margini del cristallo il processo procede con minore energia di attivazione nella regione di separazione tra la fase intercalata e la fase $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ originaria, coesistenti nello stesso cristallo.

In Figura sono riportate le cinetiche di intercalazione di Et-NH_2 su $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eseguite a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ con un titolatore automatico che operava come "pH-stat". La soluzione titolante era



Assorbimento di Et-NH_2 su $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a differenti pH, in funzione del tempo.

0.114 M in Et-NH_2 e lo scambiatore era disperso in acqua di stillata. L'andamento delle curve cinetiche ai vari pH conferma, qualitativamente, il meccanismo proposto. Qualora la molecola da intercalare sia di notevoli dimensioni o sia una base di Brønsted molto debole, gli impedimenti sterici alla sua diffusione tra gli strati di $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sono talmente grandi che il processo di intercalazione non ha luogo neppure da soluzioni concentrate o a temperatura relativamente

elevata. Noi abbiamo trovato che è possibile diminuire di molto l'energia di attivazione per la diffusione utilizzando come materiale di partenza, per intercalare le suddette molecole, composti di intercalazione del fosfato di zirconio cristallino con alcanoli. Come riportato in un precedente lavoro (3) alcanoli e glicoli possono essere facilmente intercalati nella struttura a strati di $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rigenerando forme saline dello scambiatore con l'alcoole o il glicole, da intercalare, protonato. Si ottengono così composti tipo $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ o $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{ZrC}_2\text{H}_4\text{OH}$, aventi una grande distanza interstrato (9.3 e 14.2 Å rispettivamente), in cui le molecole di alcoole sono labilmente legate allo scambiatore. Dispersi in acqua questi composti danno luogo a $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

una fase poliidratata del fosfato di zirconio, avente di stanza interstrato pari a 10.4 Å. Utilizzando tali composti è possibile intercalare nel fosfato di zirconio cristallino, sia da soluzione acquosa che da soluzione alcalica, molecole organiche complesse aventi la funzione amminica. In Tabella sono riportate la distanza interstrato e la composizione di alcuni dei composti di intercalazione ottenuti.

Tabella - Distanza interstrato e composizione di composti di intercalazione di α -Zr(HPO₄)₂ con le molecole indicate.

Molecola intercalata (In)	Distanza interstrato (Å)	Composizione mole di In/ moleZr
Anilina	18.0	1.8
p-Amminotoluene	16.1	1.0
1-Fenilamminoetano	16.0	-
Fenilmetilammina	15.4	0.3
Difenilammina	9.2	0.2
Dimetilfenilammina	12.5	0.3
1-4 Fenilendi-ammina	13.4	0.9
Glicina	10.6	0.45
Alanina	12.2	0.75

Si può notare che in nessun caso si è avuta la completa saturazione dei gruppi P-OH presenti nello scambiatore. Va infatti tenuto presente che se la sezione di urto delle molecole ospiti è maggiore di 24 \AA^2 , cioè maggiore dell'area libera associata a ciascun gruppo fosfato, alcuni dei gruppi fosfato non sono in grado di interagire con altre molecole per impedimenti sterici. E' nostra opinione che la possibilità di assorbire nel fosfato di zirconio molecole abbastanza complesse, aventi una o più funzioni basiche, apra nuove possibilità di impiego a questo scambiatore. Si può infatti ipotizzare il suo uso nel campo della purificazione dei solventi, in quello dello scambio ionico in solventi non acquosi, oppure il suo uso come supporto di farmaci che vengono rilasciati lentamente o di substrati attivi per la catalisi eterogenea.

Riferimenti

1. J.M. Troup e A. Clearfield, Inorg. Chem., 16, 3311 (1977)
2. G. Alberti, Acc. Chem. Res., 11, 163 (1978)
3. U. Costantino, J.C.S. Dalton, 402 (1979).

SCALBIATORI SELETTIVI DI IONI DA ALGINATO RETICOLATO

Franco Ferrero, Norberto Piccinini

Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Torino

La reticolazione di alginati con epicloridrina, già proposta in un precedente lavoro (1), permette di ottenere scambiatori di cationi selettivi ad attività chelante. La reticolazione ha infatti come effetto la insolubilizzazione del polimero, anche in campo basico, senza compromettere in modo marcato la capacità di scambio e di rigonfiamento proprie dell'acido alginate. Ne consegue la possibilità di applicazione di tali scambiatori in un esteso campo di pH, con notevole guadagno in efficienza di scambio e selettività rispetto all'uso dell'acido alginate tal quale, che non può essere impiegato a pH superiori a 3 causa il rigonfiamento e la solubilizzazione.

A seconda della tecnica di preparazione si sono ottenuti scambiatori di caratteristiche diverse. Per reticolazione di una polvere di alginato di sodio si è preparata una resina microgranulare che è stata sperimentata in cromatografia di scambio in colonna con risultati quantitativi nelle separazioni: Co^{2+} - Cu^{2+} , Ni^{2+} - Cu^{2+} , Ca^{2+} - Ba^{2+} . Si è realizzata in tal caso dapprima una eluizione dello ione meno trattenuto con solfato o cloruro d'ammonio di concentrazione opportuna e poi lo spostamento del secondo ione con acido solforico o clo

ridrico. Tale scambiatore non si è però rivelato adatto ad essere utilizzato in cromatografia di scambio in colonna a pH basico a causa del suo elevato rigonfiamento in tale ambiente.

Risultati molto interessanti si sono d'altra parte ottenuti con scambiatori preparati per reticolazione di sferette preformate di alginato di calcio. Infatti a seconda delle dimensioni delle sferette sottoposte alla reticolazione si sono ottenuti scambiatori con caratteristiche chimico-fisiche diverse utilizzabili in colonna anche in ambiente basico. Su tali scambiatori si sono condotte prove di scambio di complessi ammoniacali di ioni di metalli bivalenti.

Nella presente comunicazione si riportano appunto i risultati relativi alle prove di scambio e alle separazioni realizzate con questi scambiatori: da essi appare piuttosto promettente anche lo studio più approfondito dei complessi fenomeni di scambio, adsorbimento, chelazione esplicati da tali polimeri insolubilizzati.

(1) M.T. Cereti Mazza e F. Ferrero, *Ann. di Chim.*, 61, 348 (1971).

SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE ATOMICA CON SORGENTE
I.C.P.

Giovanni D'Este - PERKIN-ELMER ITALIANA S.P.A.

Sono state prese in considerazione le prestazioni della spettroscopia in emissione con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo per alcune applicazioni tradizionali e per analisi difficili ed impossibili mediante assorbimento atomico.

La tecnica I.C.P. accoppiata ad uno spettrofotometro programmabile dall'operatore e ad un piccolo calcolatore presenta, se paragonata all'assorbimento atomico in fiamma, sia benefici che svantaggi.

Questo lavoro ha preso in considerazione limiti di rivelabilità, precisione, interferenze, intervallo analitico di lavoro e velocità di esecuzione.

Lo scopo è stato quello di tracciare delle indicazioni sulla scelta della tecnica più opportuna per una data applicazione analitica.

I limiti di rivelabilità rappresentano il più ovvio punto di confronto. Con poche eccezioni, i limiti di rivelabilità in ICP sono eguali, o migliori, di quelli in A.A. con la fiamma.

B, Ba, P ed U presentano in I.C.P. limiti di rivelabilità di alcune centinaia di volte migliori di quelli in A.A. Mentre invece Pb e Tl sono peggiori.

La precisione strumentale con la sorgente al plasma è buona, ma con l'assorbimento atomico si riesce in genere a far meglio di un fattore 2-4 (in termini di coefficiente di variazione).

Il problema delle interferenze sussiste anche in I.C.P.

./.

seguito

-000-

sia pure in termini diversi da quanto accade in A.A.

Le interferenze di natura spettrale, problema quasi inesistente in A.A., rappresentano sempre un rischio in I.C.P. e ciò impone l'utilizzazione di spettrometri con elevata risoluzione.

Per quanto concerne il sistema di campionamento: nebulizzatore e bruciatore in A.A. possono accettare soluzioni con elevati contenuti salini (5%) e con particelle sospese; mentre lo stesso non si può dire nel caso di I.C.P.

La velocità di analisi per un sistema A.A. completamente automatico è più elevata di un sistema a plasma a 5 canali e ciò soprattutto in virtù dei lunghi tempi necessari per il raggiungimento di un segnale stazionario con quest'ultima tecnica.

In conclusione la scelta tra assorbimento atomico in fiamma ed emissione con sorgente al plasma è una decisione complessa, da prendere dopo attento esame di argomenti a favore e contro le due tecniche in esame.

APPLICAZIONE DELLA SPETTROSCOPIA DI FOTOELETTRONI (XPS) A PROBLE-
MATICHE IN CHIMICA ANALITICA

L.Sabbatini, E.Desimoni, F.Palmisano e P.G.Zambonin
Istituto di Chimica Analitica, Università degli Studi

La relazione descrive casi, studiati in questo laboratorio, di utilizzazione della tecnica ESCA per la caratterizzazione analitica di superfici elettrodiche e per la determinazione simultanea di elementi in tracce in soluzione che, con altre tecniche strumentali, presentano gravi problemi di interferenza.

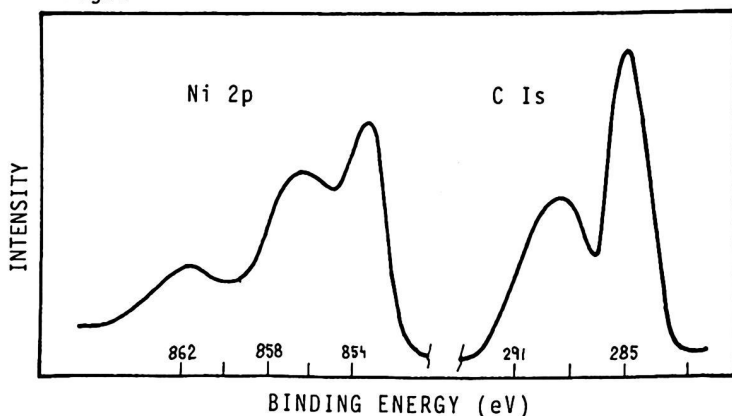
Le superfici elettrodiche, come conseguenza dei processi elettrochimici che le coinvolgono o per interazione chimica con il sistema sotto studio, possono subire modificazioni nella composizione chimica degli strati più esterni. In particolare, è stata studiata la formazione chimica di films sottili su metalli nobili e non nobili (Pt^1 , Ni^2) in nitrati alcalini fusi in presenza del sistema $CO_2, O_2/CO_3^-$. L'analisi ESCA su campioni di platino tenuti a contatto con il fuso alle temperature comprese nel range 513-670°K ha rivelato la presenza delle speci $Pt^{3,4}$, Pt^{2+} e Pt^{4+} ; l'analisi quantitativa degli spettri registrati su campioni immersi nel fuso per periodi di tempo crescenti (5sec.-10giorni) ha indicato una legge cinetica logaritmica per il processo di ossidazione. Queste informazioni hanno permesso di interpretare alcuni dati potenziometrici ottenuti sul sistema in esame. In particolare, le variazioni nel tempo del potenziale assunto dagli elettrodi di platino sono state attribuite alla progressiva variazione delle attività degli ossidi metallici correlata alla loro cinetica di formazione e l'irreversibilità mostrata dal sistema è stata spiegata sulla base di modelli meccanicistici coinvolgenti speci solide sull'elettrodo nello stadio che determina il potenziale.

Anche nel caso del sistema $(Ni)CO_2, O_2/CO_3^-$ l'ESCA ha fornito informazioni utili alla chiarificazione del suo comportamento potenziometrico. Questo sistema, analizzato nel range 511-670°K, risultava irreversibile alle temperature più alte ed il potenziale appariva indipendente dalla concentrazione dell'ossigeno; alle temperature più basse, invece, si riscontrava una certa dipendenza del potenziale dall' O_2 (oltre che dalla CO_2) anche se il sistema conservava ancora un certo grado di irreversibilità. Su elettrodi di nickel trattati con il fuso a concentrazione costante di CO_3^- e a pressioni variabili di O_2 e CO_2 nell'intervallo di temperatura

menzionato è stata effettuata un'indagine ESCA. I risultati ottenuti hanno indicato che, alle più basse temperature esaminate, sono presenti sulla superficie elettrodica, oltre a speci ossidate^{5,6}, anche carbonati (Fig.I) in quantità dipendente dalla pressione parziale della CO₂ e del tempo di contatto elettrodo-soluzione. Alle temperature più alte, invece, probabilmente a causa della instabilità termica del carbonato di nickel, si riscontra solo la presenza di ossidi (specialmente NiO) a qualsiasi pressione di CO₂. I risultati di tale analisi combinata ESCA-potenziometrica sono stati interpretati ipotizzando la presenza di due meccanismi, concomitanti e competitivi con la temperatura, coinvolgenti speci solide (ossidi e/o carbonati) sulla superficie elettrodica.

L'utilizzazione dell'ESCA come strumento analitico per la determinazione di elementi in tracce ha sicuramente grandi potenzialità qualora tali tracce risultino presenti in un film avente uno spessore di 10-20 Å. Combinando quindi la tecnica di elettrodeposizione con la spettroscopia di fotoelettroni si ha la possibilità di analizzare elementi presenti in soluzione a livello di ppb. Questa metodica è stata da noi utilizzata per la determinazione contemporanea di Sn e Pb a concentrazioni di alcune ppb in soluzione acida. Questi elementi presentano gravi problemi di interferenza in analisi polarografica di stripping anodico (vedi la relazione "Eliminazione dell'interferenza Sn-Pb in voltammetria di stripping anodico" - F.Palmisano, E.Desimoni, L.Sabbatini e P.G.Zambonin) ed inoltre la determinazione dello stagno in talu-

Fig. I



ne matrici (acido cloridrico, acqua di mare, etc.) con altre tecniche, come ad esempio l'Assorbimento Atomico, presenta grossi problemi anche a livelli di concentrazione relativamente elevati. I segnali ESCA relativi ai livelli Sn 3d e Pb 4f cadono in regioni diverse di energia di legame per cui non sussiste nessun problema di interferenza; è inoltre possibile effettuare una determinazione semiquantitativa dei due elementi riportando l'area dei relativi segnali in funzione delle concentrazioni in soluzione.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L.Sabbatini, F.Palmisano, P.G.Zambonin, B.De Angelis; *Annali di Chimica*, 67 (1977) 525
- 2) L.Sabbatini, B.Morelli, P.G.Zambonin, B.DeAngelis; *J.C.S.Faraday I*, in corso di stampa
- 3) K.S.Kim, N.Winograd, R.E.Davis; *J.Am.Chem.Soc.*, 93 (1971) 6296
- 4) T.Dickinson, A.F.Povey, P.M.A.Sherwood, *J.Chem.Soc.Faraday I*, 298 (1975)
- 5) K.S.Kim, N.Winograd; *Surface Sci.*, 43(1974) 625
- 6) K.S.Kim, R.E.Davis; *J.Electron Spectrosc.*, I (1972/73) 251

Metodi di accumulo "in situ" come mezzo di potenziamento delle prestazioni analitiche della Spettrometria di Assorbimento Atomico Elettrotermica.

G.Torsi, E.Desimoni, L.Sabbatini, P.G.Zamboni

Istituto di Chimica Analitica, Università di Bari

La spettrometria atomica, nelle sue diverse forme, trova un vastissimo campo di applicazione in chimica analitica. Tuttavia la potenzialità di tale tecnica subisce drastiche riduzioni quando l'analita è presente a livello di tracce in matrici reali molto complesse (es. acqua di mare, urina, sangue). Si rendono allora necessarie profonde modificazioni della matrice o sofisticati artefatti metodologici e strumentali (1,2) che generalmente introducono problemi di contaminazioni e/o un certo grado di irriproducibilità del dato analitico.

Nel nostro laboratorio si è cercato di dare un contributo al problema mettendo a punto dei nuovi metodi di accumulo (esenti dai difetti menzionati) al fine di potenziare effettivamente le prestazioni analitiche della spettrometria di assorbimento atomico elettrotermica, soprattutto per quanto riguarda l'analisi di metalli in tracce in matrici reali quali acqua di mare (3,4) e particolato atmosferico (5).

I metodi messi a punto sfruttano:

- la preconcentrazione dei metalli riducibili su carbone vetroso da soluzioni comunque concentrate in sali minerali, quali ad esempio acqua di mare.
- l'accumulo di particolato atmosferico per via elettrostatica all'interno di un fornetto per assorbimento atomico elettrotermico per la determinazione di elementi (metalli e non) nel particolato stesso.

Nel primo caso il metallo da analizzare viene concentrato in situ mediante elettrodeposizione su un elettrodo di carbone vetroso da una soluzione in flusso continuo e viene successivamente rivelato, previo stadio di "lavaggio", mediante assorbimento atomico elettrotermico convenzionale in cui lo stesso elettrodo di carbone vetroso funge da fornetto. In tal modo è possibile ottenere un considerevole aumento di sensibilità e contemporaneamente una quasi completa eliminazione dell'effetto matrice. Come esempi di applicazione di tale tecnica vengono riportate le determinazioni di mercurio e piombo in acqua di mare e vengono discussi gli effetti dei vari parametri sperimentali.

In particolare il limite di rivelabilità trovato per il piombo ($0,03 \mu\text{g}/\text{l}$) è notevolmente inferiore a quelli ottenibili nella stessa matrice per mezzo delle altre tecniche spettroscopiche.

Per quanto riguarda la determinazione di elementi nel particolato atmosferico si sfrutta il principio dei filtri elettrostatici. L'aria da esaminare viene fatta passare all'interno del tubetto di grafite di un atomizzatore elettrotermico. Per effetto di una opportuna differenza di potenziale (variabile tra 500 e 1750 V) applicata tra il fornello (+) e un elettrodo filiforme in esso contenuto (-), una frazione degli elementi del particolato (variabile dallo 0 al 100% in funzione della velocità di flusso, del potenziale applicato etc.) viene fissata sulle pareti di grafite e, dopo interruzione del flusso, analizzata con la normale procedura in assorbimento atomico elettrotermico.

La validità della tecnica è stata verificata per la determinazione del piombo nell'atmosfera a livelli inferiori a $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) W.Slavin, D.C.Manning, *Anal.Chem.*, 51 (1979)265
- 2) D.C.Manning, W.Slavin, *Anal.Chem.*, 50 (1978)1234
- 3) G.Torsi, *Annali di Chimica*, 67 (1977)557
- 4) E.Desimoni, F.Palmisano, L.Sabbatini, G.Torsi, *Annali di Chimica*, in corso di stampa
- 5) G.Torsi, E.Desimoni, inviato per la pubblicazione

DETERMINAZIONE DELL'ALLUMINIO NEL SIERO MEDIANTE
SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO ATOMICO SENZA FIAMMA

F.FAGIOLI, A.BETTI, C.BIGHI

CATTEDRA DI ANALISI CHIMICA STRUMENTALE
ISTITUTO CHIMICO DELL'UNIVERSITA' DI FERRARA

P.GILLI

ARCISPEDALE S.ANNA-FERRARA
SERVIZIO DI NEFROLOGIA

La concentrazione di alluminio nei tessuti animali é estremamente piccola, pur essendo tale elemento il metallo piú abbondante sulla crosta terrestre (8%) ed avendo una diffusione ubiquitaria. Ciò ha portato ad affermare la presenza di formidabili barriere epiteliali che si oppongono all'assorbimento di tale elemento a livello respiratorio, cutaneo ed intestinale(1). Partendo da queste considerazioni la tossicitá dell'alluminio é stata ritenuta pressoché inesistente, mentre non ne era noto alcun ruolo biologico(2). L'alluminio come $Al(OH)_3$ viene comunemente usato come antiacido nella terapia dell'ulcera gastrica e duodenale, e viene altresí somministrato agli uremici in trattamento emodialitico periodico (E.P.) in dosi da 2 a 5 grammi al giorno per prevenire l'accumulo ematico dei fosfati(3). Poiché questa prassi ha suscitato qualche perplessità in relazione ai possibili effetti tossici causati dall'alluminio(4), é diventata di estrema importanza la messa a punto di metodi molto sensibili per la determinazione di questo elemento nei liquidi biologici.

Tra questi metodi la spettroscopia di assorbimento atomico senza fiamma é certamente uno dei piú sensibili e precisi per la determinazione di tracce di elementi in tali matrici estremamente complesse. Lo scopo di questo lavoro é stato quello di riesaminare alcuni parametri sperimentali che hanno condotto ad una abbreviazione del tempo di esecuzione di ogni singola determinazione rispetto al metodo originale proposto da Fuchs(5), nonch  di portare un contributo per quanto concerne lo studio di un possibile accumulo ematico di alluminio negli uremici in trattamento emodialitico periodico, sottoposti a trattamento quotidiano con idrossido di alluminio. Le misure sono state effettuate con uno spettrofotometro di assorbimento atomico della Perkin-Elmer mod.603, corredato del forno di grafite mod.HGA-76B della lampada al deuterio per la correzione del disturbo di fondo, nonch  del registratore mod.56. Il prelievo del sangue é stato eseguito su pazienti a digiuno da almeno 12 ore (sempre in fase predialitica per i pazienti in dialisi) presso il Servizio di Nefrologia dell'Arcispedale S.Anna di Ferrara. Dopo centrifugazione in provette di materiale plastico il siero é stato utilizzato nell'arco di poche ore. Per la determinazione dell'alluminio nel siero é stato utilizzato il seguente programma di lavoro: Essiccamento(110°C per 60 sec. , con una velocit  di riscaldamento di $15^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$); Incenerimento(1350°C per 20 sec., con una velocit  di riscaldamento di $77^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$); Atomizzazione(2550°C per 6sec., con una velocit  di riscaldamento Normale, o con riscaldamento con Massima Potenza.). Non é risultato necessario l'uso del correttore del fondo, e come gas di

protezione è stato usato argon. Il ritrovamento % variava tra 96 e 104, il coefficiente di variazione % medio era del 10%, ed il limite di rivelabilità era di 1,5 µg/l. Con tale programma sperimentale è stata determinata la quantità di alluminio nel siero in un campione di 44 soggetti normali, cioè con funzioni renali normali, che non avevano mai assunto idrossido di alluminio, e in un campione di 48 pazienti uremici in trattamento emodialitico periodico che assumevano idrossido di alluminio in dosi da 2 a 5 grammi al giorno. Nei pazienti uremici i valori di alluminio determinati nel siero ($\bar{x}=33 \pm 27,6 \mu\text{g/l}$) sono statisticamente più elevati (P% inferiore a 0,01) di quelli rilevati nel siero dei soggetti con funzioni renali normali ($\bar{x}=15 \pm 12,6 \mu\text{g/l}$). Tale aumento è verosimilmente dovuto all'assorbimento intestinale dell'idrossido di alluminio somministrato per via orale e non ai liquidi utilizzati nella dialisi che hanno rivelato un tenore di alluminio uguale o inferiore al suo limite di rilevabilità.

BIBLIOGRAFIA

- 1) I.R.Campbell, J.S.Cass, J.Cholak, AMA Arch. Indust. Health., 15, 359 (1957).
- 2) E.J.Underwood, "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", 3rd Ed, Academic Press, New York, 1971.
- 3) M.E.Rubini, J.W.Coburn, S.G.Massry, Arch. Intern. Med., 124, 663 (1969).
- 4) A.C.Alfrey, G.R.Legendre, W.D.Kaehny, New England J. Med., 294, 184 (1976).
- 5) C.Fuchs, M.Brasche, K.Paschen, H.Nordbeck, E.Quellhorst, Clin. Chim. Acta., 52, 71 (1974).

L'USO DELLE DERIVATE DI ORDINE SUPERIORE IN SPETTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETTA VISIBILE: VANTAGGI ANALITICI E LIMITAZIONI NELLE SCELTE DEI PARAMETRI OPERATIVI.

Antonio Portolan - PERKIN ELMER ITALIANA S.p.A.

La tecnica della derivata è utile per l'ottenimento di informazioni sia qualitative che quantitative da curve spettrali composte da bande non risolte. La sua applicazione è tuttavia legata alla scelta opportuna dei parametri operativi onde non limitarne i vantaggi con una eccessiva riduzione del rapporto segnale/disturbo.

La spettroscopia in derivata è senz'altro una tecnica facile per evidenziare la struttura fine di bande di assorbimento per natura scarse di dettagli.

Dal punto di vista pratico, già lo spettrofotometro predisposto, o un'elettronica accessoriale, registrano, invece dello spettro di assorbimento, la derivata prima, seconda o di ordine superiore in funzione della lunghezza d'onda.

Due metodi sono utilizzati per generare lo spettro-derivata: l'uno ottico, l'altro elettronico. Ormai la scelta è del tipo elettronico con possibilità di utilizzo sia di elettronica analogica, sia di tipo digitale, che virtualmente possono essere associate a un qualunque spettrofotometro UV-VIS esistente.

Due nuovi parametri sono introdotti: n , l'ordine della derivata e $\Delta\lambda$ l'intervallo di lunghezza d'onda sul quale il ΔA è calcolato.

Applicazioni: gli spettri in derivata sono sempre più ricchi di informazioni dello spettro di assorbimento, rendendo possibile quindi l'identificazione di un composto da un altro molto simile: steroli, proteine, cloroplasti, ecc.

Aspetto quantitativo: la misura tra un massimo e un minimo dello spettro in derivata è proporzionale alla concentrazione del componente che la genera. Esempio: una spalla dovuta ad una impurezza sullo spettro di un componente puro.

La derivata è inoltre insensibile a fenomeni di torbidità o di variazioni di torbidità del campione in esame, rendendo quindi possibili misure quantitative di soluzioni non manipolabili in spettrofotometria tradizionale.

Teoria: Le derivate di ordine superiore portano due vantaggi analitici e cioè un aumento della risoluzione e della discriminazione.

L'entità dei fenomeni dipende dalla forma della banda, dalla sua ampiezza W e relativa altezza H .

Come regola generale bande di uguale altezza e ampiezza separate di 0,9; 0,7 e 0,6 volte la loro ampiezza, possono essere risolte rispettivamente dallo spettro di assorbimento normale, dalla derivata seconda e dalla derivata quarta.

L'effetto della discriminazione può essere calcolato. Il rapporto tra i segnali S_A ed S_B di due bande A e B della stessa forma e di altezza all'origine H_A e H_B e di ampiezza W_A e W_B varia con l'esponentiale dell'ordine della derivata n secondo:

$$\left(\frac{S_A}{S_B}\right)_n = \left(\frac{H_A}{H_B}\right) \cdot \left(\frac{W_B}{W_A}\right)^n$$

La derivata di ordine superiore consente quindi di discriminare lo spettro di un componente a banda stretta sommerso nella banda di assorbimento larga di un altro composto.

Il rapporto segnale/disturbo, che limita la possibilità di esecuzione dello spettro derivata, cresce con l'ordine di questa ed è influenzato, oltre che dal valore $(S/N)_0$ originale strumentale, anche dal tipo di campione in esame e cioè dalla ampiezza della banda e dal $\Delta\lambda$ di esecuzione della derivata scelta.

$$\left(\frac{S}{N}\right)_n \approx \frac{1}{2} \left(\frac{S}{N}\right)_0 \cdot \left(\frac{3\Delta\lambda}{W}\right)^n$$

E' evidente quindi che l'operatore dovrà fare delle scelte strumentali legate alla natura del campione in esame.

In conclusione la tecnica della derivata offre all'analista una vasta gamma di possibilità, sia di tipo qualitativo che quantitativo oltre che consentirgli di ovviare alla torbidità del campione.

La ancora scarsa diffusione della tecnica, estremamente utile e per problemi di ricerca e di routine, è sicuramente dovuta al basso valore di S/N all'origine o per la natura dello strumento generalmente usato o per le scelte operative non adeguate.

Riferimenti bibliografici:

Derivative spectroscopy: advantages and trading rules.

Jerry E. Cahill.

Presented at the 30th Pittsburgh Conference on Analytical chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, OH, 1979 paper 174.

Derivative spectroscopy: An introduction with Practical Examples.

dr A. Schmitt, Bodenseewerk Perkin Elmer. 1977. N.1E.

DETERMINAZIONE DEL FENOLO LIBERO NELLE SOLUZIONI ACQUOSE DEI PRODOTTI DI CONDENSAZIONE FENOLO-FORMALDEIDE CON SPETTROFOTOMETRIA I.R.

Maurizio Panetti, Antonio Cangelosi, Franco Ferrerò

Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Torino

La determinazione rapida del fenolo libero nei prodotti intermedi di condensazione fenolo-formaldeide, e cioè resoli, novolacche, ecc., riveste particolare importanza per quanto si riferisce alle proprietà delle resine in studio, e in pari tempo comporta notevoli difficoltà quando si voglia condurre l'analisi senza ricorrere a separazioni particolari.

Generalmente la determinazione del fenolo libero nelle soluzioni acquose suddette richiede una fase preliminare di separazione con tecniche quali la distillazione in corrente di vapore (1) o sotto vuoto, l'estrazione con solvente (2), l'adsorbimento su materiali macroporosi a scambio ionico (3), la cromatografia di gel-permeazione (4). Tale fase viene seguita da metodiche analitiche classiche o strumentali.

Le tecniche preparatorie ricordate comportano inconvenienti ben noti connessi con le stesse. Ed è proprio alla fase preliminare che con questa nota si intende portare un contributo. Secondo la metodica qui proposta la determinazione del fenolo si basa sull'analisi quantitativa all'I.R. della soluzione debitamente preparata, sfruttando la banda di assorbimento del fenolo li-

bero nella regione 14,0-14,5 μm (5). Diversamente però da J. Smith e coll.(5), che trattano composti allo stato anidro, in questo lavoro l'analisi viene estesa al campo delle soluzioni acquose ed eventualmente alcooliche.

Il principio su cui si basa il presente metodo è quello di diluire opportunamente la soluzione acquosa del campione da analizzare con adatto solvente, di deacquificare la stessa e di analizzarla all'I.R.

Il solvente, completamente miscibile con acqua, deve essere atto a portare in fase omogenea sia il prodotto resinoso che il fenolo libero. Inoltre si richiede la sua trasparenza all'I.R. nel campo indicato. Risponde a queste esigenze l'acetone.

Quanto all'agente disidratante, dopo diversi tentati vi si sono rivelati efficienti i setacci molecolari 5 \AA , debitamente attivati in forno a 350°C.

Dapprima si è verificata la validità della legge di Beer su soluzioni standard di fenolo in acetone anidro. Quindi si sono determinate le condizioni migliori per la deacquificazione di soluzioni acetoniche di fenolo a titolo noto di acqua ottimizzando il tempo di contatto necessario per la disidratazione pressochè totale e il rapporto peso di setacci/volume di soluzione trattata. Il tenore di acqua è stato controllato gascromatograficamente. Una concentrazione residua di acqua pari allo 0,1%, considerata accettabile, si è ottenuta con un tempo di agitazione di 15 min e con un rap

porto setacci/soluzione pari a 0,2 g/ml.

Anche per una serie di soluzioni standard di fenolo in acetone a tenore iniziale noto di acqua, trattate con setacci molecolari come detto sopra, si è verificata ottimamente la legge di Beer.

Il metodo si è dimostrato valido su soluzioni acquose di resole industriali, contenenti rispettivamente l'1,5, il 4 e il 6% di fenolo libero. Prove ripetute hanno fornito un coefficiente di variazione pari al 2,5%. Infine si è ulteriormente confermata l'affidabilità del metodo proposto con la tecnica delle aggiunte.

Bibliografia

- (1) Haslam J., Wrettem S.M., Newlands G., *Analyst*, 78, 340 (1953).
- (2) Stevens M.P., Percival D. F., *Anal. Chem.*, 36, 1023 (1964)
- (3) Chriswell C.D., Chang R.C., Fritz J.S., *Anal. Chem.* 47, 1325 (1975)
- (4) Quinn E.J., Osterhoudt H.W., Heckley J.S., Ziegler D.C., *Anal. Chem.*, 40, 547 (1968)
- (5) Smith J.J., Rugg F.M., Bowman H.M., *Anal. Chem.*, 24, 497 (1952).

DETERMINAZIONE TORBIDIMETRICA DI IONI SOLFATO, SOLFITO E SOLFURO E DI LORO MISCELE

di Edoardo Mentasti ed Ennio Campi

Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino

Numerose sono le determinazioni analitiche di tipo torbidimetrico che consentono la valutazione di diverse specie chimiche. In alcuni casi tale metodo permette la determinazione, con una serie minima di manipolazioni ed in maniera molto rapida, di specie per le quali determinazioni alternative sono molto lente.

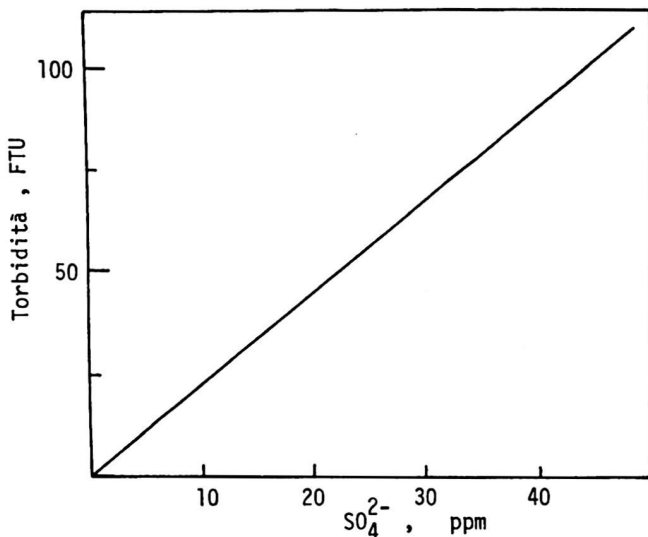
E' il caso degli ioni SO_4^{2-} la cui determinazione torbidimetrica è consigliata dagli "Standard Methods".¹ La formazione di un precipitato di BaSO_4 provoca una diminuzione della luce trasmessa attraverso la soluzione in esame.

Si è studiata la determinazione degli ioni solfato, solfito e solfuro e di loro miscele mediante misura della luce diffusa a 90° a seguito di formazione di specie poco solubili. Lo strumento utilizzato è un Torbidimetro Fisher HF DRT 1000 con cella cilindrica e dotato di una sorgente a filamento di tungsteno.

Le misure di torbidità sono state effettuate in unità FTU utilizzando per la taratura una sospensione di formazina preparata da soluzioni di esametilentetramina e di solfato di idrazina.

Ioni Solfato. La reazione indicatrice utilizza la formazione di BaSO_4 in ambiente idroalcolico acido. Si è esaminato l'effetto di diverse sostanze che stabilizzano la sospensione e tendono a diminuire la solubilità dell'analita come ad esempio alcool etilico, n-propilico, glicerolo¹ o polielettroliti quali il polivinilpirrolidone in ambiente acido.²

I migliori risultati si sono ottenuti con polivinilpirrolidone come stabilizzante ottenendo relazioni lineari di Torbidità / concentrazione tra 1 e 40 ppm di SO_4^{2-} .

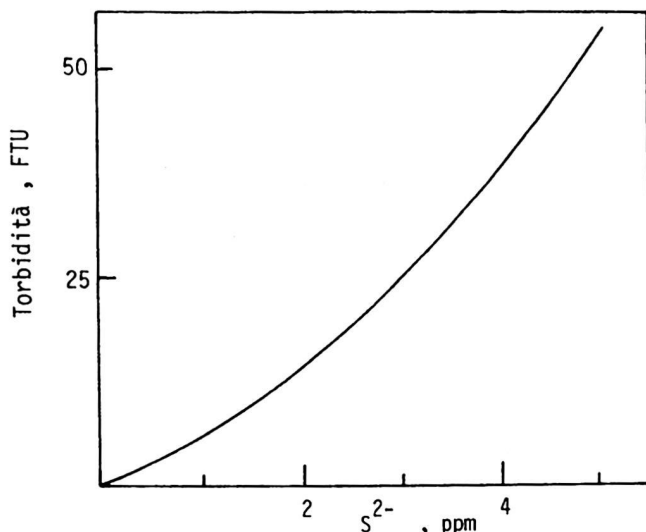


Ioni Solfito. La determinazione torbidimetrica è effettuata con la stessa reazione indicatrice e con le stesse modalità per lo ione solfato, previa ossidazione con H_2O_2 .

Ioni Solfuro. La determinazione viene effettuata a seguito della formazione di un precipitato di solfuro di cadmio per aggiunta di acido acetico e acetato di cadmio. E' possibile la determinazione nell'intervallo tra 0,1 e 5 ppm di S^{2-} mediante una curva di lavoro.

Miscela Solfito - Solfato. L'aggiunta in ambiente acido (pH 0 - 1) di Ba^{2+} in presenza di polivinilpirrolidone consente la determinazione dei solfati in maniera selettiva. L'aggiunta di H_2O_2 consente poi la determinazione della somma solfiti + solfati.

Miscela Solfuro - Solfato. La determinazione dei solfuri con Cd^{2+} può essere effettuata senza alcuna interferenza da parte degli ioni solfato. La soluzione viene poi filtrata attraverso una membrana Millipore MF (esteri misti di cellulosa, pori 0,8 micron) od un filtro in fibra di vetro Whatman GF/F (pori 0,7 micron) e l'aggiunta di Ba^{++} consente poi la determinazione dei solfati.



Seguendo le stesse metodologie descritte si può condurre la determinazione su miscele ternarie di solfuro + solfito + solfato.

Il lavoro è stato svolto nell'ambito del Progetto finalizzato: Promozione della qualità dell'ambiente. Subprogetto Acqua.

- 1) Standard Methods for the Examination of Water and Waste-Water
American Public Health Association. Washington D.C., 1976.
- 2) Rodier, "L'Analyse des Eaux", Dunod. Paris, 1975.

DETERMINAZIONE DELL'ASBESTO MEDIANTE DIFFRAZIONE DI RAGGI X

Alessandro Mangia

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Parma,

Il riconoscimento e la determinazione dell'asbesto nell'aria costituiscono un problema analitico di notevole importanza, per il vasto impiego che l'asbesto trova in campo industriale e per l'elevato rischio professionale che questo impiego comporta.

Questa nota riguarda la determinazione del crisotilo, che è il tipo di asbesto più largamente usato, mediante diffrazione di raggi X su polveri, avendo come scopo la messa a punto di un procedimento semplice e rapido di determinazione diretta sui filtri di raccolta dei campioni. In particolare sono stati presi in considerazione i problemi degli effetti delle dimensioni delle fibre e dell'interferenza da parte del caolino.

La dipendenza dell'intensità dei picchi di diffrazione del crisotilo (radiazione impiegata $\text{CuK}\alpha$, a 38 kV, 18 mA) corrispondenti a $d = 3,66$ e $7,36 \text{ \AA}$ dalla quantità è risultata lineare nell'intervallo 0,05-1,5 mg di crisotilo su membrana filtrante di 2,5 cm di diametro; 0,05 mg può essere considerato il limite di rivelazione approssimato ($S/N \approx 3$) nelle condizioni sperimentali impiegate.

Per quanto riguarda il problema dell'effetto delle dimensioni delle fibre, effetto che può comportare errori rilevanti se si confrontano campioni con standard a granulometria diversa, si è osservato che sottoponendo sospensioni di crisotilo in acqua ($0.1 \text{ g}/25 \text{ cm}^3$) all'azione degli ultrasuoni per tempi diversi, il rapporto tra le intensità dei due picchi a 7.36 e 3.66 \AA cresce secondo la curva riportata in Fig. 1. Sulla base dell'andamento di questa curva, il valore del

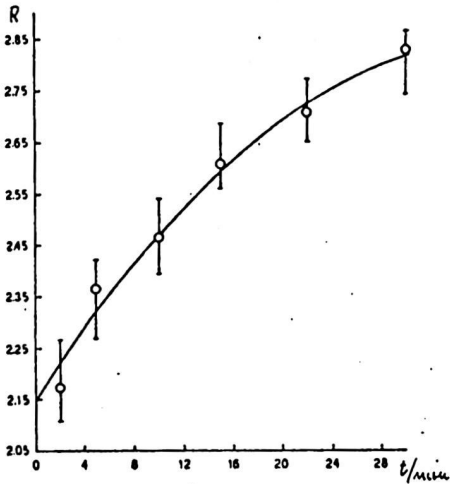


Figura 1.

Relazione tra rapporto delle intensità dei picchi primario e secondario e tempo di trattamento con ultrasuoni.

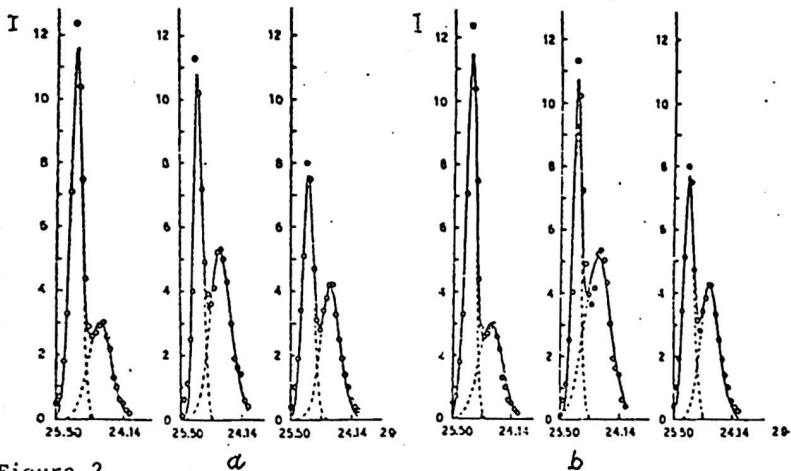


Figura 2.

Deconvoluzione di miscele di crisotilo-caolinite

a) mediante minimi quadrati, b) mediante procedimento SIMPLEX
 (punti: intensità misurate, linea tratteggiata: picchi deconvoluti,
 linea continua: profili calcolati).

rapporto delle intensità dei due picchi dei campioni reali, può dare utili indicazioni nella preparazione di standard di riferimento di granulometria appropriata.

Il problema dell'interferenza da parte della caolinite è stato affrontato attraverso un metodo matematico di deconvoluzione dei picchi sovrapposti. La caolinite, che è spesso presente nei campioni di asbesto presenta due picchi di diffrazione a 7,16 e 3,57 Å che si sovrappongono in misura rilevante ai picchi primario e secondario del crisotilo. Per ovviare a questa interferenza sono stati proposti il trattamento dei campioni con HCl ⁽¹⁾ e l'impiego di campi elettrici per l'orientazione delle fibre di crisotilo con conseguente aumento dell'intensità dei suoi picchi ⁽²⁾. Questi metodi non si prestano però alla determinazione diretta dell'asbesto sui filtri di raccolta. In questo lavoro è stato invece impiegato un programma di deconvoluzione, utilizzando funzioni di distribuzione Gaussiane e Lorenziane ed ottimizzando l'accordo tra i profili osservati e calcolati attraverso i minimi quadrati ed il procedimento di ottimizzazione SIMPLEX ⁽³⁾. Il procedimento di deconvoluzione è stato applicato ad 8 miscele contenenti quantità di crisotilo comprese tra 0,4 ed 1,2 mg, portate a 2 mg con caolinite. In Fig. 2 sono mostrati i risultati delle deconvoluzione dei profili di diffrazione di alcune miscele, impiegando i due procedimenti di ottimizzazione. Utilizzando i dati di intensità ricavati dalla deconvoluzione, si ottiene una buona dipendenza lineare tra le altezze dei picchi e le quantità di crisotilo, con una deviazione media di circa 2,5% con entrambi i procedimenti di ottimizzazione.

Bibliografia

- 1) A.L.Rickards, Anal.Chem., 44, 1872 (1972)
- 2) L.S.Birks, M.Fatemi, Environmental Protection Technology Series, EPA-650/2-75-004 (1975)
- 3) M.W.Routh, P.A.Swartz e M.B.Denton, Anal.Chem., 49, 1422 (1977)

LA FLUORESCENZA X INDOTTA DA PROTONI (PIXE) PER ANALISI AUTOMATIZZATE DI CAMPIONI AMBIENTALI.

E. Caruso, G.M. Braga Marcazzan, P.Redaeli
CISE - Via Reggio Emilia - 20090 Segrate (Milano)

La fluorescenza X indotta da protoni (PIXE) e rivelata con la tecnica dispersiva in energia mediante rivelatori Si(Li) e Ge(Li) costituisce un metodo analitico le cui caratteristiche sono state messe in luce già da tempo:

- l'analisi avviene contemporaneamente su molti elementi,
- i campioni non vengono distrutti,
- non sono richiesti in genere calcoli per effetti matrice o di autoassorbimento,
- non sono necessari in genere elementi di riferimento interni né manipolazioni preliminari dei campioni,
- sono facilmente adottabili automatismi che rendono fattibili analisi molto veloci,
- la sensibilità nella zona degli elementi medio-pesanti è dell'ordine del nanogrammo (vedi fig. 1),
- i valori di accuratezza e precisione delle analisi quantitative sono entro il 5-15%.

Queste caratteristiche possono essere sfruttate in due modi diversi:

- privilegiando il caratteristico andamento dei minimi di rivelabilità del metodo in funzione del numero atomico e focalizzando l'analisi su qualche elemento che per le particolari condizioni dei campioni o per la specificità dell'elemento stesso non sia rivelabile altrimenti: in tal caso il costo dell'analisi per ele

mento individuato può essere molto elevato,
 - cercando di ricavare le concentrazioni del maggior numero di elementi per campione; in tal caso il costo per elemento rivelato può essere contenuto.

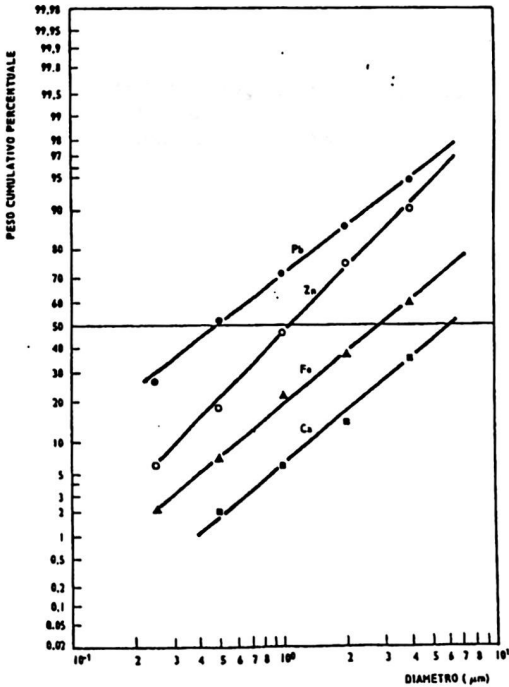
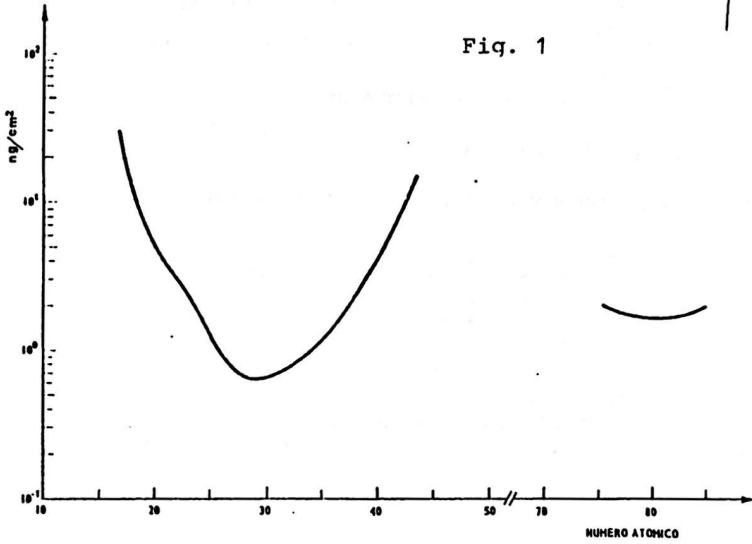
Il PIXE è stato messo a punto presso i laboratori del CISE per applicazioni nel campo dell'analisi di campioni ambientali. Questi, siano residui di filtrazione d'aria o d'acqua, possono essere analizzati bombardando direttamente i filtri sui quali sono stati prelevati.

Se i campioni di particolato atmosferico sono prelevati con un frazionatore granulometrico il PIXE mostra di essere un metodo analitico sotto certi aspetti insostituibile e quindi uno strumento estremamente importante nel campo ecologico. E' noto infatti che la conoscenza delle dimensioni aerodinamiche delle polveri cui sono attaccati gli elementi è fondamentale per poter stabilire i processi di formazione, trasporto, sedimentazione e deposizione nell'apparato respiratorio umano degli aerosol stessi. In fig. 2 viene riportata la distribuzione cumulativa del peso di Pb, Zn, Fe, Ca nel particolato raccolto in zona periferica di Milano.

Sono mostrati i risultati delle analisi quantitative di una serie di campioni.

Fig. 1 Limite di rivelabilità per gli elementi depositati su filtro Nuclepore per una carica totale di 45 μ C.

Fig. 2 - Distribuzione cumulativa del peso di Pb, Zn, Fe e Ca in funzione del diametro aerodinamico del particolato.



Studio termogravimetrico e infrarosso della decomposizione termica di Clusters metallo carbonili

R. Ugo, R. Esaro e A. Fusi
Istituto di Chimica Generale e Inorganica
Cattedra di Chimica Analitica
Via Venezian 21 - 20133 Milano

Il comportamento termico di clusters metallo carbonilici neutri di diversa neutralità come $M_3(CO)_2$ ($M=Fe, Ru, Os$); $M_4(CO)_2$ ($M=Co, Ir$); $Rh_6(CO)_6$ e $Os_6(CO)_6$ è stato studiato mediante termogravimetria in atmosfera inerte e parallelamente, per esaminare l'evoluzione delle specie, mediante spettroscopia infrarossa di dischi in KBr, operando sempre in atmosfera inerte o sotto vuoto (10^{-4} mm Hg). I carbonili della prima serie di transizione si decompongono a temperature più basse di quelle della seconda e terza serie. Alcuni (in particolare quelli di Ru, Os) sublimano senza decompor-si. In generale mediante termogravimetria non si riescono ad identificare, nel processo di decomposizione, specie intermedie sufficientemente stabili, invece alcune di queste specie si colgono durante la decomposizione dei carbonili di Os e Ru in dischi di KBr. Ciò è dovuto probabilmente ad un effetto matrice del supporto inerte, che permette di aumentare la temperatura di decomposizione e di trasformazione dei clusters molecolari, rendendo più difficile la sinterizzazione dei grappoli metallici a vere e proprie particelle metalliche. Questi risultati sono discussi nell'ottica di poter sfruttare il processo di pirolisi termica per ottenere particelle metalliche di grandezza omogenea e di dimensioni medie molto piccole.

La calorimetria differenziale di scorrimento (DSC) come mezzo per ottenere dati quantitativi nella TLC".

G. D'Ascenzo, A. Marino, R. Curini, G. De Angelis e V. Carunchio

Istituto di Chimica Analitica

Università di Roma

La calorimetria differenziale di scorrimento (DSC) è una tecnica calorimetrica di non equilibrio tra mite la quale è possibile mettere in evidenza fenomeni chimici, chimico-fisici o fisici che si verificano nel campione allorquando questo viene sottoposto ad una scan sione di temperatura. La tecnica presuppone di sottoporre a riscaldamento due capsule di alluminio: campione e riferimento (termicamente inerte), poste su due porta campioni montati in opposizione e simmetricamente rispetto all'asse centrale di una cella di riscaldamento. Imponendo un incremento costante di temperatura in funzione del tempo, la temperatura delle due capsule aumenta omogeneamente e sincronicamente sino a quando si verifica nel campione un qualsiasi fenomeno accompagnato da evoluzione o assorbimento di calore. Tale fatto determinerà uno squilibrio termico tra le due celle. Lo squilibrio verrà automaticamente compensato a mezzo di un flusso termico verso il riferimento se il fenomeno è esotermico o verso il campione se il fenomeno è endotermico. Il flusso termico darà origine ad un segnale che sarà funzione dell'entalpia molare relativa al fenomeno stesso.

Allo scopo di migliorare la diffusività termica e di ridurre la resistività termica si può diluire il campione con un opportuno supporto inerte ponendo nel

la capsula di riferimento ,un uguale massa dello stesso supporto allo scopo di rendere uguali le capacità termiche ed evitare derive della linea di base.

Uno dei supporti più comunemente usati è l'alumina che come è ben noto viene anche molto spesso usata per preparare le lastre per la cromatografia su strato sottile (TLC).

Tenendo presenti queste considerazioni si è ritenuto di poter utilizzare la DSC allo scopo di ottenere dati analitici quantitativi su miscele utilizzando la TLC come mezzo atto alla separazione dei componenti la miscela stessa ed all'indagine qualitativa e successivamente utilizzando la DSC per ottenere un dato quantitativo attraverso la quantificazione di un fenomeno entalpico, quantificazione ottenuta a mezzo della integrazione delle aree dei picchi. E' da notare che la DSC oltre alla possibilità di quantificare il dato offre la possibilità di una conferma del dato qualitativo in quanto la posizione dei picchi rispetto all'asse delle temperature , nonchè l'entalpia molare di reazione sono indicatori caratteristici per ciascuna specie chimica.

Il procedimento analitico si evolve quindi attraverso i seguenti stadi:

- cromatografia su strato sottile della miscela e di stan

dard corrispondenti ai componenti della miscela stessa.

- rilevamento degli Rf degli standard e conseguente localizzazione dei componenti la miscela
- asportazione della porzione di allumina in cui è localizzata la specie in esame, che viene quindi immessa nella capsula campione
- asportazione di un uguale massa di allumina da una zona della lastra su cui non siano localizzate specie chimiche al di fuori della miscela eluente. Tale allumina viene immessa nella capsula di riferimento
- evaporazione della miscela eluente sottovuoto a temperatura ambiente
- analisi DSC.

Lo schema analitico indicato viene preceduto da un'indagine volta ad ottenere una curva di calibrazione affidabile. A tale scopo la capsula di riferimento e quella campione vengono riempite con uguali masse della stessa allumina usata per preparare le lastre. Alla capsula campione si aggiungono quindi 30 μ l di soluzioni standard delle specie chimiche in esame a concentrazioni variabili. Alla capsula di riferimento si aggiunge un uguale volume di miscela solvente. Le due capsule vengono quindi poste sottovuoto a temperatura ambiente allo scopo di eliminare il solvente e successivamente ana

lizzate a mezzo DSC.

Come seconda fase si pongono su una lastra TLC quantità note e variabili di ciascuna specie chimica e si opera su queste lastre come già descritto ottenendo una seconda curva di taratura per ogni specie. Questa seconda curva è sovrapponibile a quella ottenuta precedentemente. In tal modo si ha a disposizione un riferimento atto a permettere un'analisi quantitativa. Tale tecnica è stata utilizzata su una miscela di aminoacidi: L - alanina, L - valina e L - leucina.

Le equazioni delle rispettive curve di taratura e di coefficienti di correlazioni sono: $y = 0,072 + 0,025x$; $r = 0,999$; $y = 0,298 + 0,020x$; $r = 0,998$; $y = 0,176 + 0,035 + 0,035x$; $r = 0,999$.

La minima quantità di campione analizzabile è dell'ordine di 20 μg con lo strumento Perkin Elmer DSC-1B. Tale quantità si riduce di 10 volte con il Perkin Elmer DSC-2.

Attualmente è in corso la messa a punto della analisi di molecole steroidee, particolarmente di pregnandiolo ed estriolo.

DETERMINAZIONE DI TETRAALCHILPIOMBO ACCANTO A SUOI PRODOTTI DI DEMOLIZIONE ED A PIOMBO IONE IN CAMPIONI ACQUOSI A LIVELLO DI PPB

M.P.Colombini^{*}, G.Corbini, R.Fuoco, P.Papoff
Centro di Chimica Analitica Strumentale del C.N.R. -
Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Pisa.

Uno degli aspetti di maggior rilevanza pratica e nel contempo di difficile soluzione riguarda la individuazione e la quantificazione delle diverse forme molecolari tra le quali un elemento metallico è distribuito in un determinato ambiente (speciazione di inquinanti ambientali). Ciò in quanto i meccanismi biologici di fissazione e quindi la velenosità di un metallo è grandemente dipendente dalla natura del composto chimico all'interno del quale il metallo è presente.

Nella presente relazione viene descritta la metodologia messa a punto per la identificazione -a livello di ppb- dei composti di tetraalchilpiombo, trialchilpiombo e piombo inorganico presenti in acque naturali.

Il metodo strumentale di analisi proposto è quello di stripping anodico in voltammetria ad impulsi differenziali (DPASV). La metodologia chimica atta a differenziare le varie forme di piombo-organico presente viene schematizzata in fig.1.

Particolare attenzione è stata usata per la determinazione del metallo totale contenuto nel campione. Infatti è necessario liberare il metallo da tutti gli eventuali composti in cui esso è presente con legami stabili. Inoltre, poichè le misure da effettuare riguardano livelli di concentrazione dell'ordine del ppb, è necessario adottare metodi che portino ad un inquinamento da parte dei reattivi usati il più piccolo possibile (basso valore di bianco) e che sia capace di evitare perdite di analita per evaporazione (ricordiamo che i composti di tetraalchilpiombo sono volatili).

Sono attualmente in corso degli studi per la determinazione dei composti di dialchilpiombo accanto ai composti di tetraalchilpiombo e gli altri suoi composti di degradazione.

(Ricerca finanziata dal P.F. "Promozione della Qualità dell'Ambiente".)

DETERMINAZIONE
Pb TOTALE

distruzione acida

irraggiamento U.V.

CAMPIONE

estrazione con n-eptano

FASE ORGANICA

FASE ACQUOSA

distruzione
acida

DETERMINAZIONE
DI PbR_4 COME
 Pb^{++}

reazione
con KI/I_2
acquoso

DETERMINAZIONE
DI PbR_4 COME
 PbR_3^+

EDTA pH 9

DETERMINAZIONE
DI PbR_3^+

HCl pH 1+2

DETERMINAZIONE
DI Pb^{++}

distruzione acida

DETERMINAZIONE
DI Pb^{++} , PbR_3^+ ,
 PbR_2^{++} , TUTTI CO
ME Pb^{++}

Fig.1

VALUTAZIONE DI MICROINQUINANTI ORGANICI CON PARTICOLARE RIFERIMENTO AI PCDD E PCDF EMESSI DAI FORNI DI INCENERIMENTO DI RIFIUTI SOLIDI URBANI

* Cavallaro A. - ** Bandi G. - *** Gorni A. - ** Invernizzi G. - ** Mongini E.

Vengono presentate le metodiche di prelievo e di analisi di alcuni microinquinanti organici effluenti dai forni di incenerimento di rifiuti solidi urbani. In particolare viene valutata, per una serie di forni, la presenza di Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD e Policlorodibenzofurani (PCDF) mediante gascromatografia ad alta risoluzione con colonne capillari, spettrometria e frammentometria di massa.

Si evidenzia nei forni esaminati la presenza di PCDD e PCDF dai tetra agli ottacloroderivati con una serie variabile dei rispettivi isomeri di posizione. Viene inoltre effettuato il dosaggio quantitativo delle PCDD per classi di isomeri.

Si prospettano considerazioni ed interpretazioni sulla loro formazione.

Viene infine presentata una prima valutazione dell'impatto ambientale sia mediante studio teorico con modello matematico che mediante riscontri analitici.

* Direttore del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi - Reparto Chimico - Milano, via Juvara 22

** Laboratorio analisi TCDD del L.P.I.P. - Reparto Chimico - Milano, via Juvara, 22

*** Laboratorio spettrometria di massa del L.P.I.P. - Reparto Chimico - Milano - via Juvara, 22.

C.Versino, C.Sarzanini. (*)

Interazione tra fango biologico e ioni metallici

Nota I : ione Cu^{++}

Partendo dai risultati di ricerche precedenti sulla presenza di ioni di metalli pesanti nelle acque reflue municipali e sulla loro ripartizione tra fasi liquida e solida sedimentabile, fanghi primari o secondari, si è affrontato lo studio dell'interazione fango- Cu^{++} , interazione che comporta verosimilmente diversi meccanismi qui genericamente indicati come "adsorbimento". Le prove qui riportate sono state condotte sul fango secondario secco tal quale (essendo il residuo secco a 105°C il riferimento ponderale standard) e trattato con solventi. Le condizioni operative, per determinare le cinetiche di adsorbimento, erano: 1 g di fango, 200-42 mesh, supportato su lastrini di plexiglass; 1 l di soluzione di CuCl_2 con concentrazione in Cu^{++} fra 10 e 100 ppm; pH iniziale $4,7 \pm 0,1$; temperatura $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Il sistema era mantenuto in agitazione e la concentrazione di Cu^{++} , ancora in soluzione era determinata per A.A. su piccole aliquote prelevate a tempi fissati. Nella Fig.1 sono riportate alcune cinetiche relative al fango secco tal quale. Con i valori alle 24 h, raggiunto l'equilibrio, veniva tracciata l'isoterma di adsorbimento riferibile ad un andamento Langmuiriano. Utilizzando la relazione:

$C_a = C_a^M C_e / C' + C_e$, dove C_a^M e C' sono la concentrazione corrispondente al massimo ricoprimento e la concentrazione di equilibrio con un ricoprimento pari a $1/2 C_a^M$

(*) Sezione Ecologia dell'Istituto di Chimica Fisica
Università di Torino - C.so M. d'Azeglio 48

valida per soluzioni, si sono diagrammati $1/C_a$ vs $1/C_e$, ottenendo una distribuzione rettilinea dei punti, Fig.2, che ottimizzata ha fornito per l'equazione:

$$1/C_a = 1/C_a^M + C'/C_e C_a^M \quad (1)$$

valori di C_a^M e C' in buon accordo con i risultati sperimentali. L'applicazione dell'eq. (1), con le costanti ricavate, ha fornito l'isoterma di Fig.3 in ottimo accordo con i punti sperimentali riportati sulla stessa. Nell'insieme risulta che l'interazione fango-Cu⁺⁺ si sviluppa molto rapidamente e che tale interazione può essere adeguatamente rappresentata dall'equazione Langmuiriana. Questi risultati oltre che una riprova della prevalente presenza dello ione metallico in fase solida rispetto alla fase liquida, indicano una pratica possibilità di eliminare ioni di metalli pesanti dall'acqua per poi trattare il fango secondo una tecnologia che sfrutti la presenza dei metalli stessi.

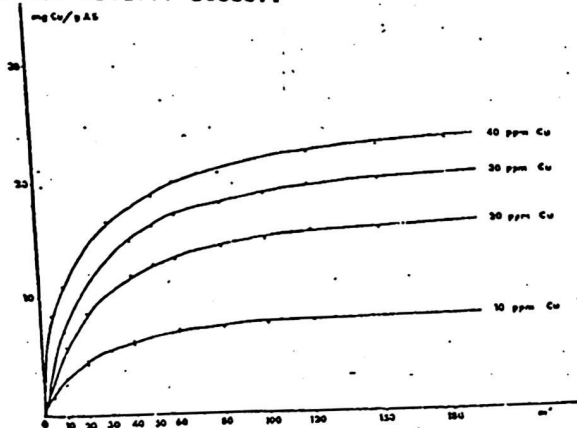


FIG.1. Kinetics of adsorption

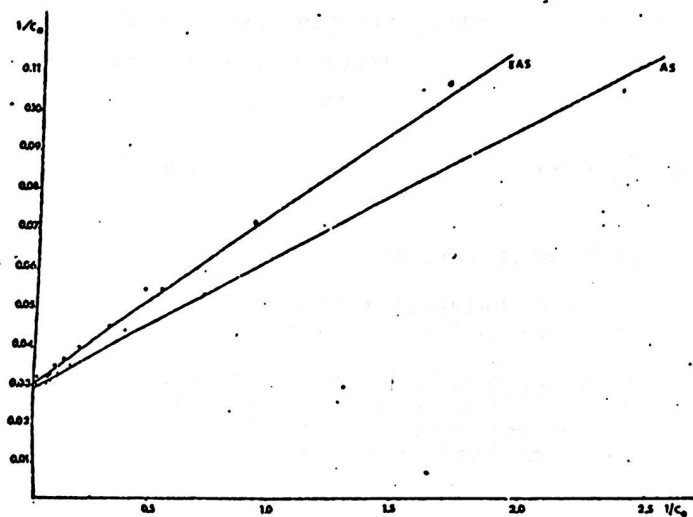


FIG.2. Graphical determination of the Langmuir adsorption isotherms

AS = activated sludge EAS = extracted activated sludge

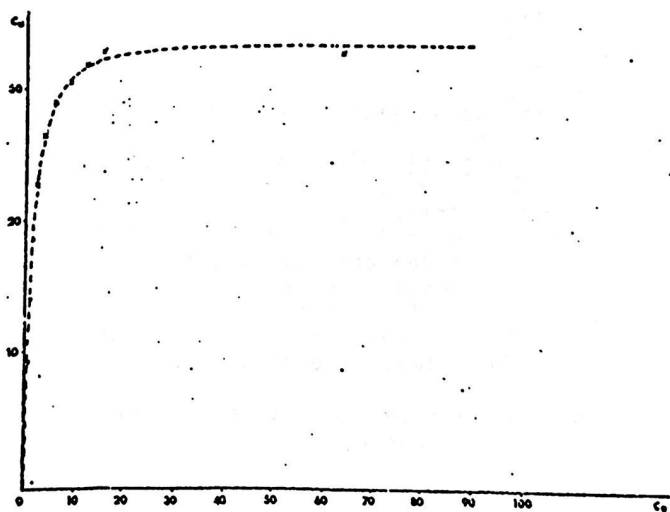


FIG.3. Isotherm of Cu^{++} adsorption on AS

STUDIO DELLA CONTAMINAZIONE DEI CAMPIONI NELL'ANALISI
SIMULTANEA DI Cd, Pb, Cu IN ACQUA DI MARE MEDIANTE
VOLTAMMETRIA DI RIDISSOLUZIONE ANODICA.

G. Scarponi^{°x}, E. Miccoli⁺, R. Frache⁺, G. Capodaglio[°] e
P. Cescon[°].

[°] Facoltà di Chimica Industriale dell'Università di
Venezia

^x Istituto Chimico, Università di Camerino.

⁺ Istituto di Chimica Generale, Università di Genova.

I maggiori problemi che si incontrano nella de-
terminazione analitica dei metalli pesanti in campioni
di acqua di mare riguardano essenzialmente la sensibi-
lità del metodo di analisi e la possibilità di contami-
nazione nelle fasi che precedono l'analisi vera e pro-
pria (campionamento, filtrazione e conservazione) e nel
corso dell'analisi stessa (trattamenti chimici e misura
strumentale).

La voltammetria di ridissoluzione anodica, data
l'elevata sensibilità e semplicità operativa, ha certa-
mente fornito una buona soluzione al primo problema;
essa consente, tra l'altro, la determinazione simultanea
di vari elementi sul campione tal quale (eventualmente
acidificato o addizionato di una soluzione tampone) evi-
tando laboriose operazioni di preconcentrazione che ri-
chiedono una continua attenzione e controllo per evita-
re la contaminazione.

La contaminazione nella fase di campionamento
può essere agevolmente resa minima scegliendo campiona-
tori opportuni, di materiale plastico, usando per l'im-
mersione un cavo non metallico e procedendo immediata-
mente alla filtrazione dei campioni appena raccolti. At-
tualmente notevole attenzione è ancora rivolta ai pro-
blemi che riguardano le fasi di filtrazione e conserva-
zione (1-3), anche per carenza di studi sistematici sul
l'argomento (4) e le notevoli contraddizioni riporta-
te (5-9).

Proseguendo le ricerche già intraprese da noi
(10) sull'influenza del congelamento nella conservazio-
ne dei campioni, in questo lavoro si è studiato l'effe-
tto contaminante del filtro usato per la filtrazione di

acqua di mare in funzione del volume di acqua filtrata; contemporaneamente si è provata la validità del metodo di conservazione dei campioni, al pH naturale, in contenitori di polietilene e alla temperatura di circa 4°C. Lo studio è stato effettuato per gli elementi Cd, Pb e Cu, determinati simultaneamente mediante voltammetria di ridissoluzione anodica con elettrodo a film di mercurio depositato su grafite impregnata di cera.

I campioni di acqua di mare sono stati raccolti mediante bottiglie di polietilene presso Quarto (Genova), a circa due chilometri dalla riva, e immediatamente filtrati in laboratorio. La filtrazione è stata eseguita sotto flusso di azoto onde evitare il contatto dei campioni con l'aria. I filtri, del tipo a membrana con diametro dei pori di 0,45 µm (Millipore), erano usati senza preventivo lavaggio, mentre i contenitori dei campioni (Kartell) in polietilene a bassa densità, erano lavati con acido cloridrico e condizionati con acqua di mare precedentemente filtrata.

I risultati ottenuti mostrano che esiste una contaminazione positiva, più o meno marcata, da parte del filtro per i tre elementi studiati nel corso della filtrazione dei primi 500-800 ml di acqua di mare; invece nessuna variazione nella concentrazione degli stessi metalli è stata riscontrata durante la conservazione dei campioni per un periodo di un mese circa, quando i contenitori erano stati precedentemente condizionati per almeno due settimane.

Alla luce di questi risultati, per l'analisi di Cd, Pb e Cu in campioni di acqua di mare al pH naturale, si può consigliare, nella filtrazione, di raccogliere il primo filtrato dopo aver fatto passare circa un litro di acqua attraverso il filtro (Millipore) usato senza lavaggio preventivo. E' poi conveniente utilizzare lo stesso filtro per alcuni campioni successivi, semplicemente scartando le prime frazioni di filtrato; ciò per evitare che, cambiando filtro, si debba ripetere ogni volta lo stesso procedimento. Questo sistema appare più semplice di quello già proposto (1) che raccomanda di lavare e condizionare i filtri prima dell'uso, anche perchè in questo caso si consiglia comunque di scartare una prima notevole frazione di filtrato (500 ml); infine le possibilità di contaminazione nel corso dell'operazione devon

no essere accuratamente evitate. I campioni, prima dell'analisi, possono essere conservati in contenitori di polietilene a bassa densità (lavati e condizionati) a 4°C almeno per un mese senza apprezzabili variazioni di concentrazione.

BIBLIOGRAFIA

- (1) G.E.BATLEY e D.Gardner, Water Res., 11 (1977) 745.
- (2) K.S.SUBRAMANIAN, C.L.CHAKRABARTI, J.E. SUEIRAS e I.S. MAINES, Anal. Chem., 50 (1978) 444.
- (3) R.E.PELLENBARG e T.M. CHURCH, Anal. Chim. Acta, 97 (1978) 81.
- (4) J.P.RILEY, D.E.ROBERTSON, J.W.R.DUTTON, N.T.MITCHELL e P.J.Le B.WILLIAMS, in "Chemical Oceanography", 2^a Ed., J.P.Riley e G. Skirrow; Ed., Academic Press, Londra, 1975, Vol. 3, Cap. 19. p. 193.
- (5) D.E.ROBERTSON, Anal. Chim. Acta, 42 (1968) 533.
- (6) T.M.FLORENCE, J. Electroanal. Chem., 35 (1972) 237
- (7) M.BRANICA, L.SIPOS, S.BUBIC e S.KOZAR, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ., 422 (1976) 917.
- (8) H.W.NURBERG, P.VALENTA, L.MART, B.RASPOT e L.SIPOS, Z. Anal. Chem., 282 (1976) 357.
- (9) G.DUYCKAERTS e G.GILLAN, in "Essays on Analytical Chemistry", E.Wanninen, Ed., Pergamon Press, Oxford, 1977, p. 417.
- (10) G.SCARPONI, E.MICCOLI, R.FRACHE, Atti del 3° Congresso dell'Associazione Italiana di Oceanologia e Limnologia, Sorrento, 18-20 Dicembre 1978, in corso di stampa.

DETERMINAZIONE DI METALLI PESANTI NEI SEDIMENTI MARINI MEDIANTE ESTRAZIONI SELETTIVE

Bianca COSMA, Roberto FRACHE

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Genova
Gruppo di Ricerca Oceanologica - Genova

La determinazione dei metalli pesanti nei sedimenti marini ha un rilevante interesse sia per le indagini geochimiche sia per quelle di tipo ecologico. Da quest' ultimo punto di vista l' interesse maggiore è rivolto alla frazione di metallo che non fa parte della matrice geologica ma che è presente nei sedimenti per adsorbimento, formazione di complessi con sostanze organiche, precipitazione. Questa frazione, che è spesso di origine antropogenica, può, in determinate condizioni chimico fisiche, essere nuovamente mobilizzata ed entrare in catene alimentari.

Per poter distinguere la frazione di metallo presente nel sedimento come matrice da quella derivante dall' apporto esterno, diversi autori hanno suggerito l' impiego di solventi in grado di solubilizzare le varie fasi costituenti il sedimento in modo selettivo¹⁻⁴; ricerche sistematiche di questo tipo sono condotte anche nel nostro Istituto nell' ambito degli studi sui sedimenti del Mar Ligure⁵ e in questa comunicazione vengono presentati alcuni dei risultati ottenuti.

Lo studio è stato condotto con sette solventi operando, in parallelo, a freddo ed a caldo. 1) Attacchi a freddo: A - EDTA 0,05 M ;
B - NH_2OH cloridrato 1N - CH_3COOH 25% v/v ; C - HCl 0,5 N ;

2) Attacchi a caldo : D - HNO_3 8N ; E - HNO_3 65% - HCl 37% 1:3 ;
 F - HNO_3 65% - HClO_4 70% 1:1 ; G - HF 40% - HClO_4 70 % 1:1.

Si è operato su dieci campioni di sedimenti prelevati nel Mar Li - gure davanti a Genova (campioni S_1-S_5) e ad Alassio (campioni P_1-P_5) determinando, nelle soluzioni ottenute con i vari solventi, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

I risultati ottenuti hanno mostrato che il solvente G permette un attacco totale del sedimento e fornisce quindi una misura del contenuto totale di metalli; i solventi E ed F non attaccano in maniera significativa i silicati e quindi il confronto fra il contenuto in metalli estratti da questi solventi con quello estratto con il solvente G fornisce una misura della frazione di metalli presenti nella fase silicatica. Poichè le nostre misure mostrano che i due solventi forniscono risultati dello stesso tipo, ci sembra opportuno suggerire di limitare l'impiego ad uno solo di questi.

Gli attacchi a freddo hanno fornito risultati particolarmente interessanti. In generale la capacità estrattiva aumenta dal solvente A al B al C. Alcune eccezioni si verificano nei campioni più ricchi in sostanza organica: in questo caso il Cu, ad esempio, è maggiormente estratto dal solvente A che dal solvente B. Questo fatto, già osservato da alcuni autori⁶ e sistematicamente verificato nelle nostre misure, è dovuto alla elevata stabilità dei complessi Cu - EDTA che permette la decomposizione dei complessi del Cu con la sostanza organica presente nei sedimenti.

Un altro dato interessante è costituito dalle correlazioni lineari esistenti fra le concentrazioni di Pb, Cd, Cu e Cr estratti con i solventi A, B e C e la percentuale di Carbonio organico presente

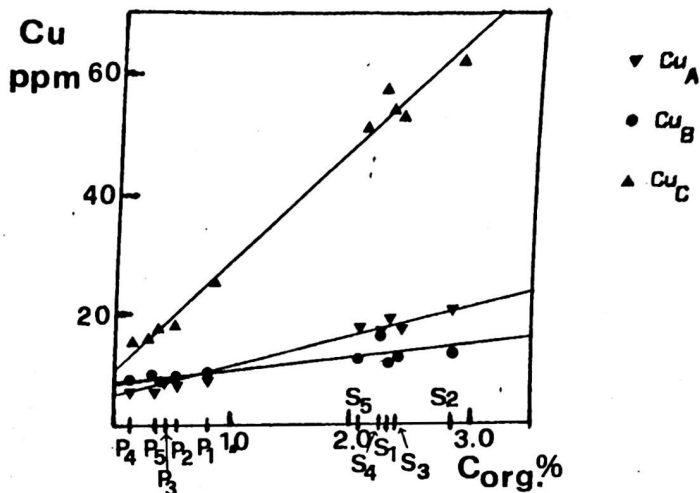


Fig.1. Correlazione fra il Cu estratto con i solventi A, B e C e il Carbonio organico percentuale.

nei sedimenti (Fig.1).

Queste correlazioni, unitamente a quelle che si possono stabilire fra le frazioni di metallo estratto con i vari solventi, risultano quindi molto utili per stabilire come è distribuito un metallo fra le varie fasi costituenti il sedimento e confermano l'interesse legato a questo approccio metodologico.

BIBLIOGRAFIA

1. Chester, R. e Hughes, M.J. - Chem. Geol. 2, 249, 1967
2. Presley, B.J. et al. - Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1073, 1972
3. Nissenbaum, A. - Israel J. Earth Sci. 21, 143, 1972
4. Bruland, K.W. et al. - Environ. Sci. Technol. 8, 425, 1974
5. Cosma, B. et al. - Marine Chemistry, in pubblicazione
6. Agemian, H. e Chau, A.S.Y. - Analyst 101, 761, 1976

IL METODO DI ESTRAZIONE A BOLLA COME COMPLEMENTO NELL'ANALISI DELLE ACQUE

G. Loglio⁺, U. Tesei⁺, P. Cellini Legittimo⁺⁺, E. Racanelli⁺⁺,
R. Cini⁺

+ Istituto di Chimica Fisica dell'Università, Firenze

++ Istituto di Chimica Analitica dell'Università, Firenze

Sono noti i limiti imposti dal metodo di estrazione a bolla gassosa (1 - 3), anche dopo ulteriori perfezionamenti (4). D'altra parte è stato mostrato come, in condizioni dinamiche, si possa raggiungere una separazione dell'ordine del 90% (5).

Nella presente nota si descrive una semplice apparecchiatura, adatta per uso generalizzato di laboratorio, in grado di compiere l'estrazione quantitativa di materiali tensioattivi con attività di superficie dell'ordine di $10^2 \text{ mN m}^2 \text{ mol}^{-1}$ da soluzioni con concentrazione iniziale di circa 0,01 ppm, con un rapporto di concentrazione finale variabile da 1:50 a 1:200 a seconda del volume stabilito per il concentrato (200 - 50 cm^3).

Il funzionamento dell'apparecchiatura si basa sul principio della "trappola idrodinamica" e consente di trattare, in regime statico, 12,7 litri di soluzione acquosa di partenza. Il flusso di gas utilizzato è dell'ordine di 5 litri/ora ; esso può essere diminuito o aumentato in funzione della concentrazione salina dell'acqua in esame (6). Il tempo di trattamento per l'estrazione completa dipende dall'attività di superficie dei prodotti disciolti (per attività di superficie dell'ordine sopra specificato, esso è circa un'ora). Il concentrato può essere raccolto direttamente nel contenitore utilizzato nei successivi trattamenti analitici. L'apparecchiatura è interamente in vetro con giunti e guarnizioni in teflon "Sovirel" e, pertanto, di facile pulizia e sostituzione.

Si discutono le condizioni ottimali di operatività. Si mostra l'estendibilità dell'indagine analitica ai materiali microflottabili. Si discute il significato fisico di questo metodo di concentrazione in rapporto alle caratteristiche dei corpi idrici naturali. Si riportano anche esperienze in regime continuo, con le modalità di campionamento e di conservazione dei campioni in riferimento alle perdite di materiali per adsorbimento sulle pareti dei recipienti di raccolta.

In tabella 1 sono riportati alcuni dati relativi a soluzioni di prodotti puri, in tabella 2 esempi tipici di estrazioni eseguite su

campioni di acqua marina.

Infine, si discutono brevemente i metodi di controllo di efficienza della colonna di estrazione basati, oltre che sui metodi classici, su misure di tensione superficiale dinamica (7) .

TABELLA 1

Efficienza di arricchimento (%) per soluzioni acquose di dietil-esilsolfosuccinato di sodio (DSSS) a pH 8 (attività di superficie : 10^4 mN m² mol⁻¹ ; rapporto di concentrazione 1 : 100)

Concentrazione iniziale $\mu\text{g/l}$	Quantità di DSSS, attesa μg	Quantità di DSSS trovata μg	Arr. %
3,6	47	47	100
7,2	94	93	99
14,4	188	184	98
18,0	235	226	97

TABELLA 2

Determinazione dei tensioattivi anionici su campioni di acqua marina (MBAS). Il rapporto di concentrazione è 1 : 200 ; i valori di MBAS si riferiscono alle condizioni iniziali .

Crociera	Punto di prelievo	Profondità m	MBAS mg/l
Ligure 1	Como 1	0,5	0,02
"	" 13	0,5	0,0003
"	" 18	0,5	n. r.
Ligure 2	Como 1	0,5	0,0003
"	" 30	0,5	n. r.
"	" 14	0,5	0,0002
"	" 19	0,5	0,0004

BIBLIOGRAFIA

- 1) C. Somasundaran, "Foam Separation Methods", E. S. Perry e C. J. van Oss Eds., M. Dekker, Inc., N. Y. 1972 .
- 2) R. Lemlich, "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Acad. Press, N. Y. 1972 .
- 3) S. Bruin, J. E. Hudson, A. I. Morgan, Ind. Eng. Chem. Fundam. 11 , 175 (1972) .
- 4) Y. Kato, R. Lemlich, Bull. Nat. Res. Inst. Poll. and Res. 7 , 9 (1977) .
- 5) R. Cini, G. Loglio, U. Tesei, A. Ficalbi, R. Franchi, Inquinamento 19 (6), 17 (1977) .
- 6) J. B. Melville, E. Matijevic, "Foams", K. J. Achers Ed. , Acad. Press, London 1976, p. 122 .
- 7) R. Cini, A. Ficalbi, G. Loglio, Mikrochim. Acta 1974 , 203 .

STUDIO DELLE EMISSIONI E DELL'ABBATTIMENTO DEI COMPOSTI
FLUORURATI DERIVANTI DA INDUSTRIE VETRARIE

U. Russo^o, S. Zanin, A. Marani, G. Capodaglio e I. Moret

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Univer
sità di Venezia.

^o Istituto di Chimica Generale dell'Università di Padova

Dato l'elevato potere inquinante delle industrie vetra
rie veneziane, viene studiato il problema delle emissio
ni di questa attività che, per i consistenti interessi
economici in gioco, continuerà a produrre per lungo tem
po.

Si esaminano tecniche per l'abbattimento delle sostanze
nocive presenti nei fumi data anche l'azione di deterio
ramento che esse svolgono sui beni culturali presenti
nel territorio di Venezia e delle isole circostanti.
Viene presa in considerazione un'industria che, pur non
essendo una tipica vetreria artistica muranese, può esse
re considerata rappresentativa; essa inoltre unisce il
vantaggio di presentare caratteristiche tali (cicli pro
duttivi semplificati, impianto di depurazione ed ambien
te industriale ben delimitato) da consentire un appropof
dito esame del problema. Il processo di preparazione del
la massa vetrosa fusa avviene in quattro fasi:
caricamento dei forni, fusione della massa vetrificabile,
affinazione ed estrazione; l'effetto inquinante è attri
buito alle prime due operazioni.

L'impianto di depurazione dell'azienda è costituito da
una batteria di torri a pioggia precedute da una camera
di espansione; la misura dell'efficienza viene effettua
ta determinando la concentrazione di fluoro nei fumi al
l'entrata e all'uscita dalle torri (Tab. I).

Tab. I Efficienza di abbattimento delle torri di lavaggio

SERIE (N°)	PRELIEVO (N°)	QUANT. DI FLUORO NEI FUMI (Kg/ora)		EFFICIENZA DI ABBATTIM. (%)
		Ingresso torri	Uscita torri	
I	1	2,05	0,34	83
	2	1,56	0,18	88
	3	5,87	0,63	89
	4	4,47	0,36	92
II	1	1,66	0,12	93
	2	1,21	0,30	75
	3	1,51	0,29	81
	4	3,19	0,58	82

Si esamina una metodologia in grado di eliminare i composti fluorurati dalle acque di lavaggio che possono successivamente o essere riciclate o allontanate attraverso le fognature.

Per evidenziare l'effetto inquinante dei fumi sull'ambiente circostante vengono riportate le misure effettuate a varie distanze dal camino e in diverse condizioni atmosferiche (Tab. II)

Infine nell'ambito di un recupero ambientale di Murano vengono confrontati due tipi di masse vetrificabili a diversa composizione, e vengono riportati alcuni sistemi di abbattimento.

Tab. II Emissioni di fluoro e coefficienti di minima diluizione

Prel. N.	Distan. sorgem. (m)	Condizioni metereologiche			Minimi sperim. di fluoro (mg/m ³)	Coeff. di minima diluizione (sec/m ³)
		Veloc. vento (m/sec)	Classe stabil.	Temper. amb. °C		
I	100	1,30	A	10	0,25	241
II	100	0,53	---	10	0,22	---
III	70	2,20	B	26	0,18	127
IV	150	2,20	B	28	0,14	168
V	100	0,20	---	26	0,02	---

A e B sono le classi di stabilità atmosferica di Pasanile

L'insieme delle esperienze effettuate porta a concludere che il problema relativo alle emissioni di vetreria è facilmente risolubile senza richiedere grossi impegni economici.

CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE DI UN MATERIALE ASSORBENTE QUALE MEZZO PER IL RECUPERO DI SOSTANZE ORGANICHE DA ACQUE.

F. Cannavacciuolo, G. Goretti, A. Laganà, B.E. Petronio
L. Zoccolillo

Istituto di Chimica Analitica dell'Università, Roma

Poichè tra i numerosi metodi adottati per il recupero di sostanze inquinanti di natura organica presenti a bassi livelli di concentrazione nelle acque i più promettenti sono risultati essere quelli che ne prevedono il percolamento attraverso materiali assorbenti quali carbone (1), resine (2), fasi stazionarie liquide (3) ci è sembrata opportuna la messa a punto di una metodologia generale che permettesse di valutare l'efficienza di un materiale e quindi, in relazione alle sue caratteristiche, di dimensionare la colonna assorbente.

Normalmente la valutazione dei materiali impiegati per l'assorbimento viene fatta sul semplice confronto dei dati di recupero ottenuti sperimentalmente senza tener conto che in effetti dovrebbero essere presi in esame separatamente i due fattori:

- assorbimento da parte del materiale in esame
- riestrazione delle sostanze trattenuate

e che l'aspetto cromatografico, in genere completamente trascurato, permetterebbe sia un confronto immediato tra i vari materiali sia un corretto dimensionamento delle colonne da impiegarsi.

A tale scopo tra i fattori che vanno considerati rivestono notevole importanza le "curve di penetrazione" che permettono di risalire ai volumi di ritenzione specifici e all'efficienza della colonna. Esse vanno studiate, oltre che in funzione dei vari parametri quali meshaggio, flusso, diametro interno della colonna, anche tenendo conto della presenza di sostanze estranee che possono avere una notevole influenza sui volumi di ritenzione. Altro importante aspetto da considerare nella valutazione di un mezzo assorbente è il recupero del materiale assorbito attraverso curve di eluizione.

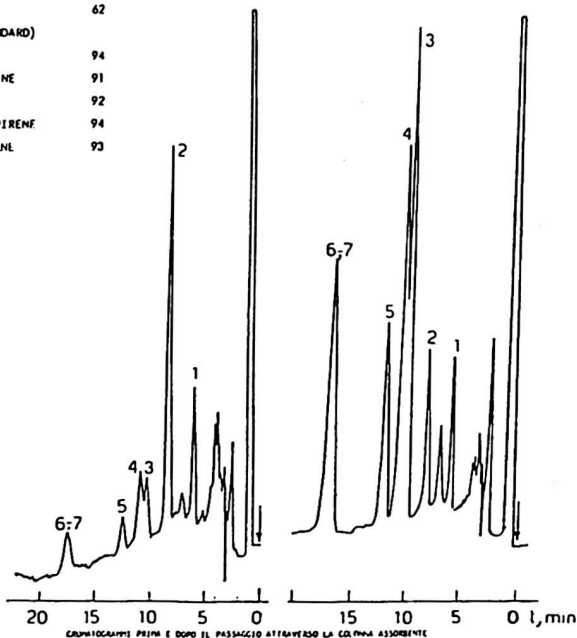
Come sostanze modello si sono prese in esame la perlite espansa modificata, materiale assorbente soddisfacentemente utilizzato per il recupero di idrocarburi da acque inquinate (4,5) e la serie dei sei idrocarburi policiclici comunemente indicati dalla World Health Organisation (6) quali sostanze rappresentative della classe in esame. Poichè da prove preliminari il fluorantene è risultato avere il minor volume di ritenzione tutto lo studio relativo alle curve di penetrazione è stato condotto limitatamente a questa sostanza, mentre il problema della rieluizione è stato affrontato prendendo in esame la totalità dei composti. Le prove sperimentali sono state effettuate utilizzando la cromatografia liquida ad alta pressione.

(1) K. Grob: J. Chromatogr. 84,255 (1973)

(2) V. Leoni, G. Puccetti, A. Grella: J. Chromatogr. 106
119 (1975)

- (3) B. Ahling, S. Jensen: Anal. Chem. 42,1483 (1970)
- (4) G. Antonacci, G. Goretti, A. Laganà, B.M. Petronio: Ann. Chimica 66,477 (1976)
- (5) F. Conti, G. Goretti, A. Laganà, B.M. Petronio: Ann. Chimica. 68, 783 (1978)
- (6) World Health Organisation "International Standards for Drinking Water" 3rd Edition, WHO Geneva 1971

SOSTANZE	% TRATTENUTO
1 FLUORANTENE	62
2 4-METILPIRENE (STANDARD)	94
3 BENZO(1,2,3-c,d)FLUORANTENE	91
4 8,9-BENZOFLUORANTENE	92
5 BENZOPIRENE	94
6 INDENO(1,2,3-c,d)PIRENE	94
7 BENZO(g,h,i)PERILENE	93



VALUTAZIONE DELLA VARIABILITA' CONNESSA AL CAMPIONAMENTO DI
IDROCARBURI IN ACQUE FLUVIALI

Tullio LA NOCE e Alfredo LIBERATORI

Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR - ROMA

Allo scopo di richiamare l'attenzione sulla fase delicata del campionamento, che condiziona le successive operazioni d'analisi, viene proposta nel seguito una procedura che permette di orientare l'operatore nella raccolta di un campione rappresentativo, con determinate caratteristiche di affidabilità.

Tale esigenza è particolarmente avvertita nella caratterizzazione e determinazione degli idrocarburi, cioè di sostanze che tendono a concentrarsi sugli strati superficiali delle acque. Anche le stesse Organizzazioni internazionali, interessate a questo problema, evitano di suggerire una metodologia standard, ma si limitano a segnalare alcuni accorgimenti relativi al materiale di raccolta.

La procedura, dianzi accennata, si fonda su un modello matematico, già sperimentato nella baia di Boston, per l'occasione adattato alla verifica della variabilità nella determinazione ed al dosaggio degli idrocarburi nelle acque del Tevere in prossimità della foce.

Il modello presuppone che gli idrocarburi siano in qualche modo associati al materiale in sospensione; indicando con N il numero di particelle per litro d'acqua e con X i microgrammi di idrocarburi mediamente associati a ciascuna particella, la concentrazione di idrocarburi sarà

$$C(\mu\text{g/l}) = NX$$

e l'errore nella determinazione, espresso come deviazione standard relativa, sarà

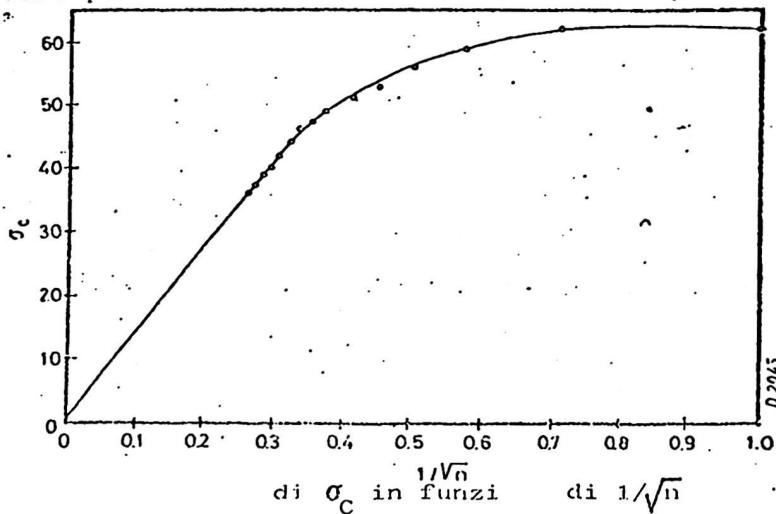
$$\sigma_C = \sqrt{\frac{\sigma_N^2 + \sigma_X^2 + \sigma_A^2}{n}}$$

in cui n è il numero di campioni prelevati e analizzati e σ_N , σ_X e σ_A sono le deviazioni standard relative rispettivamente del numero di particelle per unità di volume, dei microgrammi di idrocarburi mediamente associati a ciascuna particella e del metodo analitico impiegato.

Esprimendo σ_C in funzione di $1/\sqrt{n}$ si ottiene una curva il cui andamento è riportato in fig. 1, da cui si può osservare che per valori di $n > 7$ la funzione assume un andamento rettilineo rappresentabile da una retta di equazione

$$\sigma_C = \frac{129,41}{\sqrt{n}} + 2,55$$

I risultati sperimentali confermano, da un certo numero di campioni in poi, la validità del modello anche per le acque del Tevere, consentendo di prevedere il numero di campioni da prelevare per ottenere la variabilità fissata precedentemente.



EFFETTO DEI TENSIOATTIVI ANIONICI SULLA RISPOSTA DI
ELETTRODI A IONE NITRATO.

Eonio Campi , Guido Saini

Istituto di Chimica Analitica dell'Università - Torino

Scopo iniziale del lavoro era quello di esaminare l'impiego degli elettrodi ione-selettivi a nitrato per il monitoraggio in acque superficiali. Esistono in commercio vari elettrodi capaci di rispondere a questo anione: sono stati provati quelli prodotti dalla Philips, dalla Activion e dalla Orion.

Dato che nelle acque superficiali la concentrazione degli ioni nitrato è generalmente dell'ordine di poche p.p.m. , occorre esaminare soprattutto il limite inferiore di concentrazione per il quale tali elettrodi danno ancora una risposta attendibile e l'eventuale interferenza di sostanze presenti in tali acque. In letteratura esistono notizie sulla sensibilità di elettrodi ione-selettivi nei confronti dei tensioattivi, ma non per quanto riguarda gli elettrodi a nitrato: si è quindi esaminata la possibile interferenza di tale classe di sostanze. Si sono provati tre diversi tensioattivi anionici : a) Tergitol , sale di sodio del mono(2-etilesil)solfato ; b) Tamol , sale di sodio dell'acido dinaftilmetandisolfonico ; c) Diottilsolfosuccinato di sodio. E' stato provato anche un tensioattivo cationico, il p-toluensolfonato di trimetilcetilammonio.

Mentre la presenza del tensioattivo cationico non

influenza in modo molto significativo la risposta dell'elettrodo, si è invece messo in evidenza che l'interferenza dei tensioattivi anionici (soprattutto del Tergitol) è così rilevante da mettere in dubbio la possibilità di impiego dell'elettrodo se la concentrazione di tale classe di sostanze è dell'ordine di 10^{-6} M o superiore. Le misure sono state eseguite a forza ionica costante per $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Lo studio più approfondito è stato eseguito con l'elettrodo Philips, che è risultato il meno influenzato dall'interferenza suddetta.

L'impiego di elettrodi a nitrato per il monitoraggio in continuo è quindi sconsigliato dai seguenti motivi : a) interferenza da parte dei tensioattivi anionici presenti, sia pure a basse concentrazioni, nella maggior parte delle acque superficiali ; b) la necessità di sostituire ad intervalli di tempo abbastanza brevi la membrana di plastica del sensore, dato che i tensioattivi tendono ad accumularsi su di essa portando ad una sensibile deriva nel corso del suo impiego ; c) per basse concentrazioni di nitrato ed in presenza di tensioattivi anionici, il tempo per il raggiungimento della risposta stabile dell'elettrodo può essere superiore a 30 minuti.

Si è invece trovato che, eseguendo la determinazione degli ioni nitrato con l'elettrodo Philips in laboratorio con il metodo delle aggiunte standard usando diagrammi di Gran, è possibile determinare gli

ioni nitrato in un intervallo di concentrazioni più o meno esteso anche in presenza di tensioattivi anionici a basse concentrazioni (per C_{NO_3} di circa 3-4 mg/l e $C_{Tens.}$ circa $5 \cdot 10^{-6} M$ si ha un errore massimo dell'ordine del 20%). Questo metodo può risultare di notevole utilità per la determinazione abbastanza rapida degli ioni nitrato in acque profonde (come quelle dei pozzi) in cui generalmente i livelli di tensioattivo sono molto bassi, mentre gli ioni nitrato raggiungono frequentemente concentrazioni intorno a 50-60 p.p.m. (e in alcuni casi anche superiori).

Sono anche stati effettuati studi per cercare di eliminare l'interferenza dei tensioattivi anionici. L'aggiunta di tensioattivo cationico o di solfato di bario solido è risultata inefficace. L'uso di carbone attivo in polvere o in granuli permette la riduzione della concentrazione di tensioattivo a valori di circa $10^{-7} M$, ma comporta la cessione o l'adsorbimento di ioni nitrato.

Questo lavoro è stato eseguito nell'ambito del Progetto Finalizzato "Promozione della qualità dell'ambiente". Subprogetto "Acqua".

DETERMINAZIONE CINETICA DI MISCELE DI ALCOLI PER OSSIDAZIONE CON ARGENTO(II)

di Edoardo Mentasti e Claudio Baiocchi

Istituto di Chimica Analitica, Università di Torino

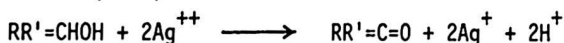
L'argento(II) è un energico ossidante con un potenziale di riduzione di circa 2 Volt : $Ag^{2+} + e^- \rightleftharpoons Ag^+$; esso è quindi in grado di ossidare rapidamente specie chimiche normalmente inerti.

E' possibile preparare soluzioni stabili dell'acquione sottoponendo ad ossidazione anodica una soluzione acquosa di $AgClO_4$ in presenza di $HClO_4$ ($>1M$) che reprime l'idrolisi dello ione :

$Ag_{aq}^{++} \rightleftharpoons AgOH^+ + H^+$ ($K_h = 0,35 M$ a $22^\circ C$)¹ ed in presenza di un eccesso di ioni Ag^+ per reprimere la dismutazione $2Ag^{++} \rightleftharpoons Ag^+ + Ag(III)$ che dà origine alla specie altamente instabile $Ag(III)$.

Con tale ione si è studiato il meccanismo e la velocità di ossidazione di una serie di alcoli mediante la tecnica spettrofotometrica a flusso interrotto.

Gli alcoli studiati sono : metanolo (MetOH), metanolo deuterato (D_4 MetOH), etanolo (EtOH), etanolo deuterato (D_6 EtOH), n-propanolo (nPrOH), isopropanolo (isoPrOH), n-butanolo (nButOH), isobutanolo (isoButOH), sec-butanolo (secButOH), ter-butanolo (terButOH), 2-pentanolo (2PentOH), cicloesano (CEOH), ciclopentano (CPOH) e benzilico (BZOH). La stechiometria delle reazioni è del tipo :



ed il meccanismo coinvolge, come stadio determinante la velocità di reazione, l'attacco del primo ione ossidante (Ag^{++} o $AgOH^+$) per formare un radicale $RR'C^{\cdot}OH$, poi rapidamente ossidato a composto carbonilico. La velocità di reazione è del tipo :

$$V = k^o [Ag(II)] [RR'CHOH]$$

dove la costante del secondo ordine k° è funzione dell'acidità, temperatura e forza ionica.² Le reazioni studiate sono molto rapide (tempi di semireazione di alcuni secondi per concentrazioni di $\text{Ag(II)} \sim 10^{-4} \text{ M}$ ed alcool $\sim 10^{-2} \text{ M}$ a 8°C) e quindi si completano senza interferenza da parte di eventuali reazioni collaterali o di decomposizione dell'ossidante. In Tabella sono riportati i valori di k° ad $[\text{HClO}_4] = 4,0 \text{ M}$ e $8,0^\circ\text{C}$ per i substrati studiati; come si può notare la struttura dell'alcool condiziona fortemente la velocità e pertanto, sottoponendo ad ossidazione una miscela di due differenti alcool, la misura della velocità di reazione consente di determinarne la composizione.

Eseguendo la misura cinetica con una concentrazione di Ag(II) in forte difetto, la velocità di reazione risulta di pseudo primo ordine: $V = -d[\text{Ag(II)}] / dt = k_{\text{oss}} [\text{Ag(II)}]$; la costante osservata k_{oss} di pseudo primo ordine può essere ottenuta, con l'ausilio dell'espressione della velocità in forma integrata, dalla pendenza di un diagramma di $\ln A_t$ in funzione del tempo (A_t è l'assorbanza al tempo t dovuta allo ione Ag(II) misurata a 470 nm , $\epsilon(\text{Ag(II)}) = 138 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

In una miscela binaria degli alcoli A e B il valore di k_{oss} così ottenuto sarà:

$$k_{\text{oss}} = k_A^\circ C_A + k_B^\circ C_B$$

dove k_A° e k_B° sono le costanti del secondo ordine per i due componenti date in Tabella, e C_A e C_B sono le loro concentrazioni.

Con l'ausilio della concentrazione totale della miscela $C_{\text{tot}} = C_A + C_B$, si possono ricavare le concentrazioni della miscela:

$$C_A = (k_{\text{oss}} - k_B^\circ C_{\text{tot}}) / (k_A^\circ - k_B^\circ) \quad C_B = (k_{\text{oss}} - k_A^\circ C_{\text{tot}}) / (k_B^\circ - k_A^\circ)$$

C_{tot} viene ottenuta facendo reagire la miscela di reazione diluita,

con diversi eccessi di Ag(II) e misurando spettrofotometricamente la concentrazione dell'argento reagito : $C_{\text{tot}} = \frac{1}{2} C_{\text{Ag}}$.

Si sono effettuate determinazioni su miscele a composizione nota di MetOH+EtOH, nButOH+terButOH e CEOH+CPOH con frazioni molari di un componente variabili tra 0,1 e 0,9. I dati in Tabella consentono di valutare il rapporto di reattività R, tra i due componenti, a cui è legata l'accuratezza delle determinazioni.³ Con un rapporto R = 5, come nel caso MetOH+EtOH, una miscela con composizione $x_A = x_B/10$ può essere determinata con un errore relativo del 20% per il componente A e del 2% per il componente B. Ovviamente un rapporto R più favorevole consente di ridurre gli errori nella determinazione.

$$k^\circ \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (8,0^\circ\text{C}, [\text{HClO}_4] = 4.0 \text{ M})$$

MetOH	54,5	isoButOH	855
D ₄ MetOH	10,2	secButOH	435
EtOH	219	terButOH	6,9
D ₆ EtOH	54,7	2PentOH	560
nPrOH	285	CEOH	349
isoPrOH	162	CPOH	6090
nButOH	425	BZOH	3420

- 1) E.Mentasti, E.Pelizzetti e C.Baiocchi, J.Chem.Soc. Perkin II, 1841 (1976).
- 2) C.Baiocchi ed E.Mentasti, risultati non ancora pubblicati.
- 3) E.Mentasti, E.Pelizzetti e G.Saini, Anal.Chim.Acta, 86, 303 (1976).

Impiego di elettrodi iono-selettivi per misure di concentrazioni ioniche in acque naturali. Misura della concentrazione degli ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ .*

P. Amico, P.G. Daniele, G. Ostacoli, V. Zelano
Istituto di Analisi Chimica Strumentale
Università di Torino.

La misura delle concentrazioni libere degli ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ ha interesse per la valutazione della qualità delle acque naturali. Si sono esaminate a questo scopo le caratteristiche di elettrodi commerciali. Per la misura della concentrazione di Ca^{2+} e Mg^{2+} (in quest'ultimo caso con elettrodo reversibile agli ioni bivalenti) si sono considerati elettrodi a membrana liquida, mentre per la misura dello ione Na^+ si sono impiegati elettrodi a stato solido.

Le misure sono state eseguite preventivamente su soluzioni a composizione nota, contenenti o no sostanze interferenti. Si è osservato, nel caso degli elettrodi reversibili a Ca^{2+} e Mg^{2+} , che i valori delle costanti di selettività possono dipendere da fattori di tipo cinetico, come quando è presente come interferente lo ione Cu^{2+} . Con gli stessi elettrodi, in altri casi, è stato possibile dimostrare l'additività degli effetti di interferenza. Tenendo conto dell'interferenza dovuta allo ione idrogeno si è esaminato il comportamento in presenza di diversi elettrodi inerti, ed in particolare di tamponi ammoniacali. In quest'ultimo caso si sono trovate condizioni di pH nelle quali è possibile l'impiego contemporaneo di elettrodi reversibili sia agli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} che Na^+ .

Per la determinazione delle concentrazioni ioniche si sono considerati sia il metodo di interpolazione su curve di taratura, che il metodo delle aggiunte note. Le misure eseguite hanno confermato (1) che la curva di taratura, anche in assenza di interferenti, può presentare valori variabili dell'inclinazione della retta di Nernst, in funzione del tempo. Tale comportamento può causare rilevanti errori analitici. Il metodo delle aggiunte note rende possi-

bile la determinazione delle concentrazioni analitiche, indipendentemente dalla valutazione delle costanti di elettrodo mediante misure separate (2-4). I dati potenziometrici sono stati elaborati con un programma di calcolo preparato per il Minicomputer P 6060 (Olivetti), rendendo variabili sia la costante E° che l'inclinazione della retta di Nernst (4). L'approssimazione numerica è stata ottenuta applicando il metodo dei minimi quadrati secondo Wentworth (5). I risultati ottenuti per ogni singolo elettrodo mostrano una diversa variabilità delle costanti di elettrodo. Tale variabilità è contenuta in limiti ristretti per l'elettrodo a sodio, mentre è piuttosto ampia per l'elettrodo reversibile agli ioni bivalenti. L'impiego del metodo delle aggiunte note consente di ridurre sensibilmente l'errore rispetto al metodo d'interpolazione, tuttavia con uno degli elettrodi usati l'errore può risultare dell'ordine del 10%, se sono presenti contemporaneamente Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Bibliografia

- 1) D. Midgley Anal. Chem. 49 1211 (1977)
- 2) A. Liberti, M. Mascini Anal. Chem. 41 676 (1969)
- 3) C.J. Rix, A.M. Bond Anal. Chem. 48 1237 (1976)
- 4) A.F. Isbell, R.L. Pecsok, R.H. Davies, J.H. Powell
Anal. Chem. 45 2363 (1973)
- 5) W.E. Wentworth J. Chem. Educ. 42 96 (1965),
42 162 (1965)

* Lavoro eseguito con contratto CNR N° 770048490 -
Progetto finalizzato: "Promozione della qualità dell'ambiente" e pubblicato con il consenso del CNR.

ANALISI CON ELETTRODI IONO-SELETTIVI IN PRESENZA DI IONI INTERFERENTI. IL CALCIO IN PRESENZA DEL MAGNESIO

Carlo Maccà e Mohamed Abukar*

Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Padova

(*ora assistente all'Università Nazionale della Somalia, Mogadiscio)

Iniziata come messa a punto di esperimenti per esercitazioni di laboratorio sull'impiego di elettrodi ione-selettivi, la presente ricerca ha portato a risultati non privi d'interesse teorico e pratico. In letteratura non risulta esaminata a fondo la possibilità di determinare lo ione specifico in presenza di ioni dello stesso segno che interferiscono o nella risposta dell'elettrodo o chimicamente.

Abbiamo preso in considerazione, come potenzialmente i più utili, i metodi con linearizzazione (secondo il metodo di Gran¹ o derivati) delle misure potenziometriche, e precisamente la titolazione (complessometrica) linearizzata secondo Gran¹, ed il metodo delle aggiunte standard multiple linearizzato secondo Liberti e Mascini^{2,3}.

Con riferimento alla determinazione d'un catione bivalente, per il metodo delle aggiunte standard, quando lo ione interferente a carica \underline{z} è presente soltanto nella soluzione "incognita" la funzione "linearizzata" è

$$(V_0 + v) 10^{E/\alpha} = 10^{E^*/\alpha} \left\{ C_0 V_0 + C_s v + K (C_0' V_0)^{2/z} (V_0 + v)^{\frac{z-2}{z}} \right\}$$

(i simboli hanno il significato consueto; in particolare, K è il coefficiente di selettività per lo ione interferente). La funzione in effetti risulta teoricamente lineare in v (volume della soluzione standard aggiunto) soltanto quando $\underline{z} = 2$. In tal caso, una concentrazione C_0' di catione interferente introduce un errore sistematico assoluto pari a $K \cdot C_0'$.

Se lo ione interferente è contenuto in egual concentrazione sia nella soluzione incognita che nella soluzione standard (p. es., ione dell'elettrolita supporto aggiunto per stabilizzare la forza ionica), si ottiene una funzione lineare in v per qualsiasi valore di \underline{z} , con un errore teorico per eccesso. Un errore dello stesso tipo è causato da un definito "limite di sensibilità" dell'elettrodo.

Per la titolazione complessometrica in presenza d'un secondo catione che dia col legante un complesso meno stabile (p. es., calcio con EDTA ed elettrodo a calcio in presenza di magnesio) esiste la possibilità di determinare il punto d'equivalenza linearizzando la parte iniziale della titolazione, nella quale la reazione del titolante col catione che interessa è praticamente quantitativa. Anche in questo caso, l'interferenza elettrodica eventuale del secondo catione introduce un errore teorico per eccesso.

Ambedue i metodi sono stati applicati alla determinazione del calcio in presenza del magnesio. Su soluzioni note, con concentrazioni dei due ioni attorno a 10^{-2} mol·dm⁻³, sia l'aggiunta di soluzioni standard di calcio sia la titolazione con EDTA hanno dato risultati corretti per la determinazione del calcio. Su acque naturali il metodo più conveniente risulta quello delle aggiunte standard, che evita la necessità di mascherare gli ioni aventi complessi con l'EDTA più stabili che il calcio. Questo metodo dà un'errore del 3% con un rapporto Ca/Mg = 1/100.

Bibliografia

- 1 - G. GRAN , Analyst, London, 77 (1952) 661
- 2 - A. LIBERTI e M. MASCINI, Anal. Chem. 41 (1969) 676
- 3 - J. BUFFLE e al., Anal. Chim. Acta 59 (1972) 427

INFLUENZA E RUOLO DEI METALLI SULLA ATTIVITA'ENZIMATICA NELL'ANALISI DI TRACCE.

A. VANNI - E. ROLETTO - V. ZELANO - Ist. Anal. Chim. Strumentale

All'attivazione ed all'inibizione di enzimi ad opera di specie inorganiche é stata recentemente volta particolare attenzione come mezzo per accrescere sensibilità e selettività nell'analisi di tracce. La concentrazione della specie che può essere determinata in questo modo dipende dalla stabilità del complesso enzima-inibitore o enzima-attivatore. Inoltre numerosi metallo-enzimi contengono uno ione metallico come componente essenziale della loro attività per cui la riattivazione dell'apoenzima può fornire uno dei metodi più selettivi e sensibili nell'analisi del metallo prostetico. Tra gli enzimi classificati come metallo-enzimi le deidrogenasi occupano una posizione di estrema importanza nei sistemi biologici e tra di esse la L-LDH (lattatodeidrogenase), uno Zn-enzima, si é dimostrato particolarmente interessante per il ristretto intervallo di specificità presentato ai metalli, ciò che farebbe supporre una estremamente selettiva restrizione delle proprietà degli ioni attivanti ad opera della struttura e del meccanismo di azione dell'enzima. A tal fine, nello studio del ruolo di alcuni ioni della prima serie di transizione (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) nell'azione di questo enzima, é stata presa in esame sia la valutazione delle variazioni di attività relativa come effetto della sostituzione dello zinco con gli altri metalli sulla struttura della apodeidrogenase, sia l'esplorazione dei relativi meccanismi cinetici, compreso il comportamento in eccesso di substrato ed il profilo alla variazione del pH. Poiché inoltre la specificità sia dell'attivazione che dell'inibizione sono in gran parte determinati dagli stessi fattori, é stato ritenuto altrettanto utile per lo scopo del lavoro indagare sullo specifico meccanismo di inibizione dei vari ioni metallici sull'enzima nativo, con particolare riguardo all'influenza su di esso del carattere legante del mezzo (solfato, citrato, etanolamina). L'inclusione nel meccanismo cinetico degli equilibri ionici del mezzo porta, attraverso ad ipotesi di speciazione, ad una più corretta interpretazione delle costanti di attivazione o di inibizione e mette

in rilievo l'effetto del mezzo e del metallo sulla ionizzazione dei gruppi leganti che determinano l'attività catalitica enzimatica. La prima parte del lavoro sperimentale è stata dedicata alla valutazione dell'influenza dei metalli sull'apoenzima. Le attività relative percentuali sono state calcolate seguendo spettrofotometricamente a 360 nm le velocità iniziali di scomparsa del coenzima NADH₂ per riduzione del piruvato a forza ionica (0,1 M) e temperatura (37,0±0,1 °C) costanti. L'apoenzima è stato preparato per trattamento dell'enzima nativo (Boehringer) con una resina chelante (KELEX-BIORAD) rimossa dopo 48 h per centrifugazione. Questo procedimento ha consentito di ottenere una inattivazione dall'80 al 90 % quasi interamente recuperabile mediante addizione di zinco nonostante le inevitabili perdite per denaturazione della proteina a causa del prolungato processo di rimozione del metallo prostetico. L'influenza dello zinco sull'attività catalitica della proteina è stata accertata sia durante la progressiva rimozione del metallo dall'enzima nativo che dalla successiva reintroduzione sull'apoenzima, trovando in entrambi i casi una diretta correlazione tra la perdita di attività dell'enzima nativo ed il contenuto di zinco. Questi risultati sono stati confermati dalla titolazione dell'apoenzima con il metallo che ha evidenziato come l'attività relativa cresca proporzionalmente con la concentrazione di zinco sino ad 1,0 gr.at./mole mentre ulteriori addizioni di metallo portino ad una graduale inibizione dell'enzima. Il recupero istantaneo della attività enzimatica è stato peraltro ottenuto anche per addizione in mezzo TRAP (trietanolamina cloridrato) di Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Hg²⁺ che nel rapporto 1,0 gr.at./mole ripristinano al 90, 82, 68 e 60% rispettivamente l'attività relativa della deidrogenase nativa senza presentare fenomeni di inibizione se non per contenuti di metallo notevolmente più elevati. L'inibizione dei diversi metalli sul processo di catalisi dell'enzima nativo ha anch'essa dimostrato una notevole varietà di comportamento sia in funzione della tipologia del mezzo che della concentrazione condizionale del substrato (C_s) per la quale è stato riscontrato un considerevole effetto inibente nell'intervallo di pH 6,5-8,5 a elevati rapporti con l'enzima. Mentre infatti per C_s inferiori a 10⁻³ M sia il rame che

lo zinco esibisce in mezzo solfato, poco legante, una inibizione nettamente competitiva rispetto al substrato, in un mezzo fortemente legante come il TRAP l'azione inibente viene chiaramente modificata in un processo di tipo non competitivo. Inoltre, contrariamente a quanto presunto dall'effetto di riattivazione dell'apoenzima, il calcolo delle costanti corrette di inibizione ha dimostrato che in entrambi i mezzi l'affinità dell'enzima risulterebbe superiore per il rame rispetto allo zinco. In coerenza con questi risultati potrebbe non essere ritenuta illogica l'ipotesi di una diversa identità dei siti attivi interessati ai processi di riattivazione dell'enzima aprostatico e di inibizione dell'enzima nativo. Questo presupposto sarebbe ulteriormente avvalorato dal singolare comportamento evidenziato in eccesso di substrato. Per C superiori a 10^{-3} M mentre nei diversi mezzi considerati la presenza del rame e degli altri metalli nel processo di catalisi provoca una ulteriore inibizione della cinetica del sistema enzimatico, singolare può essere considerato il comportamento dello zinco, metallo prostetico, la cui presenza in mezzo solfato provoca invece sull'enzima nativo una notevole attivazione del sistema seguita solo a concentrazioni maggiori da una repentina inibizione. In tale contesto, pur addebitando all'influenza di fattori specifici (elettro negatività, raggio ionico) sulla disposizione strutturale dell'enzima la varietà del suo meccanismo in presenza dei metalli presi in esame, è stato tuttavia possibile dimostrare quasi genericamente che la eterogeneità di comportamento individuata risulta strettamente dipendente dai rapporti esistenti tra le costanti di stabilità condizionali dei possibili equilibri intermedi che caratterizzano la flessibilità della catalisi enzimatica.

Determinazione dei fosfati inorganici con il sistema enzimatico apirasi.

Vincenzo Zelano, Adriano Vanni e Ezio Roletto

Istituto di Analisi Chimica Strumentale dell'Università

TORINO

Il presente studio ha il fine di verificare la possibilità di effettuare determinazioni analitiche di fosfati inorganici per via enzimatica. Il sistema enzimatico scelto é l'apirasi che catalizza le reazioni di defosforilazione dell'ATP a ADP ($t < 25^{\circ}\text{C}$) e a AMP ($t > 25^{\circ}\text{C}$).

La cinetica di tale sistema é stata determinata dalle velocità iniziali di reazione con il metodo delle tangenti, valutando cioè la variazione della concentrazione dello ione idrogeno in funzione del tempo per mezzo di misure potenziometriche con un elettrodo di vetro. Tali determinazioni sono state eseguite a 20°C e a 37°C per analizzare separatamente i due stadi di idrolisi. Sono inoltre stati presi in considerazione diversi valori di concentrazione sia del substrato (ATP), sia dell'enzima, sia dello ione idrogeno, al fine di individuare le condizioni ottimali per verificare la capacità di inibizione dei fosfati inorganici sul sistema.

Dai risultati ottenuti emerge che la velocità di idrolisi non catalizzata dell'ATP, sia a 20°C che a 37°C , aumenta all'aumentare del pH raggiungendo valo

ri massimi a pH 7,5 + 8,0.

In presenza di apirasi la velocità totale della reazione é direttamente proporzionale alla concentrazione dell'enzima, il cui comportamento é però diverso a seconda della temperatura. A 20°C nella zona di pH basico la reazione procede nel senso dell'idrolisi presentando un massimo di velocità a pH 8,0, in analogia alla reazione non catalizzata, mentre per valori di pH compresi fra 4,0 e 7,3 la reazione si evolve in modo da sottrarre ioni idrogeno alla soluzione, con velocità massima a pH 7,0.

A 37°C, mentre si ha comportamento analogo nella zona di pH basico, nella zona di pH acido la reazione procede ancora riducendo la concentrazione di ioni H^+ senza peraltro presentare un massimo di velocità.

Considerando la velocità della reazione in funzione della concentrazione dell'ATP, ad entrambe le temperature si rileva un tipico comportamento di inibizione da substrato, riscontrando i valori più elevati di velocità per concentrazioni di ATP comprese fra 1×10^{-3} M e 1×10^{-4} M.

Da questi dati preliminari risalta un comportamento del sistema diverso a seconda delle condizioni sperimentali adottate.

In seguito a ciò lo studio dell'influenza dei fosfati inorganici sul sistema enzimatico é stato condotto in condizioni sperimentali tali da permettere di valutare, distintamente, l'effetto nelle due situazioni verificate.

A basse concentrazioni ($10^{-8} + 10^{-6}$), i fosfati, sia nel caso della reazione di idrolisi che in quella di assorbimento di idrogenioni, aumentano la velocità relativa della reazione con un incremento massimo dell'ordine del 40% nel primo caso e del 10% nel secondo.

Per concentrazioni più elevate ($10^{-5} + 10^{-3}$) di fosfati si ha un comportamento inverso. Infatti, in tutti e due i casi (idrolisi e assorbimento di idrogenioni) si verifica una diminuzione della velocità di reazione dell'ordine dell'80% e dell'85% rispettivamente.

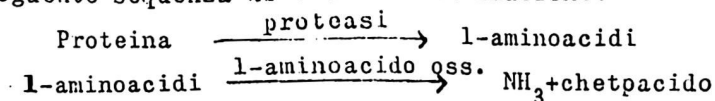
Per concentrazioni ancora maggiori (10^{-2}) in entrambi i casi la velocità di reazione tende a zero.

La correlazione fra velocità di reazione del sistema enzimatico e ioni fosfato permette di adottare questo metodo di analisi per la determinazione quantitativa di questi ioni per concentrazioni comprese fra 10^{-5} e 10^{-3} M.

ANALISI DI PROTEINE NEL SIERO DEL SANGUE CON ELETTRO-
DI A GAS ED ENZIMI IMMOBILIZZATI.

Marco MASCINI e Rita GIARDINI
Istituto di Chimica Analitica
Università di Roma

L'analisi delle proteine è proposta usando la seguente sequenza di reazioni enzimatiche:



e NH_3 è misurata potenziometricamente con un elettrodo a gas in flusso.

I due enzimi: l-aminoacido ossidasi e proteasi sono stati immobilizzati con tecniche diverse su vetro; il vetro era prima trasformato in vetro alchilaminico per trattamento con γ -aminopropiltriectossisilano. Successivamente per la immobilizzazione della proteasi il vetro alchilaminico era trattato con gluteraldeide al 2,5%, si aveva in questo modo la formazione di vetro attivato il quale reagiva poi con l'enzima immobilizzato. Nel caso della l-aminoacido ossidasi il vetro alchilaminico era trasformato in vetro arilaminico per reazione con p-nitrobenzoil cloruro. Successivamente questo supporto arilaminico era trasformato in sale di diazonio il quale reagiva con gli anelli fenolici dell'enzima fissandolo.

I due enzimi così immobilizzati erano poi introdotti in tubi di polietilene, diametro interno 4

mm, lunghezza 30 cm, che fungevano da reattori ed erano mantenuti a 37,0°C durante le determinazioni.

Tutti i risultati sono stati ~~così~~ ottenuti con un sistema a flusso continuo che permetteva una velocità di circa 10-15 campioni/ora. L'intervallo di concentrazioni per la determinazione di proteine è stato da 0,1-100 µg/ml. Si riportano nelle Figure seguenti lo schema del sistema in flusso (Fig. 1), la curva di calibrazione di alcuni aminoacidi (Fig. 2), l'effetto del pH sulla curva di calibrazione dell'enzima l-aminoacidossidasi immobilizzato (Fig. 3) e la curva di calibrazione di albumina bovina e di siero umano (Fig. 4).

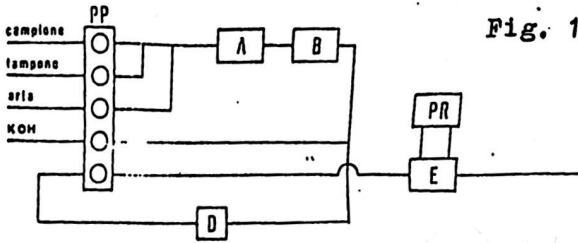


Fig. 1

SISTEMA PER ANALISI IN FLUSSO DI PROTEINE

PP sampa peristaltica
 A reattore con proteasi immobilizzata
 B reattore con L-aminoacido ossidasi immobilizzata
 D degorgogliatore
 E elettrodo
 PR potenziometro registratore

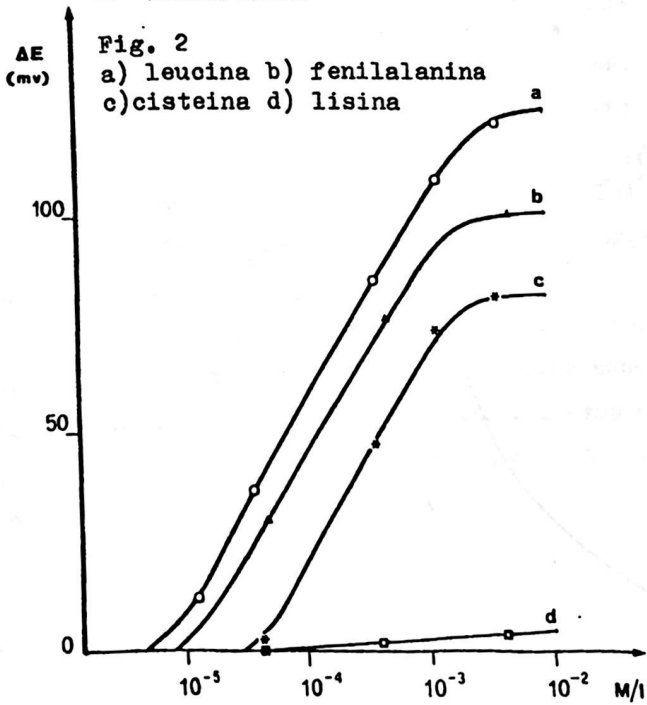
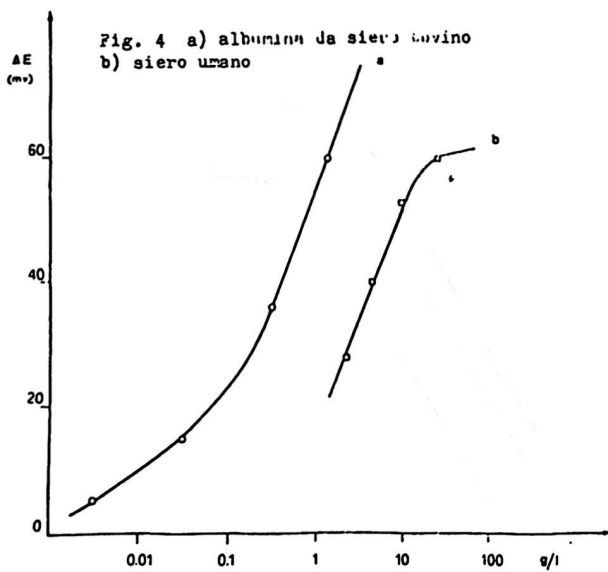
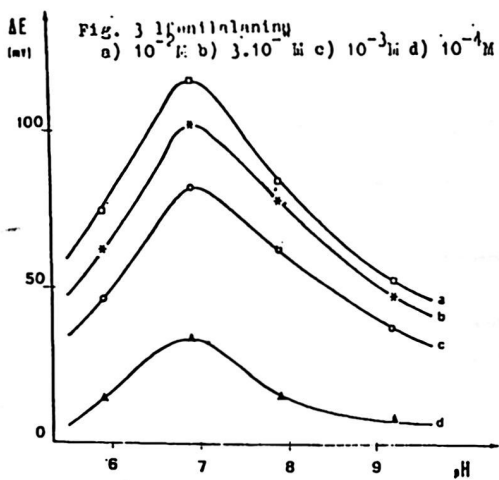


Fig. 2

a) leucina b) fenilalanina
 c) cisteina d) lisina



Corrado Testa e Alessandro Delle Site
CSN Casaccia, CNEN, Roma

TECNICHE RADIOANALITICHE PER LA DETERMINAZIONE DI ELEMENTI TRANSURANICI IN CAMPIONI BIOLOGICI ED AMBIENTALI

A causa della loro elevata radiotossicità gli elementi transuranici, ed in particolare il plutonio, devono essere determinati con sempre maggior frequenza nei campioni biologici ed ambientali per scopi di radio protezione.

Le attività che sono presenti nei suddetti campioni sono generalmente assai basse per cui si rende necessario isolare completamente il radionuclide dagli altri alfa emettitori interferenti (U, Th, Po) e contare le sorgenti finali mediante sistemi di conteggio alfa a basso fondo.

I campioni biologici in cui è stato ricerca to il plutonio a scopo radiotossicologico sono: urine, muco nasale, feci, organi di animali; i campioni ambien tali sono: fall-out, aria, acqua, sedimenti ed organismi marini.

La mineralizzazione del campione iniziale può essere ottenuta o per via umida con HNO_3 e H_2O_2 oppure, per i campioni ambientali più complessi, scaldando in muffola a 450°C . In alcuni casi è necessaria una preconcentrazione, mediante coprecipitazione degli attinidi con fosfato di calcio e idrossido ferroso.

Per la separazione chimica del plutonio sono state usate sia le resine a scambio anionico, che la cromatografia di estrazione con Microtene (polietilene microporoso) supportante della tri-n-ottilfosfina ossido (TOPO). La stessa tecnica, con le opportune variazioni, è stata utilizzata per il nettunio. Per la separazione chimica dell'americio o del curcio ci si è serviti della cromatografia di estrazione con Microtene supportante dell'acido di(2-etilesil)ortofosforico (HDEHP).

La preparazione della sorgente da contare è stata generalmente ottenuta per elettrodeposizione da $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4Cl su piccoli dischi di acciaio inossidabile.

Il conteggio finale per i campioni a bassa attività è stato effettuato utilizzando rivelatori allo stato solido eventualmente accoppiati ad un sistema di spettrometria alfa a basso rumore di fondo.

Le rese finali oscillano dall'86% al 45% per le matrici più complesse.

Le minime quantità rivelabili sono generalmente assai basse e oscillano da 10^{-1} a 10^{-3} pCi per campione.

STANDARD PER VOLUMETRIA; METODI DI CONTROLLO

(Benito Di Loreto, Giorgio Mazzoldi)

Gruppo Montedison - Farmitalia-Carlo Erba - Milano

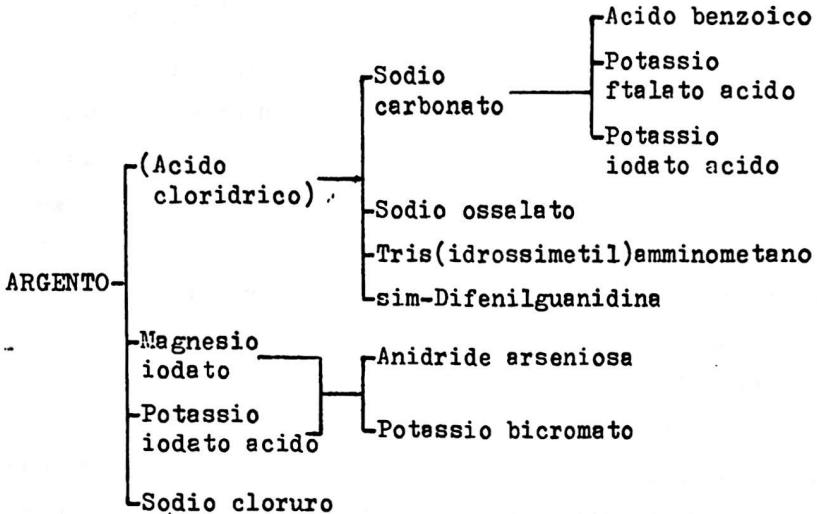
Accanto al sempre crescente affermarsi delle più sofisticate metodiche strumentali, mantengono inalterata la loro importanza, nella pratica analitica quotidiana, le titolazioni volumetriche: in più si richiede da queste una sempre maggiore affidabilità di risultati, paragonabile a quella di molte tecniche strumentali.

Uno dei fattori determinanti ai fini di tale affidabilità è l'accuratezza e precisione con cui è nota la concentrazione della soluzione titolante; l'analista deve perciò avere a disposizione una serie di sostanze di riferimento, rispetto alle quali determinare tale concentrazione. Queste sostanze di riferimento sono commercializzate sia da enti ufficiali, come per esempio il National Bureau of Standards, sia da ditte specializzate.

Naturalmente i produttori di questi standard devono controllarne il grado di purezza e nella stessa necessità possono trovarsi anche gli utilizzatori. Il controllo può essere eseguito secondo due differenti criteri:

- a) facendo riferimento ad un unico standard base (in genere un metallo ad elevato grado di purezza);
- b) facendo riferimento per ogni singolo standard ad un campione a titolo noto dello stesso prodotto.

Nel presente lavoro viene descritta l'applicazione di entrambi i criteri al controllo del titolo di una serie di Standard per Volumetria, scegliendo come standard base l'argento con purezza superiore al 99,995%. La sequenza operativa è illustrata nel seguente diagramma:



La tecnica impiegata è quella delle titolazioni gravimetriche, eseguite mediante un'apposita buretta, costruita in modo tale da permetterne la pesata.

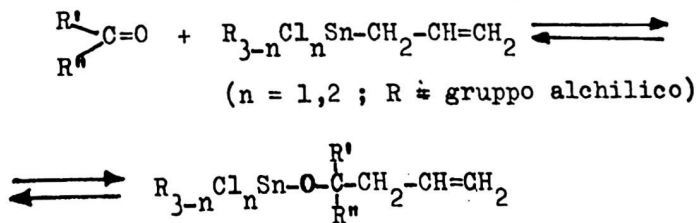
Valerio Peruzzo

Applicazioni analitiche della reazione di
"allilstannazione".

Istituto di Chimica Analitica, Università di Padova,

Sono noti numerosi metodi di determinazione volumetrica di composti carbonilici, aldeidi e chetoni, basati sulla formazione di composti di addizione. La formazione di tali composti è generalmente reversibile e la distribuzione all'equilibrio dipende da numerosi fattori, per cui l'applicabilità della stessa a scopo analitico è ogni volta ristretta a un numero limitato di casi (1).

Sulla base della reazione di "allilstannazione", recentemente riportata (2), è stato sviluppato un metodo di determinazione quantitativa di aldeidi, come pure di composti metallorganici dello stagno contenenti gruppi allilici. La reazione di "allilstannazione" consiste in una facile inserzione del gruppo $\text{C}=\text{O}$ nel legame stagno-gruppo allilico:



Le aldeidi reagiscono velocemente in modo quantitativo a temperatura ambiente, anche in soluzione di sol-

venti organici (n-esano, benzene, cloroformio etc.) e perciò possono essere titolate in tali condizioni con un derivato stagno-allilico del tipo $R_2ClSn-CH_2-CH=CH_2$. La titolazione è opportunamente seguita mediante spettrofotometria in infrarosso: possono essere osservate indipendentemente la scomparsa della banda di allungamento del legame $=C=O$ ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) o $=C=C=$ (1625 cm^{-1}) pertinente al gruppo allilico legato allo stagno e la comparsa della banda di allungamento del legame $=C=C=$ nel composto di addizione (1640 cm^{-1}).

La reazione di $R_2ClSn-CH_2CH=CH_2$ con chetoni è invece incompleta in certi casi, ed è comunque molto lenta per una pratica operazione analitica.

L'applicazione analitica più importante della reazione di "allilstannazione" sta nella possibilità di determinare quantitativamente composti metallorganici dello stagno contenenti gruppi allilici.

La chimica analitica dei composti metallorganici dello stagno, come di altri elementi di non transizione, è ancora poco sviluppata(3), mentre l'uso crescente di tali composti nel campo applicativo comporta sempre maggiori esigenze di metodologie analitiche (4). In particolare, per i derivati allilici dello stagno, l'unico metodo analitico finora descritto è basato sulla reazione con iodio in benzene(5), cioè una reazione comune ad ogni tipo di legame stagno-carbonio. Invece la reazione con aldeidi può essere considerata specifica dei derivati allilici. Una soluzione standard di iso-valeraldeide è stata utilizzata nella titolazione di $n-Bu_2ClSn-CH_2-CH=CH_2$.

.in presenza di tetrametil e tetravinilstagno.

Riferimenti bibliografici

- (1) J.G.Hanna and S.Siggia , in "Tratise on Analytical Chemistry", Part II , Vol.13, p.131 , I.M.Kolthoff e P.J.Elving Ed. Interscience, N.Y., 1966.
- (2) V.Peruzzo and G.Tagliavini, J.Organometal.Chem., 162,37(1978).
- (3) T.R.Crompton, "Chemical Analysis of Organometallic Compounds", Vol.3, Academic Press, London, 1973.
- (4) P.Smith and L.Smith , Chem.Brit., 11,208 (1975).
- (5) V.P.Neumann and R.Sommer, Justus Liebigs Ann.Chem., 701,28 (1967).

"Standardizzazione dei metodi di dosaggio di componenti dei fluidi biliari e calcolo dell'indice litogenico."

U. Biader Ceipidor, R. Curini, G. D'Ascenzo, M. Tomassetti.
Istituto di Chimica Analitica dell'Università di Roma.
A. Alessandrini.

II Clinica Medica dell'Università di Roma.

La bile è una soluzione acquosa i cui principali componenti sono: colesterolo, sali di acidi biliari e fosfolipidi. Data la scarsa solubilità in acqua del colesterolo, la sua solubilizzazione nel liquido biliare avviene attraverso la formazione di micelle miste di colesterolo, acidi biliari e fosfolipidi (1,2,3). Questo stato fisico micellare si realizza però solo se le proporzioni relative dei tre componenti cadono entro certi limiti (4), al di fuori dei quali si ha la separazione di cristalli di colesterolo e può avere inizio il processo che conduce alla formazione di calcoli biliari. Lo studio sistematico dei parametri che influenzano questa solubilizzazione, sia dal punto di vista dell'equilibrio che da quello della formazione di zone metastabili, ha preso in esame via via sistemi modello sempre più complessi e sofisticati (5). Un metodo molto pratico per definire lo stato fisico di queste soluzioni, consiste nel costruire diagrammi di fase riportando in coordinate triangolari le frazioni molar percentuali della miscela ternaria. I risultati ottenuti sono stati assai soddisfacenti ed è sembrato possibile operare, tramite la determinazione analitica dei tre principali componenti della bile, dei controlli diagnostici molto semplici, avere informazioni sulla potenzialità di colelitiasi non ancora manifeste, controllare l'esito di terapie di solubilizzazione a base di acidi biliari (cheno ed ursodesossicolico). È stato definito a questo scopo un "Indice litogenico" (IL), o indice di saturazione della bile. Un indice litogenico superiore ad uno denuncia una bile soprassatura, mentre un indice inferiore ad uno, una bile normale insatura. Il calcolo dell'IL, operato in un primo tempo per via grafica, è stato successivamente affinato utilizzando la curva di saturazione in coordinate rettan-

golari (6). E' evidente che la possibilità di ottenere delle indicazioni valide, atte a stabilire se un campione biliare di un paziente sia o no litogenico e quindi il paziente stesso sia, almeno potenzialmente, soggetto o meno a calcolosi biliare, dipende essenzialmente da tre fattori:

- 1) un corretto prelievo del campione;
- 2) una corretta applicazione delle metodologie analitiche di dosaggio dei tre principali componenti della bile;
- 3) un corretto procedimento nel calcolo dell'IL.

I punti 2) e 3) sono stati per noi oggetto di ricerca con l'intento di standardizzare i metodi più attuali riportati in letteratura, sia per quel che riguarda le metodologie chimiche, che il procedimento di calcolo dell'IL. Per il dosaggio degli acidi biliari l'indagine si è rivolta in particolare ai moderni metodi enzimatici di analisi, la cui rapida diffusione registrata negli ultimi anni è dovuta sia alle spiccate caratteristiche di selettività e accuratezza, che alla rapidità e semplicità di esecuzione. In particolare l'indagine si è incentrata sulla standardizzazione del metodo che fa uso dell'enzima 3α -idrossisteroide:NAD-ossidoreduttasi (3α -HSD), per il dosaggio del contenuto in acidi biliari totali in fluidi biliari, facendo uso del Kit Sterognost 3α . Per il dosaggio del colesterolo è stata svolta una dettagliata indagine (7) sui due metodi enzimatici attualmente maggiormente diffusi per la determinazione del colesterolo nel siero: il metodo Roeschlau ed il Chod-Pap, con l'intento di valutare la possibilità di un'applicazione diretta di detti metodi al dosaggio del colesterolo totale in fluidi biliari. Il risultato è stato del tutto positivo per il metodo Roeschlau, mentre il Chod-Pap non è esente da rischi di interferenze. Per il dosaggio dei fosfolipidi è stato esaminato il procedimento di Murison et al. (8), che si richiama al metodo di dosaggio del fosforo, come fosfato, dopo preventiva mineralizzazione, mediante l'aggiunta di molibdato e vanadato. In particolare, in base alle osservazioni riportate da Murison et al. (8) su fosforo totale e fosforo lipidico, si è

standardizzato il metodo per il dosaggio del fosforo totale, i cui valori sono stati usati per il calcolo dell'indice litogenico. Di tutti questi metodi sono state effettuate dettagliate prove di riproducibilità, sia su standard che su campioni biliari umani, al fine di valutarne la precisione, e prove di recupero per aggiunte di standard a concentrazioni crescenti a diversi campioni biliari umani. Infine è stata standardizzata una procedura per il calcolo dell'indice litogenico a partire dall'espressione analitica della curva di saturazione in coordinate rettangolari, del tipo: $\% \text{ col} = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots$, evidenziando la possibilità di automatizzare il calcolo mediante l'uso di un elaboratore anche di modeste prestazioni.

Bibliografia.

- 1) D. M. Small, M. Bourges, and D. G. Dervichian: Ternary and quaternary aqueous systems containing bile salt, lecithin and cholesterol. *NATURE (Lond.)*, 211, 816-818, (1966)
- 2) D. M. Small: Physical-chemical studies of cholesterol gallstone formation. *GASTROENTEROLOGY*, 52, 607-610, (1967)
- 3) M. Bourges, D. M. Small, and D. G. Dervichian: Biophysics of lipid association. III. The quaternary systems lecithin-bile salt-cholesterol-water. *BIOCHIM. BIOPHYS. ACTA*, 144, 189-201, (1967)
- 4) G. A. D. Haslewood: The biological importance of bile salts. *FRONTIERS OF BIOLOGY*. A. Neuberger and E. L. Tatum Editors. Vol. 47, (1978)
- 5) M. C. Carey, and D. M. Small: The physical chemistry of cholesterol solubility in bile. *J. CLIN. INVEST.*, 61, (4), 998-1026, (1978)
- 6) P. J. Thomas, and A. F. Hofmann: A simple calculation of the lithogenic index of bile. Expressing biliary lipid composition on rectangular coordinates. *GASTROENTEROLOGY*, 65, (4), 698-700, (1973)
- 7) U. Biader Ceipidor, R. Curini, G. D'Ascenzo, M. Tomassetti, and A. Alessandrini: Dosaggio del colesterolo nella bile: confronto fra metodi enzimatici. *GIORNALE ITALIANO DI CHIMICA CLINICA*. In press.
- 8) J. Murison, D. Festi, P. E. Ross, and I. A. D. Bouchier: The estimation of phospholipids in bile. *CLIN. CHIM. ACTA*, 68, 159-166, (1976)

CARLO MASCIA, WANDA CAPONE, MARIO PORCU,
FRANCA SPANO, SALVATORE DELIGIA

DOSAGGIO DEL FLUORO IN VEGETALI
INFLUENZATI DA INQUINANTI GASSOSI

Nella necessità di dover indagare su fenomeni di degradazione vegetativa di colture arboree non giustificati dalla fitopatologia classica ed avendo osservato che tali fenomeni erano insorti dopo l'entrata in funzione nelle loro vicinanze di impianti industriali, abbiamo condotto un'indagine conoscitiva dei materiali impiegati e dei processi applicati in questi ultimi deducendo che la degradazione osservata era presumibilmente la conseguenza dell'immissione nell'atmosfera di reflui gassosi contenenti anche fluoro e composti di questo elemento.

Un'ampia indagine bibliografica sull'argomento ci indicò che l'effetto più o meno incidente di questo elemento e dei suoi composti non poteva dipendere esclusivamente dalla concentrazione di fluoro presente, anche saltuariamente, nell'atmosfera interessante le zone colpite, ma era strettamente legata alla specie vegetale che ne subiva l'influenza.

Da qui la necessità di dosare il fluoro negli organismi vegetali che rivelavano gli effetti della sua presenza nell'atmosfera e in quelli che nella stessa

zona o nelle sue strette vicinanze apparivano indenni dall'azione tossica di questo elemento.

Si è pertanto messo a punto un metodo di trattamento preparatorio dei campioni da analizzare che permettesse il successivo dosaggio del fluoro in essi contenuto sia con l'impiego di un elettrodo specifico sia con una misura spettrofotometrica adattando quello già esistente ed applicato ufficialmente per il dosaggio nelle acque.

Tale adattamento consiste nell'eseguire la digestione del campione in esame in una fase aggiuntiva, inserita nella sequenza delle operazioni del metodo su citato, con operazioni semplici che rendono estremamente impossibili errori o perdite incidenti nel dosaggio finale.

L'indagine è stata condotta in zone diverse influenzate ciascuna dalle emissioni gassose nell'atmosfera prodotte da attività industriali ben localizzate quali ad es. la produzione di cumene o quelle dell'alluminio.

I campioni necessari sono stati prelevati dalle piante che allignavano nelle zone interessate dagli effluenti gassosi, soprattutto come colture razionali, quali la Vitis vinifera, il Citrus aurantium, la Zea mais.

I dosaggi su questi campioni sono stati affiancati da indagini in parallelo condotte in zone sicure

mente scovre da qualsiasi apporto nell'atmosfera di fluoro o su campioni di piante sottoposte in laboratorio all'influenza controllata di questo elemento.

CARLO MASCIA, WANDA CAPONE, MARIO PORCU, FRANCA SPANO

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica
Università - Cagliari

SALVATORE DELIGIA

Osservatorio per le malattie delle piante per la
Sardegna -

Regione Autonoma della Sardegna.

METODO PER LA DETERMINAZIONE DEI SOLFURI IN ACQUE
FORTEMENTE INQUINATE

G. Giorgio Bombi

Istituto di Chimica Analitica - Università di Padova

La normativa ufficiale italiana (1) (cfr. anche rif. 2) prevede per la determinazione dei solfuri nelle acque l'impiego di un metodo chimico basato sulla loro titolazione con iodio; la possibile interferenza da parte di numerose sostanze riducenti viene evitata facendo svolgere il solfuro come H_2S dal campione acidificato mediante una corrente di gas inerte e raccogliendolo in una soluzione di acetato di zinco.

Questo metodo, oltre ad essere alquanto laborioso, dà invariabilmente luogo ad errori per difetto; l'entità di tali errori può essere anche notevole e soprattutto è poco riproducibile, come risulta dalla nostra esperienza e come era già stato constatato da Johnson et al. (3). Questi Autori hanno proposto di separare i solfuri dal campione come ZnS anziché come H_2S ; nella nostra esperienza la tecnica di filtrazione da loro descritta, oltre ad essere ancora alquanto laboriosa, è risultata di difficile attuazione, sia per le caratteristiche del precipitato di ZnS (che come è ben noto può essere ottenuto in forma sufficientemente cristallina solo precipitandolo da una soluzione acida) sia per la presenza nei nostri campioni di solidi sospesi.

E' stata quindi messa a punto una variante del metodo di Johnson, nella quale la filtrazione viene sostituita da una doppia decantazione. Il campione (200 cm^3)

viene introdotto all'atto del prelievo in una bottiglia di Pyrex da 250 cm³ munita di tappo a vite Sovirel 30, contenente 5 cm³ di soluzione al 22% di acetato di zinco. Prima dell'analisi la sospensione viene riscaldata all'ebollizione e lasciata raffreddare; la maggior parte del liquido viene quindi eliminata mediante cauta aspirazione con un capillare di vetro. Si aggiungono 200 cm³ d'acqua, 0.1 g circa di KI e una quantità idonea di soluzione standard di KIO₃; si introduce quindi circa 1 g di CO₂ solida finemente polverizzata e si avvita parzialmente il tappo. Dopo completa sublimazione della CO₂ si aggiunge rapidamente 1 cm³ di HCl concentrato, si avvita il tappo e si agita vigorosamente in modo da far reagire anche il precipitato aderente alle pareti; lo iodio in eccesso viene quindi titolato con tiosolfato standard.

Il metodo descritto ha dato risultati soddisfacenti nell'analisi dei solfuri contenuti in acque inquinate da scarichi di industrie conciarie, ed è probabilmente di applicabilità generale per la determinazione dei solfuri nelle acque, eccetto che in soluzioni molto diluite.

- (1) I.R.S.A. - Metodi analitici per le acque, vol. II, Roma, 1976
- (2) APHA, AWWA, WPCF - Standard methods, ecc., New York, 1971
- (3) C.R. Johnson, P.H. McClelland & R.L. Boster - Anal. Chem., 36 (1964) 300

ANALISI DELLE ACQUE: "AZOTO ALBUMINOIDEO", UN TEST DI SIGNIFICATO AMBIGUO.

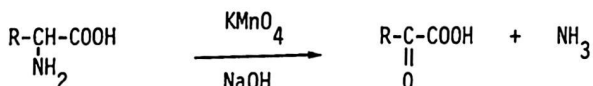
G.A. Sacchetto⁺, G. Marino⁺⁺, Mohamed Abukar Ahmed

Facoltà di Chimica Industriale

Università Nazionale Somala

P.O. Box 1081 - Mogadiscio (Somalia)

La determinazione dell'"Azoto Albuminoideo" nelle acque soggette ad inquinamento organico da sostanze azotate, eseguito secondo il procedimento con permanganato in ambiente basico, è un metodo di analisi ufficialmente adottato in Italia.⁽¹⁾ Questo metodo dovrebbe consentire la valutazione del contenuto di sostanze proteiche e del grado di avanzamento della loro degradazione ad amminoacidi, polipeptidi e peptoni⁽²⁾. Infatti il trattamento con permanganato in ambiente fortemente basico per NaOH all'ebollizione provocherebbe la messa in libertà di una molecola di ammoniaca per ciascun gruppo amminico insostituito in α al gruppo carbossilico degli amminoacidi, trasformando questi ultimi nei corrispondenti acidi α -chetocarbossilici:



L'ammoniaca prodotta viene determinata quantitativamente secondo i procedimenti del metodo ufficiale per l'"Azoto Ammoniacale"⁽¹⁾.

Affinchè questo test possa dare una corretta valutazione del carico inquinante proteico e del suo grado di decomposizione sarebbe ovviamente necessario che gli eventuali gruppi azotati (amminico, amidico, guanidinico, ecc.), presenti nelle catene laterali di alcuni amminoacidi proteici, non dessero luogo a produzione apprezzabile di ammoniaca nelle particolari condizioni di reazione con il permanganato.

Nel presente lavoro, avente carattere preliminare, il metodo in oggetto è stato applicato a campioni sintetici di soluzioni di vari amminoacidi, contenenti e non contenenti azoto in catena laterale. Tutti gli amminoacidi usati sono presenti nelle proteine naturali, tranne l'ornitina, il cui omologo superiore, la lisina, è presente nelle proteine.

Indirizzi permanenti: ⁺ Istituto di Chimica Analitica, Via Marzolo 1, Padova. ⁺⁺ Istituto di Chimica Organica e Biologica, Via Mezzocannone 16, Napoli.

I risultati ottenuti operando su campioni contenenti da 2 a 14 mg N α -amminico/litro sono riportati nella Tabella. Per la determinazione dell'ammoniaca sviluppata è stato seguito il metodo titrimetrico (1).

Amminoacido	Gruppo azotato in catena later.	Numero di N/molecola		
		α -amminico totale trov.		
Glicina	nessuno	1	1	1.0
"	"	1	1	1.1
"	"	1	1	0.8
Ornitina	amminico	1	2	1.9
"	"	1	2	2.0
Arginina	guanidinico	1	4	3.0
"	"	1	4	3.8 ^a
"	"	1	4	3.5 ^a
Glutammina	amidico	1	2	2.0

^a Valore ottenuto dopo trattamento prolungato per tre giorni.

Dai risultati ottenuti si deduce che, pur tenendo conto degli inevitabili errori del metodo (cfr. per esempio le tre prove sulla glicina), in quasi tutti i casi si verifica lo sviluppo di una molecola di NH_3 per ciascun N presente nella molecola degli amminoacidi studiati. Nel caso dell'arginina il quarto N viene espulso come NH_3 solo dopo un trattamento alquanto più lungo.

Dato che nella composizione naturale delle proteine entrano in percentuali variabili, ma certamente non trascurabili anche gli amminoacidi contenenti azoto in catena laterale, questo test analitico, applicato ad acque sospette di inquinamento, tende a sopravvalutare il contenuto di proteine e dei loro prodotti di degradazione, dando una misura inesatta del grado di inquinamento da proteine e del grado di avanzamento della loro decomposizione.

Questo test non è peraltro contemplato nelle più recenti edizioni di alcuni manuali sui metodi analitici per le acque (cfr., per esempio, i rif. 3 e 4).

Bibliografia

1. "Metodi Analitici per le Acque", Istituto di Ricerca sulle Acque, C.N.R. Roma, 1976, Vol. I.
2. E. Rovere Massarani, "La Chimica delle Acque", Ed. F. Angeli, Milano, 1975, p. 62.
3. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", APHA, AWWA, WPCF, 14° ed., New York, 1875.
4. J. Rodier, "L'Analyse de l'Eau", Ed. Dunod, Paris, 1975, Vol.I.

TIPICIZZAZIONE DI ALCUNI VINI VENETI D.O.C. MEDIANTE
PARAMETRI CHIMICO-ANALITICI. APPLICAZIONE DELL'ANALISI
DISCRIMINANTE.

G.Camaiani[^], A.Toniolo[^], I.Moret^{^+}, G.Scarponi⁺ e S.
Zanin⁺.

[^] Istituto Tecnico Agrario con ordinamento speciale per
la Viticoltura e l'Enologia, Conegliano.

⁺ Facoltà di Chimica Industriale dell'Università di Ve-
nezia.

viene esaminata la possibilità di discrimina-
zione tra i vini veneti D.O.C. Soave Classico (S), Pro-
secco di Conegliano e Valdobbiadene (P) e Verduzzo del
Piave (V), sulla base delle determinazioni analitiche
di sodio, potassio, calcio, magnesio, cloro, pH, acidi-
tà totale, fosforo, ceneri e alcalinità delle ceneri.

Per un adeguato confronto viene utilizzato
il metodo statistico dell'analisi discriminante (1-5),
basato sull'uso della funzione discriminante, L,

$$L = aX + bY + cZ + \dots$$

dove X, Y, Z sono parametri analitici e a, b, c sono
coefficienti calcolati in modo da rendere minimo l'erro-
re di classificazione. La distinzione tra due tipi di
vino, A e B, è ottenuta dal valore di soglia discrimi-
nante, L₀,

$$L_0 = \frac{s_A \bar{L}_B + s_B \bar{L}_A}{s_A + s_B}$$

dove \bar{L} e s sono rispettivamente la media e la deviazio-
ne standard dei valori di L ottenuti per i due vini.

Nella Tabella vengono riportati i risultati dell'analisi discriminante per i confronti fra Soave e Prosecco, Soave e Verduzzo, Prosecco e Verduzzo. I risultati ottenuti combinando i valori relativi ai parametri pH, ceneri ed alcalinità delle ceneri, mostrano una ottima possibilità discriminante fra Soave e Prosecco e fra Soave e Verduzzo, con una probabilità di errore di classificazione rispettivamente di 1.4 e 3.7 %. Per il confronto fra Prosecco e Verduzzo i parametri più significativi risultano essere sodio, potassio e cloro; in questo caso tuttavia la probabilità di errore è pari al 16%. Per ridurre l'errore al 5% è stato determinato, per i valori della funzione discriminante, un intervallo di incertezza di classificazione, $L_{op} + L_{ov}$, intorno al valore di soglia; ciò porta tuttavia all'esclusione di un numero notevole di campioni, per cui la discriminazione fra i due vini non può essere considerata soddisfacente.

BIBLIOGRAFIA

- (1) L.LISON e G.A.MACCACARO, "Statistica applicata alla biologia sperimentale", Ed. Ambrosiana, Milano, 1961.
- (2) G.BARBENSI, "Metodologia statistica applicata alle scienze biologiche", Ed. Valsalva, Firenze, 1962.
- (3) E.WEBER, "Grundriss der biologischen statistik", Verlag, Berlino, 1972.
- (4) C.STELLA, M.P.SABATELLI e A.VEDANA, Vini d'Italia, 106 (1977) 31.
- (5) M.CASTINO, Atti Accad. Ital. Vite e Vino, 28 (1975) 109.

TABELLA. Risultati dell'analisi discriminante e dell'errore di classificazione nel confronto fra Soave Classico (S), Prosecco di Conegliano e Valdobbiadene (P) e Verduzzo del Piave (V).

Grandezze	C o n f r o n t o		
	Calcolate Soave-Prosecco (a)	Soave-Verduzzo (b)	Prosecco-Verduzzo (c)
a	1.00	1.00	0.61
b	-0.217	0.360	0.034
c	0.0562	-0.0113	1.0
\bar{L}_S	3.71	3.40	-
\bar{L}_P	4.35	-	47.5
\bar{L}_V	-	4.07	82
s_S	0.123	0.117	-
s_P	0.136	-	10
s_V	-	0.226	24
L_o	4.01	3.63	58
E (d)	1.4	3.7	16
L_{oP}	-	-	39.5
L_{oV}	-	-	65
E (d)	-	-	5.0

-
- (a) Il significato dei simboli è riportato nel testo.
 (b) Confronto basato sulle misure di pH (X), ceneri (Y) e alcalinità delle ceneri (Z).
 (c) Confronto basato sulle misure di sodio (X), potassio (Y) e cloro (Z).
 (d) Errore percentuale.

DETERMINAZIONE DI ORMONI CON ELETTRODI SELETTIVI. APPLICAZIONE ALLA GONADOTROPINA CORIONICA

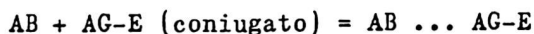
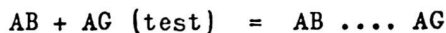
Marco MASCINI, Fabio D. ZOLESI, Giuseppe PALLESCI e Alessandro PALA

Istituto Chimica Analitica
Università di Roma - ROMA

II Clinica Ostetrica e Ginecologica
Università di Roma - ROMA

Il principio della determinazione di ormoni proposto con questa ricerca e di cui questa relazione rappresenta un esempio per la determinazione di Gonodotropina Corionica è il seguente:

L'ormone presente in un liquido biologico (sangue, urina, ecc.) in competizione con lo stesso ormone coniugato con un enzima reagiscono con l'anticorpo immobilizzato in una colonna secondo lo schema:

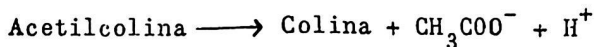


dove AB è l'anticorpo immobilizzato, AG è l'ormone, AG-E un coniugato tra l'ormone e l'enzima che mantiene sia le proprietà immunologiche sia le proprietà enzimatiche, ... rappresenta il legame antigene-anticorpo.

La quantità di ormone nel campione è quindi determinata dall'attività enzimatica residua a reazione avvenuta, attraverso l'impiego di elettrodi selettivi per ioni.

L'ormone scelto per questa ricerca è la Gonadotropina Corionica presente nel siero e urina delle donne fin dall'inizio della gravidanza e nei soggetti affetti da alcune neoplasie.

L'enzima coniugato all'ormone è stato l'Acetilcolinaesterasi che catalizza la reazione



Un elettrodo tubulare ad antimONIO sensibile al pH sviluppato in modo specifico per questa ricerca, è il sensore potenziometrico.

La ricerca è sviluppata nelle seguenti fasi:

- 1) Determinazione dell'enzima Acetilcolinesterasi in un sistema a flusso con un elettrodo tubulare sensibile al pH con acetilcolina quale substrato e studio delle condizioni ottimali della reazione enzimatica.(1)

Fig. 1

- 2) Preparazione di un coniugato AChE-HCG (Acetilcolinaesterasi, Gonadotropina corionica umana) per reazione con glutaraldeide purificata con carbone attivo. (2)

- 3) Separazione del coniugato da altre proteine. Questo poichè la reazione con glutaraldeide è aspecifica. I prodotti sono stati separati con colonna cromatografica Sephadex G-150.

Delle frazioni raccolte è stato fatto un profilo di attività enzimatica con il metodo potenziome-

trico ed un profilo di attività ormonica con la tecnica Radio Immuno Assay.

Figura 2

La Frazione dove le due attività sono sovrapposte è stata ulteriormente purificata con cromatografia a scambio ionico per allontanare eventuali impurezze dovute a isoenzimi o ad altre proteine di diversa natura con peso molecolare molto vicino a quello del coniugato E-H.

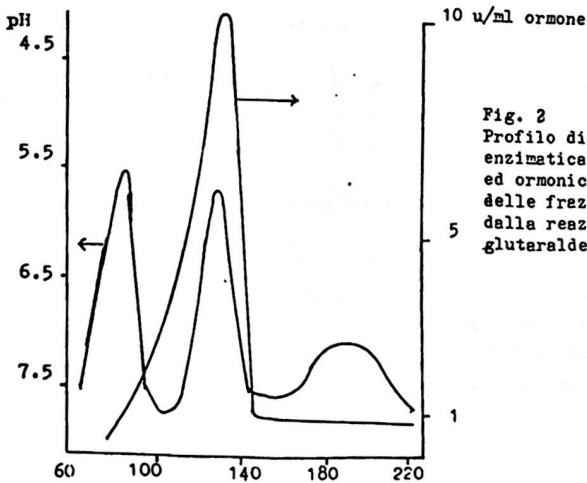
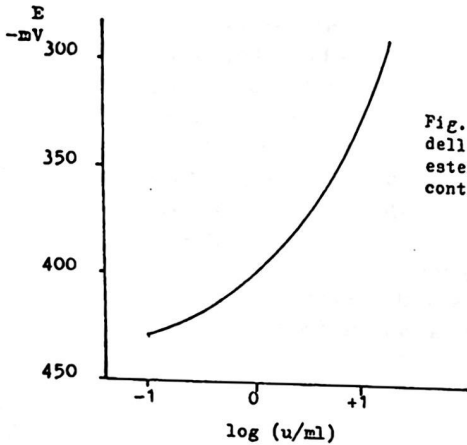
- 4) Determinazione dell'attività enzimatica del coniugato con il sistema a flusso con rivelazione potenziometrica.
- 5) Immobilizzazione dell'anticipo dell'ormone su una fase Sefarosio-Proteina A. Infatti la Proteina A legata covalentemente al Sefarosio ha la proprietà di immobilizzare in opportune condizioni gli anticorpi legandosi alla loro frazione non attiva e di lasciare libera la parte immunologicamente attiva.

La fase solida Sefarosio Proteina A è stata allora caricata con un anticorpo contro la subunità B della HCG perchè specifica di questo ormone.

- 6) Reazione immunologica in competizione tra l'ormone presente in un liquido biologico e l'ormone accoppiato con l'enzima (coniugato). Conseguente determinazione enzimatica della attività residua dell'enzima con il sistema a flusso e determinazione potenziometrica.

Bibliografia:

- 1) G. Guilbault, A. Iwase
Anal. Chim. Acta 85 (1976) 295
- 2) M. V. d. Waart, A. H. W. M. Schuur
Z. Anal. Chem. Band 279, Heft 2 (1976) 142



Forza ionica di soluzioni naturali da misure di conducibilità e osmolarità.

Mario Polemio^a, Sergio Paoletti^b, Sabino Bufo^a.

^a Istituto di Chimica Agraria, Università di Bari, Via Amendola, 165/A.

^b Istituto di Chimica, Università di Trieste, Piazzale Europa, 1

Posta in evidenza l'utilità di affrontare lo studio dei sistemi naturali quali acque di irrigazione e fasi liquide del terreno in termini chimico-fisici, in una precedente comunicazione (Polemio e coll., 1978) al XIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana veniva sostanzialmente confermata la relazione fra forza ionica e conducibilità elettrica proposta da Ponnamperuma (1966) prima e Griffin e Jurinak (1973) successivamente. Scopo di que sto studio è di rendere noti gli ulteriori sviluppi dell'indagine sui metodi di calcolo della forza ionica.

Nel precedente esame si è dimostrata l'esistenza di una cor relazione altamente significativa fra forza ionica (I) e conducibi lità elettrica specifica (K) del tipo:

$$I = a + b \times K \quad (1),$$

ma si è anche preso atto che nelle differenti elaborazioni i coef ficienti a e b assumono valori diversi. È stato altresì dimostra to che tali differenze non possono essere giustificate dalla cor rezione per la formazione di coppie ioniche, né dal metodo di cal colo, né dalla scelta delle costanti di accoppiamento.

Nel presente lavoro si indaga se i coefficienti della (1) o del le altre relazioni proposte, siano dipendenti dalla composizione delle soluzioni esaminate.

Da una preliminare analisi teorica del problema consegue che l'introduzione nella relazione tra forza ionica e conducibilità elettrica specifica, di un parametro I/C_T (C_T è la somma delle concentrazioni di tutte le particelle solute, cariche e non car i che, cioè la cosiddetta "osmolarità" od "osmolalità") normalizza i valor e dei coefficienti.

L'elaborazione dei dati sperimentali conferma l'analisi teor ica.

Il parametro di composizione I/C_T appare utile ai nostri fini perché direttamente correlato al tipo di elettrolita o di miscuglio presenti in soluzione, ma indipendente dalla loro concentrazione. (Vedi tabella).

Attraverso l'analisi statistica di più relazioni possibili viene proposta un'equazione del tipo:

$$I = a_1 + (b_1 + b_2 \frac{I}{C_T}) \times K \quad (2)$$

che pur conservando le caratteristiche di semplicità della (1), riduce di molto lo spreading dei punti.

La relazione (2) nella seguente forma riarrangiata ed esplicita

$$I = \frac{0.025 \times C_T + 0.083 \times K \times C_T}{C_T + 0.121} \quad (3)$$

consente di calcolare rapidamente e con migliore approssimazione nella forza ionica di soluzioni naturali con semplici misure di conducibilità e di osmolarità.

Electrolyte Type	I(M)	C_T (M)	I/C_T
1:1	1.	2.	0.5
1:2	3.	3.	1.0
1:3	6.	4.	1.5
2:2	4.	2.	2.0
2:3	15.	5.	3.0

BIBLIOGRAFIA

- Griffin R.A. , Jurinak J. J. (1973) - Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic system and soil extracts. *Soil Sci.* 116: 26-30.
- Polemio M. , Paoletti S. , Bufo S. - Atti del XIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana. Merano, 18-23 giugno 1978.
- Ponnamperuma P.N. , Tianco E.M. , Loy T.A. (1966) - Ionic strength of the solution of flooded soils and other natural aqueous solution from specific conductance. *Soil Sci.* 102: 408-413.



INFORMAZIONI GENERALI

Il 2° Convegno Nazionale di Chimica Analitica si terrà a Padova presso l'Istituto di Chimica Analitica (Seminario Chimico) in Via Marzolo, 1 da martedì 2 Ottobre a venerdì 5 Ottobre 1979, (zona A della mappa allegata).

- L'inaugurazione del Convegno avrà luogo alle ore 9.30 di martedì 2 Ottobre presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Via Marzolo, 5, (zona C della mappa).

_____ La Segreteria funzionerà nei giorni del Convegno presso l'Istituto di Chimica Analitica - Via Marzolo, 1 (zona A): aperta nel pomeriggio di lunedì 1 Ottobre 1979 dalle ore 15 alle ore 20 per la registrazione dei partecipanti.

_____ Conferenze plenarie

Le conferenze plenarie avranno la durata di 45'.

_____ Comunicazioni

Le comunicazioni avranno la durata di 15', seguiranno 5' per la discussione.

Sono a disposizione un proiettore per diapositive (tipo standard 5x5 cm.) ed una lavagna luminosa.

_____ Posters

Sono stati predisposti pannelli in legno delle seguenti dimensioni: larghezza metri 1,50; altezza metri 1. Il poster può essere prolungato nel senso verticale fino a metri 1,80.

_____ Mense universitarie

I partecipanti al Convegno potranno accedere alle mense universitarie acquistando, durante il Convegno stesso, presso la Segreteria, i buoni pasto a L. 2.500 l'uno.

IL PROGRAMMA DETTAGLIATO SARA' SPEDITO AGLI ISCRITTI
AL CONVEGNO ENTRO LA PRIMA DECADE DI SETTEMBRE.

Calendario di massima dei lavori

Lunedì 1/10/79

h.15 - 20.

I partecipanti potranno registrarsi presso la Segreteria del Convegno e ritirare la cartella e la ricevuta della quota di iscrizione
-(Via Marzolo,1).

Martedì 2/10/79

h.9.30

Inaugurazione del Convegno
(Via Marzolo,5)

h.10.30

Conferenza plenaria

h.11.30 - 12.30

h.15 - 19

Seguiranno alternativamente le comunicazioni scientifiche e l'esposizione dei posters.

Mercoledì 3/10/79

h.9

Conferenza plenaria

h.10 - 12.30

Seguiranno alternativamente le comunicazioni scientifiche e l'esposizione dei posters.

h.15

Assemblea della Divisione.

Giovedì 4/10/79

h.9

Conferenza plenaria

h.10 - 12.30

Seguiranno alternativamente

h.15 - 19

le comunicazioni scientifiche e l'esposizione dei posters.

h.21

Assemblea della Divisione con votazioni per il rinnovo delle cariche sociali del Consiglio direttivo.

Venerdì 5/10/79

h.9 - 12.30

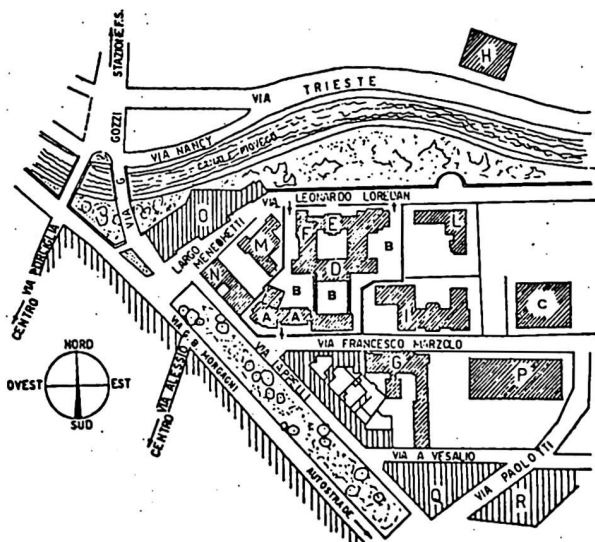
h.15 - 18

Comunicazioni scientifiche

e, alternativamente, esposizione
dei posters.

h.18

Chiusura del Convegno.



LEGENDA

- A Ist. Chimica Analitica
Seminario Chimico
- B Parcheggio
- C Ist. Chimica Farmaceutica
- D Ist. Chimica Organica
- E Ist. Chimica Inorganica
- F Ist. Chimica Fisica
- G Mensa O.U. Fusinate
- H Mensa O.U. Piovego
- I Ist. Biochimica
- L Ist. Biologia
- M Ist. Farmacologia
- N Ist. Antropologia
- O Ist. P. Selvatico
- P Ist. Fisica
- Q Casa di Risparmio PD
e RO Agenzia n° 7
- R Ist. Matematici
- † Ingressi Ist. Chimici
(Passi carrai)