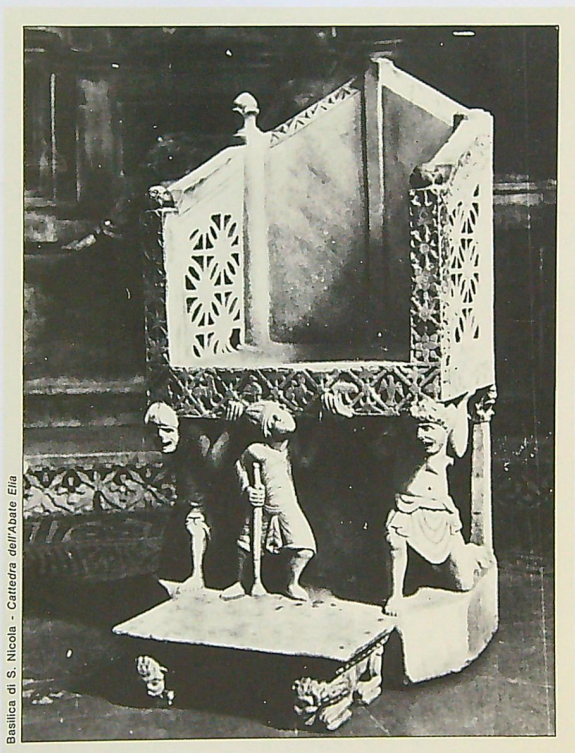


DIVISIONE DI CHIMICA ANALITICA

VI CONGRESSO NAZIONALE

Bari 24-27 Settembre 1985



Basilica di S. Nicola - Cattedra dell'Abate, Elia

ATTI

DIVISIONE DI CHIMICA ANALITICA
VI CONGRESSO NAZIONALE

Bari 24-27 Settembre 1985

ATTI

SCI-DCA

Comitato Scientifico:

GIORGIO OSTACOLI *Presidente*
Università di Torino

GIUSEPPE D'ASCENZO
Università di Camerino

ELIO DESIMONI
Università di Bari

ROBERTO FRACHE
Università di Genova

FRANCO MAGNO
Università di Padova

ROBERTO MARASSI
Università di Camerino

GIAN ANTONIO MAZZOCCHIN
Università di Venezia

MARIA PESAVENTO
Università di Pavia

SILVIO SAMMARTANO
Università di Messina

Comitato Organizzatore:

PIER GIORGIO ZAMBONIN *Presidente*
Università di Bari

CORRADO BIGHI
Università di Ferrara

CORRADO BORDONALI
ENEA - Casaccia

ELIO DESIMONI
Università di Bari

FRANCESCO PALMISANO *Tesoriere*
Università di Bari

LUIGIA SABBATINI
Università di Bari

GIANCARLO TORSI
Università di Bari

ANGELA TRAINI
Università di Bari

Il VI Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica della Società Chimica Italiana si svolge sotto il patronato dell'Università degli Studi di Bari.

Il Comitato Organizzatore è particolarmente grato al Dipartimento di Chimica, alla Facoltà di Ingegneria e all'Opera Universitaria per la collaborazione all'organizzazione locale del Congresso.

Si ringraziano per contributi finanziari:

L'UNIVERSITÀ DI BARI
IL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
LA REGIONE PUGLIA
L'ENEA
LA NUOVA ITALSIDER S.p.A.
LA CASSA DI RISPARMIO DI PUGLIA
IL COMUNE DI CASTELLANA
IL COMUNE DI ALBEROBELLO

Partecipano con l'esposizione della loro produzione:

A. DE MORI DIVISIONE STRUMENTI
BECKMAN ANALYTICAL S.p.A.
CARLO ERBA STRUMENTAZIONE S.p.A.
E. G. & G. INSTRUMENTS s.r.l.
FARMITALIA CARLO ERBA
HEWLETT PACKARD ITALIANA S.p.A.
INSTRUMENTATION LABORATORY S.p.A.
LEYBOLD HERAEUS GmbH
PERKIN ELMER ITALIANA S.p.A.
W. PABISCH S.p.A.

RELAZIONI PLENARIE

BIOTECNOLOGIE E DETERMINAZIONE ANALITICHE

E. Cernia

Dipartimento di Chimica, Università "la Sapienza" - Roma

E' ormai opinione consolidata che la nuova "ondata tecnologica emergente" che caratterizzerà lo scenario socio-economico dei paesi industrializzati e non, in questi ultimi decenni del secolo, avrà come fattori portanti gli sviluppi che matureranno nell'ambito dell'informatica e delle nuove biotecnologie. Per quanto riguarda queste ultime, fattori di stimolo sono stati chiaramente individuati, oltre che nella inderogabile necessità di creare fonti alternative di materie prime sia nel settore alimentare che in quello industriale con distribuzione geografica più equilibrata, anche nella necessità di sviluppare un nuovo modo di produrre beni e servizi con maggiore rispetto dell'ambiente e con minori sprechi energetici. Accanto alla rivisitazione critica di procedimenti biologici consolidati già da tempi immemorabili attraverso nuove ed avanzate metodologie di produzione, sofisticatissime tecniche quali quella del DNA ricombinate, della fusione cellulare, ecc., aprono oggi attraverso la manipolazione genica degli organismi viventi, orizzonti che appaiono illimitati alla capacità di modificare e trasformare. Molti sono i settori interessati ad una tale "rivoluzione" per la quale è necessario elaborare accurate strategie che, coniugando opportunamente gli avanzamenti scientifici con quelli tecnologici esplicitino ed affrontino problematiche reali nel breve, medio e lungo termine.

In tale ambito di particolare interesse appare il rapporto che già si è stabilito ma ancor più quello che si stabilirà tra le biotecnologie e le metodologie analitiche in generale.

L'impiego di prodotti biologici nel settore analitico è in effetti relativamente recente.

L'impiego di enzimi per scopi analitici è iniziato intorno agli anni '50. Nel periodo successivo questo impiego ha avuto un ritmo sempre più crescente. Nel 1970 erano già presenti sul mercato più di 150 enzimi. Attualmente ne sono disponibili circa 350, di cui oltre 50 anche in forma immobilizzata ed esistono metodiche ed apparecchiature per la determinazione di oltre 300 composti organici ed inorganici. Le metodiche enzimatiche, sviluppate inizialmente per le analisi cliniche, estendono attualmente il loro raggio di azione a vari settori quali quello agricolo, alimentare, ecologico ecc.

Le metodologie enzimatiche sono nate nei laboratori di ricerca clinici, biologici, biochimici dove hanno trovato una importante valorizzazione ma anche alcune limitazioni.

In particolare sono state evidenziate quelle peculiari proprietà degli enzimi, quali la specificità e la capacità di operare in condizioni blande di pH e temperatura, che permettono di utilizzarli per determinare prodotti presenti in miscele complesse senza la necessità di trattamenti per l'estrazione e la purificazione. D'altra

parte la limitazione dei metodi di rivelazione utilizzati, che erano quasi esclusivamente colorimetrici e la tendenza a risolvere ogni problema ricorrendo agli enzimi induceva frequentemente a proporre procedure in realta' complesse quali l'impiego in successione di piu' enzimi.

Una importante svolta si e' avuta quando alle tecnologie enzimatiche, potenziate dalle nuove metodiche per l'immobilizzazione degli enzimi, si sono affiancate altre tecnologie analitiche quali quelle dei sensori elettrochimici come l'elettrodo di Clark selettivo per l'ossigeno o quelle calorimetriche.

Al vecchio metodo, basato sulla ricerca dell'enzima o della miscela di enzimi ottimali, si e' sostituito un nuovo approccio che mira ad utilizzare tecnologie diverse combinate in modo tale da esercitare una azione sinergica l'una con l'altra.

Ne sono risultati i sensori elettrochimici o calorimetrici ad enzima e metodiche analitiche piu' semplici, rapide ed affidabili.

Le biotecnologie hanno contribuito al raggiungimento di questi risultati e continuano a vivacizzare il settore analitico anche grazie alle nuove tecnologie del DNA ricombinante per la produzione di enzimi e alle tecnologie per la produzione di anticorpi monoclonali. D'altra parte si deve rilevare che le biotecnologie hanno avuto, a loro volta, sostanziali contributi dal settore analitico e che alcune sofisticate tecnologie analitiche trovano i clienti migliori nei processi biotecnologici in particolare per l'elevato grado di purezza richiesto da molti prodotti quali antibiotici, vitamine, ormoni ecc. Non e' nemmeno infrequente il caso di metodiche analitiche, quali ad esempio l'HPLC, per le quali si richiede l'estensione a livello preparativo.

Ma e' in particolare per il prossimo futuro che le biotecnologie richiedono alla chimica analitica un contributo determinante.

Le attuali conoscenze sulla fisiologia microbica e sulla biologia molecolare unite ai recenti sviluppi della modellistica del processo fermentativo ed alla disponibilita' di apparecchiature per il controllo computerizzato del processo lasciano intravedere i vantaggi che possono derivare dalla conoscenza, istante per istante, dello stato in cui si trova il processo mediante misure dei bioparametri. In fase di ricerca la valutazione dei bioparametri permetterebbe di studiare il processo fermentativo nella sua complessita' e di formulare un modello matematico che lo descriva.

In produzione essa permetterebbe di mantenere il processo nelle condizioni ottimali definite dal modello che lo descriva ottimizzandone le rese.

I bioparametri che definiscono le condizioni fisiche del processo (temperatura, pressione, viscosita', densita' ecc.) sono gia' determinabili in tempi reali.

Tuttavia i bioparametri che definiscono le condizioni biochimiche (nutrienti, metaboliti, attivita' enzimatiche ecc.) sono raramente misurabili direttamente ed in tempi reali. In genere sono determinabili con procedure lunghe e spesso si possono ricavare solo indirettamente elaborando i valori di altri parametri.

E' questo il collo di bottiglia che impedisce ai processi

fermentativi di svilupparsi come potrebbero sulla base delle attuali conoscenze e che pone due importanti obiettivi alla chimica analitica: a) miglioramento dell'affidabilità dei metodi attuali; b) ampliamento dello spettro dei bioparametri determinabili mediante lo sviluppo di sensori capaci di dare risposte in tempi reali.

PROGRESS IN FLUORESCENCE AND CHEMILUMINESCENCE ANALYSIS

J.N. Miller

Department of Chemistry, Loughborough University, Leicestershire, U.K.

Photoluminescence and chemiluminescence analysis methods have become widely accepted in recent years, particularly in biochemical and environmental studies. In these fields the two advantages of sensitivity and instrumental flexibility are especially important, and luminescence techniques often provide analytical results that are not attainable by other means. The sensitivity of fluorimetry arises from the method's ability to detect a small fluorescence signal against a dark background. The flexibility of the technique derives from the ease with which suspensions, solid surfaces, flowing solutions etc, as well as dilute solutions, are studied.

Fluorescence methods are continually becoming more sensitive. More intense fluorescence signals can be obtained by using intense light sources, and by increasing the light collection efficiency of spectrometers. Improvements in these areas, along with a general increase in the performance of optical and electronic components, have allowed the production of spectrometers in which 10^{-12} - 10^{-14} M concentrations of strong fluorophores can be determined in pure solution. In practice, however, limits of detection in real sample matrices such as blood plasma or oil samples are much worse than this - often about 10^{-9} M. This is because of the large scattered light and fluorescence background signals that occur. Background fluorescence effects arise from the large bandwidths of many fluorescence spectra, which cause substantial spectral overlaps, and naturally affect selectivity as well as limits of detection.

The most popular way to overcome these problems is by the combination of fluorimetry with a separation technique. HPLC-Fluorimetry and TLC-Fluorimetry are the best known examples of such hybrid methods, and there has been a recent revival of interest in GLC-Fluorimetry. In many instances, however, such separation approaches are inconvenient or impossible, and much attention has been given recently to purely spectroscopic methods of increasing selectivity. Derivative and synchronous spectroscopy, either alone or in combination, produce spectra with narrow bandwidths. They have been much used in studies of environmental hydrocarbon samples, but are also applicable to solutes with broad and featureless spectra. Contour ("total luminescence", "excitation-emission matrix") spectra have been produced with the advent of computer interfaced spectrometers. They have a huge information content, but in routine analytical work are probably best used to predict the best conditions for simpler approaches. Thus, a synchronous spectrum is a 45° section through the contour plot, and sections at other angles ("variable angle scanning")

may also be useful.

A more sophisticated approach to the reduction of fluorescence background signals involves the use of a pulsed light source and time resolution methods. Simpler instruments incorporate xenon flashtubes with pulse widths of a few microseconds. This allows the time resolution principle to be applied to lanthanide ion luminescence - this is the method used in a recently introduced fluorescence immunoassay system - or to room temperature phosphorescence (RTP) signals. RTP method have retained their interest through the introduction of sensitised phosphorimetry, and with the finding that ordered media such as detergent micelles and cyclodextrins can protect solute molecules from the worst effects of oxygen quenching. RTP quantum yields remain low, however, and the potential of this method for ultra-trace analysis is doubtful. The use of nanosecond pulsed light sources for analytical purposes has been encouraged by the development of a phase fluorometer which is capable of multicomponent analysis, but the instrumentation remains expensive and low limits of detection may not be obtainable.

Many fluorescence background problems, for example those encountered in labelling techniques such as immunoassays and enzyme assays, would be minimised by the use of new fluorescent and fluorogenic reagents with higher excitation and emission wavelengths than those currently available. A few such labels have been described. The development of good light sources and detectors for the near-ir region may encourage further studies in this direction.

Chemiluminescence (CL) and bioluminescence (BL) methods have the potential for even greater sensitivity than fluorimetry, because of improvements in the rate of excitation of the sample and in light collection efficiency. There is intense interest in the development of chemiluminescence immunoassays, and commercial systems are now beginning to appear. The principal problem in such assay is not sample background, though this is not negligible, but quenching of the CL signal by proteins and other molecules. Another area of great potential is the diagnostic application of natural BL signals, such as those observed during the digestion of bacterial cells by macrophages. The use of BL systems in the detection of ATP in living cells is also popular, but other BL assays are limited by the cost and instability of the luminescence producing enzymes.

A particularly attractive form of CL emission is that produced by oxalate systems that are oxidised to produce oxetanes. These systems provide the advantages of CL spectrometry (with the addition of high CL quantum yields), along with the ease of use of conventional fluorescence labels. Very sensitive detection of fluorophores in TLC, HPLC and immunoassay systems have been achieved in this way, and the technical problems of using the oxalate esters are rapidly being overcome.

In both photoluminescence and CL/BL applications, there is now much interest in the use of portable sensors, frequently based on fibre optic principles. These are designed for the rapid and low cost analysis of (usually) single analytes by unskilled personnel, and may indeed be disposable devices. Many of them incorporate the use of fluorescent reagents on a solid surface, an arrangement that may have photochemical as well as technical benefits.

USO DEL DIAL - Differential Absorption LIDAR - PER L'OTTENIMENTO DI MAPPE DELLA CONCENTRAZIONE DI SOSTANZE GASSOSE IN ZONE ESTESE DELL'ATMOSFERA.

CORRADO BORDONALI

ENEA - V.le Regina Margherita, 125 -00198 ROMA

INTRODUZIONE: LIDAR e DIAL sono due tecniche recenti, mediante le quali - in conseguenza delle specifiche caratteristiche delle sorgenti laser impiegate - e' oggi possibile effettuare il monitoraggio a distanza, con una precisione accettabile, in tempo reale e con una risoluzione spaziale molto elevata, il che permette di evidenziare le mappe (in aree molto vaste) della concentrazione di sostanze gassose presenti nell'atmosfera. Per interrogare l'atmosfera le suddette tecniche usano impulsi laser: le informazioni relative alla risposta sono contenute e vengono estratte dalle caratteristiche del segnale che - durante il tempo di spostamento dell'impulso laser - viene ottenuto in funzione della aliquota di impulso laser che, retrodiffuso dall'atmosfera, viene captato dal detector situato in prossimita' della sorgente laser emittente. MIE, Rayleigh e Raman scattering, unitamente alla fluorescenza, sono i processi radiativi ed i mezzi primari che - stimolati dall'impulso laser - si usano nel LIDAR per interrogare l'atmosfera; l'assorbimento atomico o molecolare, il MIE e Rayleigh scattering sono i processi impiegati nel DIAL.

PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO: LIDAR e DIAL in versione monostatica (emittente e ricevitore in un unico posto) hanno la configurazione illustrata nella fig.1.

Un impulso laser - a singola (LIDAR) o a doppia frequenza (DIAL) - e' emesso coassialmente al telescopio di raccolta della radiazione retrodiffusa; nel LIDAR la potenza della radiazione captata dal ricevitore in funzione della distanza R della zona osservata e' data da:

$$P_r(R) = P_0 e^{-2 \int_0^R \alpha(R) dr} \frac{CT}{2} \beta(R) \frac{A}{R^2} Q(R) \quad \text{dove}$$

$P_r(R)$ = potenza ricevuta al tempo $t(W)$; P_0 = potenza laser emessa al tempo $t_0(W)$; τ = lunghezza dell'impulso laser (s); $CT/2$ = lunghezza effettiva dell'impulso (m); $\beta(R)$ = coefficiente di backscattering dell'atmosfera (m^{-1}, sr^{-1}); A = superficie del telescopio (m^2); $Q(R)$ = efficienza ottica; R = distanza dalla quale si riceve la radiazione retrodiffusa (m); $\alpha(R)$ = coefficiente di estinzione dell'atmosfera (m^{-1}).

Le informazioni relative alle proprieta' dell'atmosfera sono contenute nei termini $B(R)$ ed (R) : in particolare l'informazione relativa alla concentrazione delle specie da determinare e' contenuta nel termine (R) che raccoglie i contributi sia dei processi di scattering (MIE, Rayleigh, Raman) che di assorbimento, specificamente collegati alla concentrazione $N(R)$ delle specie da determinare [α (assorbimento = $N(R) \cdot \sigma(\lambda)$].

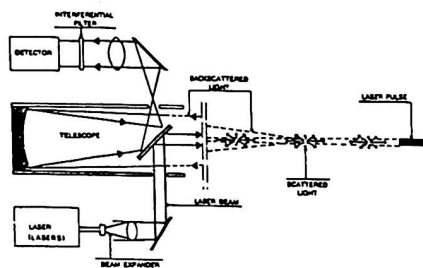


Fig. 1 LIDAR e DIAL: Tipica configurazione.

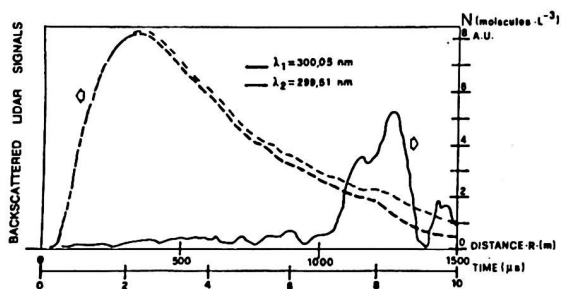
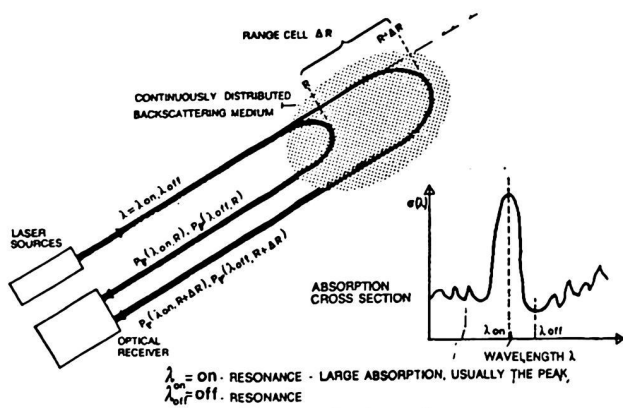
Fig. 2: DIAL, determinazione della SO₂: segnali retrodiffusi e concentrazione della SO₂.

Fig. 3: DIAL: Schema funzionamento.

I due segnali retrodiffusi, relativi ai due impulsi laser contemporanei utilizzati nel DIAL, in una specifica applicazione alla determinazione della SO₂ - relativi rispettivamente alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento della SO₂ ($\lambda_{on} = 300.05\text{nm}$) e ad una lunghezza d'onda adiacente, ma fuori del picco di assorbimento della SO₂ ($\lambda_{off} = 299.51\text{nm}$) - sono illustrati nella fig. 2, unitamente alla concentrazione della SO₂ trovata alle varie distanze:

Il DIAL utilizza infatti (fig. 3) il picco di assorbimento, di specie atomiche o molecolari, per evidenziarne la concentrazione comparando misure a due (λ_{on} e λ_{off}) differenti lunghezze d'onda.

Inoltre, determinando la medesima specie (atomica o molecolare) con l'utilizzo contemporaneo di picchi di assorbimento che si originano da differenti livelli energetici e' possibile risalire alla popolazione dei differenti livelli e di conseguenza determinare la temperatura (con sensibilità dell'ordine di 0,5K).

APPLICAZIONI DEL DIAL: Il DIAL puo' essere impiegato nella determinazione di varie sostanze gassose e di grandezze fisiche dell'atmosfera. Per le applicazioni in atmosfera occorre tenere presente - oltre alla lunghezza d'onda di assorbimento della sostanza da determinare ed alla disponibilita' di sorgenti laser appropriate alla medesima lunghezza d'onda - anche le finestre di trasparenza dell'atmosfera: le suddette considerazioni sono sintetizzate nella fig.4.

La prima applicazione del DIAL e' stata la determinazione della mappa della concentrazione di NO₂ in prossimita' di un impianto chimico a Colonia (RFG) mediante l'impiego di un laser a colorante; successivamente occorre ricordare che e' stato determinato l'HCl impiegando un laser IR a DF, e l'etilene, infine, mediante l'impiego di un laser a CO₂.

Vari strumenti sono stati costruiti appositamente per la determinazione della SO₂ e parecchie campagne sono state approntate in Europa, anche in ambito comunitario; in Italia sono state effettuate varie campagne di misura di SO₂ connesse alla disponibilita' di una apparecchiatura DIAL - montata su camion - progettata e costruita dal CISE nell'ambito di un contratto con il Centro Ricerche termiche e nucleari (CRTN) dell'ENEL.

L'ENEA, in particolare, ha utilizzato la suddetta apparecchiatura per campagne di misura sia in ambito urbano (Roma 1985) che per lo studio di emissioni naturali (Vulcano 1984; Pozzuoli 1985); inoltre la possibilita' di utilizzo del DIAL nell'ambito di una rete di monitoraggio ambientale regionale e' stata sperimentata con una campagna (per la determinazione della SO₂) effettuata, nell'ambito della convenzione ENEA-Regione Puglia, nell'area di Taranto (1983): i risultati delle suddette campagne saranno illustrati in dettaglio.

Un LIDAR (realizzato a Frascati dall'Istituto di Fisica dell'Atmosfera del CNR) ha inoltre operato dal 1982 per la determinazione di aerosol nell'atmosfera in connessione con l'eruzione del vulcano El Chicon in Mexico.

ATTUALI ORIENTAMENTI: la ricerca nel settore e' condizionata dalla

disponibilita' di apparecchiature ad hoc ossia di apparecchiature che operano con sorgenti laser alle lunghezze d'onda specifiche della sostanza da determinare ed ottimizzate per la specifica applicazione: in pratica sul medesimo schema funzionale del DIAL e' necessario, per ogni singola applicazione, procedere alla messa a punto di una specifica apparecchiatura: e' pertanto indispensabile, in conseguenza degli elevati costi di progettazione, costruzione e messa a punto di una apparecchiatura dedicata (in pratica unico esemplare), che si realizzi un incontro preliminare fra Committente, (interessato alla specifica applicazione e disposto a sostenere, almeno in parte, la spesa di ricerca e realizzazione) e Contraente in grado di assicurare la ricerca, la costruzione e la messa a punto di una tale apparecchiatura.

In Italia, oltre alla gia' citata apparecchiatura per la SO₂, da tempo funzionante, realizzata nell'ambito della collaborazione fra CRTN (ENEL) e CISE si stanno evidenziando le premesse per la realizzazione di DIAL per la determinazione del CH₄ (con laser IR ad oscillatore parametrico) e dell'H₂O e per la misura della temperatura (mediante laser a colorante o laser ad alexandrite); un LIDAR che utilizza la fluorescenza e' inoltre in fase di preparazione.

Una apparecchiatura DIAL (con laser a CO₂) e' inoltre in fase di sviluppo per studi atmosferici.

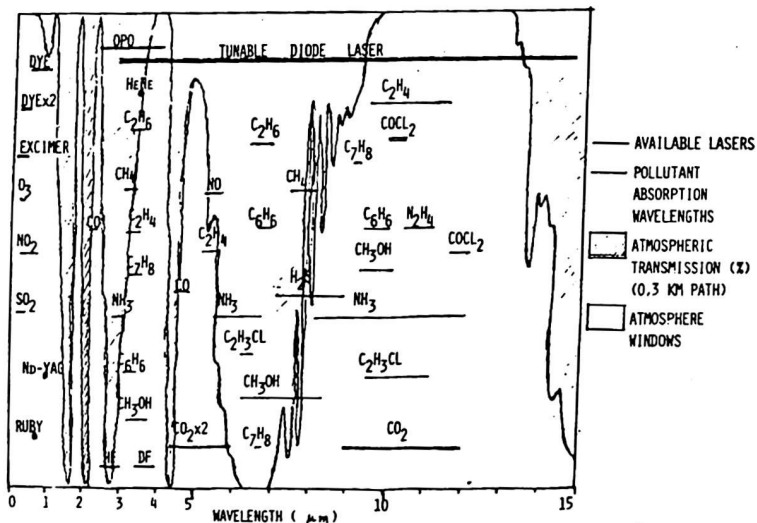


Fig. 4: DIAL, determinazione di varie sostanze nell'atmosfera: sorgenti laser, finestre atmosferiche, lunghezze d'onda d'assorbimento.

ENHANCEMENT OF THE XPS-DETECTION LIMITS BY X-RAY MONOCHROMATOR AND MULTICHANNEL DETECTOR.

M. Wilmers

Leybold-Heraeus GmbH - Koln (W.G.)

One of the most important tasks for XPS is the detection of surface impurities. This is relatively easy when the expected contaminating element is known, so that the analysis can be concentrated on a specific spectral region. In cases where a contamination above a certain limit must be detected the task is more difficult.

This means the entire energy range has to be measured with good resolution and low noise. In standard XPS high background and the large number of X-ray satellites are likely to obscure weak peaks. Effectively this cannot be overcome by just increasing the data accumulation time.

An X-ray monochromator would eliminate both the bremsstrahlungs-background and the satellites but at the cost of a drastic reduction of intensity. This can be overcome by extending the accumulation time appropriately, but this leads to an unacceptably low sample throughput in the analytical instrument.

In cases where unspecified low level contaminations have to be detected weak peaks tend to get lost in the background and satellite peaks.

The solution to the problem is the use of a high yield multichannel detector which recovers one whole order of magnitude in the count rate. E.g. over 100,000 c/s at 0,65 eV FWHM are achieved in the Ag 3d 5/2 line.

The instrument being described is capable of detecting all elements in an unknown sample in just about 2 hours. Examples will be shown.

I MATERIALI INNOVATIVI ED I TRATTAMENTI: NUOVI PROBLEMI DI CARATTERIZZAZIONE E QUALIFICAZIONE.

S. Omarini

ENEA - Dipartimento TIB - Casaccia - Roma

La sfida tecnologica in atto tra i paesi industrialmente più avanzati del mondo occidentale trova ormai nel settore dei materiali, uno dei terreni di maggiore competizione per esigenze diventate pressanti, quali le possibilità di:

- realizzare le innovazioni tecnologiche;
- realizzare i risparmi energetici imposti dall'impoverimento delle risorse naturali;
- sviluppare nuovi sistemi di conversione energetica;
- sostituire i materiali strategici e quelli in via di rarefazione.

L'importanza dell'argomento ai fini dello sviluppo di numerosi settori industriali e la vastità di interessi, di risorse e di finanziamenti coinvolti, ha spinto le istituzioni pubbliche dei paesi industrializzati ad assumersi l'onere di proporre e finanziare attività di ricerca e sviluppo in aggiunta a quanto già programmato dall'industria privata.

Negli ultimi anni la richiesta di materiali ad elevate prestazioni ed a costi competitivi ha modificato in parte l'impostazione delle strategie di produzione portando a considerare materiali diversi e nuove tecnologie di produzione e qualificazione.

Ciò deriva anche da una mutata filosofia in cui si tende a "disegnare" un materiale ottimizzato per usi specifici anziché ottimizzare il componente sulla base di materiali disponibili.

Le strategie adottate si stanno sviluppando su due linee:

- la possibilità di ottenere "nuovi materiali" con differenti prestazioni, attraverso processi di produzione;
- la possibilità di trattare superficialmente "vecchi materiali" per ottenere le prestazioni desiderate.

Nella prima classe di intervento l'enfasi viene data ai materiali ceramici, agli amorfi, ai compositi ed alle plastiche, per le loro particolari caratteristiche di resistenza meccanica, termica e termomeccanica, elettriche, elettroniche e magnetiche.

Nella seconda classe di intervento, particolarmente rilevante è il ruolo delle tecnologie di trattamento nell'influenzare le correlazioni tra microstruttura e comportamento delle proprietà superficiali e determinare indirettamente le proprietà comportamentali del materiale. Tale ruolo diventa fondamentale nella determinazione di alcuni determinati fenomeni superficiali quali la creazione, ad esempio, di fasi amorfe in superficie con o senza apporto di materiali. Il parametro più critico in questo caso è rappresentato appunto dalle specifiche della tecnologia utilizzata.

Va inoltre aggiunto che nel settore delle tecnologie grandi possibilità sono state aperte dalla messa a punto di alcuni dispositivi tecnologicamente avanzati, sia al settore dei trattamenti superficiali che a quello relativo alla saldatura.

Un notevole impulso di studi e di applicazioni è stato reso possibile grazie all'utilizzo di tecnologie quali il Laser, il Fascio Elettronico, il Plasma, l'Impiantazione Ionica o tecniche nuove per la deposizione ed alligazione superficiale. Così come la chimica analitica sta alla chimica di processo od impiantistica, fondamentale è per poter produrre o trattare un materiale, la possibilità di caratterizzarlo e qualificarlo.

La diagnostica avanzata sia di tipo fisico che chimico, assume quindi un ruolo fondamentale nello sviluppo del processo innovativo, senza di essa, senza quindi la possibilità di valutare quanto il prodotto sia consona alle esigenze per cui è stato "progettato", non esiste possibilità di avanzamento scientifico e tecnologico.

Il disporre di avanzate tecniche di caratterizzazione permette al ricercatore operante nella Scienza dei Materiali di tentare oggi con maggiori probabilità di successo una comprensione delle correlazioni tra micro struttura-processo-proprietà.

CHARACTERISATION OF NEW MATERIALS USING MODERN ANALYTICAL
TECHNIQUES

R. K. Wild

Central Electricity Generating Board
Berkeley Nuclear Laboratories
Berkeley, Glos. GL13 9PB, U.K.

Present day technology requires that materials withstand higher temperatures, in more corrosive environments for longer periods of time than hitherto. Many examples of the advances in new materials technology can be given from the areas of oil exploration, space developments, the nuclear power industry and computer technology. For example new alloys using high levels of nickel, such as the inconel range, are being used increasingly in marine technology for their excellent resistance to corrosion in saline solutions while silicon chip technology requires materials to be produced to the very highest levels of purity. In the nuclear industry materials are being used which must withstand temperatures up to 1100K in CO₂ gas at pressures of 40 atmospheres, and here chrome, nickel alloys with additions of niobium or titanium nitride are proving successful. Material properties are being improved by specialised heat treatments and with the addition of small levels of trace elements which may tie up undesirable impurities such as carbon or they may be introduced to strengthen the material as with the case of titanium nitride additions to stainless steels. Surface modifications are being used increasingly to improve material properties and techniques such as ion implantation are finding increasing use in many areas. All these new materials rely heavily on the vast array of analytical techniques that have become available during the last decade both for their development and the maintenance of uniform operating properties. In this talk I propose to describe some of the more important chemical analytical techniques and illustrate where they have played an important role in the use and development of materials.

BULK ANALYTICAL TECHNIQUES

The most important stage in any material study is the initial determination of the composition. It is important to know the quantities of the major constituents but minor additions must be determined accurately and elements present in trace levels must be detected. The behaviour of steels at high temperature can be influenced by levels of sulphur as low as 20ppm. Often the chemical state of elements within the bulk must be known particularly when an element has been added with express purpose of combining with an existing impurity. In general wet chemical techniques are used to give the initial accurate chemical composition and many advances have been made in this area. A major problem is often the complete dissolution of the alloy particularly when it may contain persistent particles. However wet chemical techniques are destructive and it is often necessary to analyse non destructively. Here X-ray diffraction may be utilised to give a good determination of the atom structure from which the composition may be determined. This technique can also be used to identify and measure the different layers in multilayered systems.

X-ray diffraction suffers from the fact that it does not have any spatial resolution and relative large samples must be used. Two techniques which have relatively good spatial resolution, are also non-destructive and yield a quantitative bulk analysis are X-ray fluorescence and energy dispersive X-ray analysis. Here the incident electron beam may be focussed to beam diameters of a few nanometres although dispersion of the beam within the bulk effectively reduces the spatial resolution of the analysed volume to a micron. In addition, for an accurate analysis, it is necessary to ensure that the surface of the sample be perfectly flat to avoid topographical effects. Good metallographic techniques can produce flat samples and variations in composition, as a result of annealing for example, may be measured.

SURFACE ANALYTICAL TECHNIQUES

While determination of the chemical composition of the bulk is of paramount importance knowledge of the variation in composition of boundaries and interfaces is vital to an understanding of how the material will behave in a particular environment. Since the early 1970s many techniques have become available for surface analysis. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) will give an analysis of the top few atom layers and may be used to determine the chemical state of all elements in the periodic table except for hydrogen and helium. For example the chemistry of the oxides of uranium from the metal to UO_3 has been characterised with this technique. However because this method bombards the surface under investigation with photons it has, until recently, not been possible to obtain any spatial resolution. Auger electron spectroscopy (AES) probes the surface with an electron beam and then utilises transitions within the atom to identify the element and its chemical state in the surface with spatial resolution of a few 10s of nanometres. Both XPS and AES have a detection limit that is a fraction of an atom percent and for detection of elements down to part per million levels requires the use of secondary ion mass spectrometry (SIMS) is required. Here an incident ion beam ~ 20 nanometres across is directed at the surface and the ejected fragments are analysed using mass spectrometry techniques. While very sensitive to certain elements the quantification of SIMS is very complicated and standards must be obtained at every stage of any study. That this can be done will be shown by an example from the characterisation of a series of nickel, chrome, iron, cobalt alloys completed in our own laboratories.

ANALYSIS OF INTERNAL SURFACES AND INTERFACES

One of the major uses of modern surface analytical techniques is in the analysis of internal interfaces such as grain boundaries and oxide/metal surfaces. Since these techniques only analyse from the top few atom layers topographical problems may be minimised provided normalisation

methods are used and hence there is no requirement for the flat surfaces of EPMA and EDX. Many materials may be fractured at low temperatures in the Ultra High Vacuum(UHV) environment of the spectrometer to expose grain boundary interfaces. This permits effects of embrittling agents such as phosphorus, sulphur, tin and antimony to be studied. These elements may segregate during service with catastrophic results and many examples indicate the importance of preventing the occurrence of grain boundary segregation. Many high nickel alloys will not fracture intergranularly at liquid nitrogen temperatures and here hydrogen embrittling techniques must be used to expose the interface. The role of boron in stress corrosion cracking of inconel alloys has been studied in this way. Other specialised methods can be used to reveal specific interfaces such as the metal/oxide interface using sputter ion plating(SIP). Finally the use of modern scanning transmission microscopes(STEM) in conjunction with energy dispersive X-ray analysis and electron energy loss spectroscopy(EELS) will reveal and analyse small precipitates at grain boundary and other interfaces.

By using these modern analytical methods it is possible to obtain a complete characterisation of most materials from the analysis of the bulk to the surface composition of submicron particles and cavities on grain boundary interfaces.

LIBERTI ARNALDO

Dpt. Chimica Università di Roma La Sapienza - Roma

Ist. Inquinamento Atmosferico C.N.R. - 00016 Monterotondo Stazione (Roma)

PROBLEMATICHE ANALITICHE CONNESSE ALLA
VALUTAZIONE DELL'AMBIENTE ATMOSFERICO

L'atmosfera è la materia prima indispensabile per tutti gli esseri viventi e la caratterizzazione del suo stato costituisce uno dei compiti più impegnativi per coloro che hanno la responsabilità dell'ambiente. E' loro compito infatti la salvaguardia di essa assicurando al cittadino la tutela della sua qualità.

Tutti sono consapevoli dell'inquinamento atmosferico ma v'è però un'attitudine semplicistica, condivisa da molti, che le varie specie immesse in conseguenza dell'attività umana si diluiscono nell'atmosfera e che questa agisce come un sistema inerte. E' questa una erronea considerazione in quanto se la composizione dell'atmosfera ad eccezione del costante incremento di biossido di carbonio e di metano, variazioni che per altro sono motivo di preoccupazione per le implicazioni climatiche che possono comportare, non è nel tempo sostanzialmente mutata, ciò vuol dire che le masse di inquinanti immesse partecipano ad un complesso sistema di reazioni in considerazione delle quali non si ha un accumulo di queste specie.

E' proprio la complessità di queste reazioni, di cui gli uomini di scienza sono consapevoli, che rende particolarmente difficile la definizione della qualità dell'atmosfera. Una specie inquinante dal momento in cui entra nell'atmosfera sino a quando viene eliminata comporta una varietà di reazioni, che in molti casi non è possibile controllare.

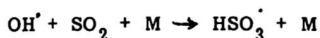
In prima approssimazione la qualità dell'atmosfera è riconducibile a sei indici fondamentali che sono quelli relativi alla determinazione di:

SO_x CH (idrocarburi)
NO_x O₃
CO materiale particellare

I valori di tali indici, come limiti massimi di accettabilità delle relative concentrazioni, sono stati fissati in armonia a direttive della Comunità Europea e la moderna tecnologia fornisce mezzi strumentali per accertare i relativi valori. Si desidera comunque esaminare le seguenti problematiche:

- Qual'è il destino delle specie inquinanti immesse nell'ambiente?
- Sono gli indici riportati effettivamente rappresentativi dello stato dell'atmosfera?

A questo riguardo si prenderanno in esame i vari inquinanti, immessi nell'ambiente, incominciando dal biossido di zolfo specie in genere presa come indice guida. Sono noti gli effetti biologici che si determinano in atmosfera a varie concentrazioni di questo composto ma sovente non si tiene conto dell'impatto ambientale che viene esercitato dai suoi prodotti di ossidazione quali triossido di zolfo, acido solforico e solfato di ammonio. Tale processo può compiersi attraverso una serie di reazioni di parte di natura fotochimica ed in parte connesse a fenomeni di ossidazione, che possono aver luogo sia in fase omogenea che in fase eterogenea. L' SO_2 immesso nell'atmosfera incontra una varietà di specie ossidanti (radicali liberi, ozono, ossidi di azoto ecc.) ed un gran numero di reazioni possono aver luogo. Il processo più importante è quello della ossidazione mediante radicali idrossili, che si formano nelle normali atmosfere dalla fotodissociazione dell'ozono e dalla reazione di atomi di ossigeno con acqua ed in concentrazione assai maggiore in atmosfere inquinate, contenenti notevoli quantità di NO_x e di idrocarburi. La reazione fondamentale è quindi:



Il radicale HSO_3^\cdot è rapidamente convertito ad aerosol di acido solforico; la velocità di questa reazione è pari allo 0.5-5% per ora in funzione del grado di inquinamento dell'atmosfera.

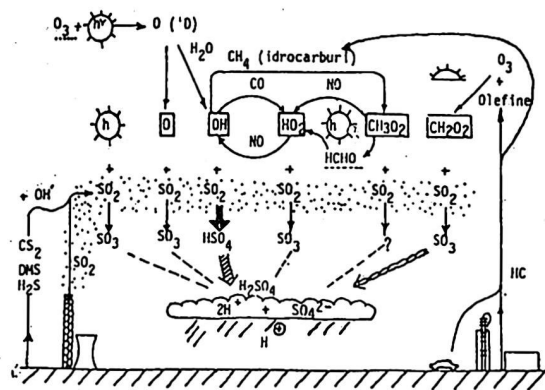


Figura 1:

Reazioni di SO_2
in fase omogenea.

La Fig. 1 schematizza gli altri processi che hanno luogo in fase gassosa: la concentrazione totale di radicali liberi (OH , HO_2 , RO , RO_2 ecc.) dipende dalla relativa entità delle reazioni fotochimiche e si può osservare l'influenza esercitata da altre specie inquinanti quali idrocarburi ed NO_x . Gli idrocarburi sono ossidati da radicali perossidici ad aldeidi quali formaldeide ed acetaldeide, che sono

composizione. In realtà vi sono due aspetti che sono di determinata importanza: la sua composizione e le dimensioni particellari. La prima non può essere definita in modo semplice in quanto l'origine del materiale particellare può essere assai differente in conseguenza sia del contributo naturale che di quello antropico e soprattutto del modo con cui esso si forma. Il materiale particellare può formarsi infatti o in seguito ad un processo di dispersione o per condensazione di gas o vapori nell'atmosfera o in seguito a reazioni chimiche che danno luogo a composti poco volatili. Ad esso si attribuiscono spesso termini differenti quali quelli aerosol, fumi, nebbie o in generale di polvere. Le dimensioni del materiale particellare costituiscono il fattore determinante sia per quanto riguarda l'effetto biologico che il tempo di permanenza. Gli aerosol, che costituiscono le particelle di dimensioni colloidali, influenzano le condizioni climatiche, le reazioni chimiche nell'atmosfera ed esercitano un effetto avverso sulla salute. Gli aerosol sono inoltre superfici assorbenti molto efficienti per le sostanze in forma gassosa, che vengono da questi veicolati; in particolare solo le particelle inferiori ai 5 micron sono in grado di penetrare nel sistema respiratorio.

Gli aerosol che si formano sul mare hanno la composizione simile a quella dei sali disciolti mentre sulla terra la composizione fortemente risente dell'attività umana. I componenti più comuni sono gli aerosol di acido solforico e di solfato e bisolfato di ammonia cui è precipuamente da attribuire l'esistenza di nebbie in molte aree urbane. Altro elemento importante nella caratterizzazione del materiale particellare è il contenuto in carbonio organico intendendo con questo termine l'insieme dei composti organici, in gran parte provenienti da incompleta combustione o da altre attività industriali, ed in genere dovuta a fenomeni di condensazione di vapori emessi. Questo indice può essere indirettamente valutato dal grado di annerimento che produce l'aria filtrata attraverso un filtro assumendo che le specie organiche siano essenzialmente collegate a carbonio elementare incombusto.

Questo è stato esposto mette in evidenza la difficoltà intrinseca nell'esprimere in modo rappresentativo la quantizzazione di un certo indice per rappresentare la qualità dell'atmosfera in funzione di esso.

L'acidità dell'atmosfera

L'attenzione sulla complessità dei componenti presenti nell'atmosfera e sulle reazioni cui questi possono prendere parte è divenuta più viva in conseguenza di un fenomeno considerato in un primo tempo come un mero risultato scientifico e studiato e valutato ora nella sua complessità per gli effetti che esso sta determinando nell'ambiente. Esso è costituito dal constatato incremento dell'acidità dell'atmosfera con una serie di fenomenologie la più apparente delle quali è l'acidità delle precipitazioni.

In termini semplicistici si parla di piogge acide ma in realtà questo complesso fenomeno si esplica attraverso due distinte fenomenologie: la deposizione umida e la deposizione secca. Con il primo termine si indica il trasferimento di una data specie dall'atmosfera alla superficie della terra mediante pioggia, neve o grandine: si tratta cioè di un processo indiretto in cui la precipitazione agisce da vettore. La deposizione secca è invece il trasferimento diretto mediante l'assorbimento di gas e particelle mediante superfici naturali (vegetazione, suolo, acqua e materiali).

La genesi dell'acidità atmosferica e la sua evoluzione è un problema di carattere sociale di particolare attualità e ciò che viene chiesto al chimico analitico è la quantizzazione della deposizione umida e di quella secca. In particolare quest'ultima offre particolare difficoltà in quanto comporta la necessità di determinare specie al livello di ppb e ppt nel complesso sistema atmosferico. Al difficile problema analitico si inserisce quello del campionamento che deve realizzarsi in modo da non alterare la natura delle specie presenti evitando la formazione di "artefatti chimici" e cioè la scomparsa di specie presenti nell'atmosfera e la formazione di nuove specie originariamente non presenti.

Tale problema è stato affrontato con particolare impegno presso l'Istituto su l'Inquinamento Atmosferico partendo allo sviluppo di un originale metodo di campionamento di specie gassose ed aerosoliche basate sulla applicazione della tecnica di diffusione. Esso consiste nella utilizzazione dei tubi di diffusione a geometria anulare (denuder) grazie ai quali è diventato possibile il campionamento e la determinazione quantitativa di specie quali ac. nitrico, ac. nitroso, ac. metansolfonico, la cui identificazione era stata realizzata quasi esclusivamente con procedimenti spettroscopici.

L'ambiente atmosferico costituisce un campo di ricerca di eccezionale interesse per il chimico analitico. Il contributo che egli può portare alla conoscenza ed alla gestione dell'ambiente è determinante ed i suoi sforzi e le sue fatiche sono ripagate non dalla prestazione di aridi valori numerici o da astratti contributi ma dalla soddisfazione di aver portato un efficace e significativo apporto allo sviluppo della nostra società nella sua attività produttiva.

COMUNICAZIONI ORALI

SENSORE POTENZIOMETRICO PER OSSIGENO

Elio Scarano

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza", Roma

Il sensore è basato sull'impiego di elettrodi metallici e di membrane permeabili all'ossigeno.

La parte sensibile dell'elettrodo indicatore (cilindrico, 6 mm di diametro) è piatta, poggia sulla membrana e definisce uno strato molto sottile di soluzione elettrodica. Giocano sul comportamento del sensore: lo spessore dello strato sottile; la stabilità della configurazione geometrica; la verniciatura isolante (che non deve lasciare aree laterali scoperte); il parallelismo fra la superficie elettrodica e la membrana; inoltre, la stabilità della composizione della soluzione elettrodica e dello stato elettrodico. Quest'ultima è assicurata dal fatto che le quantità di O_2 necessarie per le determinazioni sono estremamente basse; dissipabili sia nella fase gassosa al di là della membrana, che nella fase liquida (riserva di soluzione elettrodica); e solo in piccola parte reagenti.

Una riserva di soluzione elettrodica (circa 1 cm^3), collegata con un ponte liquido al compartimento di riferimento remoto, circonda l'elettrodo indicatore.

Il sensore espone la superficie esterna della membrana ad un flusso gassoso, che può essere un gas trasportatore a basso contenuto di O_2 , oppure lo stesso gas in esame. Nel primo caso le misure sono intermittenti: i campioni gassosi ($0.1-1\text{ cm}^3$) vengono introdotti nel flusso del gas trasportatore ogni conveniente intervallo di tempo (da 1 min a giorni); la risposta è a forma di picco. Nel secondo caso le misure sono continue, il valore del potenziale essendo proporzionale alla quantità permeante di O_2 .

Il sensore è descrivibile con un modello fisico-matematico aderente al suo comportamento. Una piccola parte dell'ossigeno contenuto nel campione passa attraverso la membrana, modifica il potenziale redox dello strato sottile e quindi il potenziale elettrodico, e determina un segnale analogico. La variazione del contenuto di ossigeno del campione comporta un rapido adeguamento alla nuova situazione, attraverso i meccanismi di dissipazione di cui si è

detto sopra.

Caratteristiche del sensore: -rumore elettrico: 10^{-8} V; -deriva: molto piccola; -differenza di potenziale fra aria e azoto: circa 200 mV; -precisione: la stessa della campionatura; -accuratezza: la stessa del metodo dinamico utilizzato per la preparazione dei materiali di riferimento gassosi, 0.1% circa; -sensibilità differenziale, 0.2% del livello di concentrazione di O_2 ; -intervallo di concentrazione di O_2 investigabile: da pcv a ppbv; -interferenze: la specificità del sensore è in parte assicurata dalle sue caratteristiche (p.e., può essere reso insensibile a specie chimiche acido-base), in parte dalla facilità di impiego di trappole specifiche (p.e., per Cl_2 , SO_2 , etc.).

Il sensore è stato progettato per analisi non-invasive. Vengono mostrati alcuni risultati sperimentali e discusse alcune delle numerose possibili applicazioni.

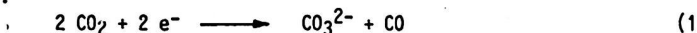
UNA INDAGINE ELETTROANALITICA SULLA CONVERSIONE DI CO₂ A CO

G. BONTEMPELLI*, S. DANIELE**, P. UGO** e M. FIORANI*

*) Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica, Università di Padova.

**) Dipartimento di Spettroscopia, Elettrochimica e Chimica Fisica, Università di Venezia.

La conversione di CO₂ a CO costituisce un mezzo per ottenere combustibile da una sostanza abbondantemente presente sul nostro pianeta e che anzi rappresenta un grave problema a causa del suo eccessivo accumulo nella stratosfera. Per realizzare tale conversione è tuttavia necessario ricorrere a processi che implicano un notevole dispendio di energia ed è pertanto auspicabile disporre di metodi che consentano di ridurre l'energia di attivazione richiesta. In particolare, per quanto concerne la conversione elettrochimica realizzabile in solventi non acquosi :

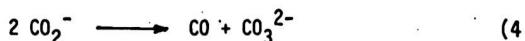
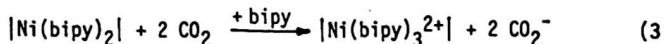
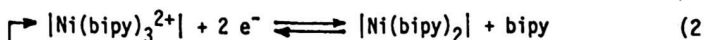


questo obiettivo può essere raggiunto facendo decorrere la riduzione in presenza di mediatori della reazione di trasferimento di carica che siano capaci di abbassare l'elevata sovratensione coinvolta.

Questa nota riporta i risultati di una indagine volta a verificare la possibilità di rendere elettrocatalitica la reazione (1) conducendo la in presenza del bipyridil-complesso del nichel(0), [Ni(bipy)₃]²⁺, in acetonitrile.

Come mostrato in Figura (linea continua), tale complesso si riduce in un singolo processo bieletronico (picco a) caratterizzato da elevata reversibilità, portando al corrispondente complesso del nichel(0) (ossidabile al picco b), il quale si rivela scarsamente stabile in accordo con quanto evidenziato in studi precedenti. In seguito a saturazione della soluzione con CO₂, il quadro voltammetrico si modifica diventando quello riportato con linea tratteggiata nella suddetta Figura. Questo indica l'instaurarsi di un processo elettrocatalitico che è evidentemente conseguente ad una reazione che avviene in fase omogenea tra il substrato ed il nichel(0) prodotto all'elettrodo.

Un tale comportamento può essere razionalizzato ammettendo l'operatività della seguente sequenza di reazioni :



Reazioni parassite :



La proposizione di questa sequenza è giustificata dalle seguenti osservazioni sperimentali :

i) In presenza di CO_2 , la riduzione del complesso eseguita a potenziale controllato in corrispondenza del picco (a) richiede un numero di elettroni nettamente superiore a 2 malgrado il biossido di carbonio non sia direttamente elettroattivo a questi potenziali, ma solo ad oltre -2.2V .

ii) Il picco (c), che aumenta progressivamente a scapito del picco (a) nel corso delle suddette elettrolisi, risulta essere attribuibile alla riduzione della forma carbonatata del nichel-bipiridil complesso prodotta nella reazione (5). Questo è stato provato per confronto con il responso voltammetrico ottenuto allorchè alla soluzione del complesso iniziale venivano aggiunte quantità crescenti di carbonato di tetrabutilammonio.

iii) L'aggiunta di CO a $[\text{Ni}(\text{bipy})_2]$, appositamente generato, porta a soluzioni di colore rosso che mostrano la presenza del picco (d). Questo risultato consente di verificare la formazione del carbonil-complesso del nichel(0) prodotto nella reazione (6).

Allo scopo di valutare la resa di questo processo elettrocatalitico, le quantità di ione CO_3^{2-} e di CO prodotte nel corso delle elettrolisi eseguite sotto continuo flusso di CO_2 sono state determinate indipendentemente.

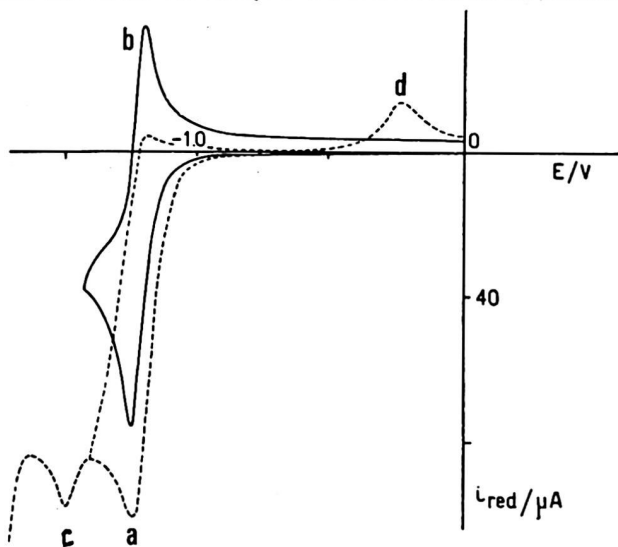
Per la determinazione dello ione carbonato, sia libero che legato, si è fatto ricorso a titolazioni, seguite voltammetricamente, con HClO_4 anidro disciolto in acetonitrile. Queste titolazioni hanno anche consentito di escludere la formazione in quantità apprezzabili di ione ossalato, il quale può rappresentare ragionevolmente un prodotto alternativo della reazione (4).

La quantità di CO è stata invece determinata valutando separatamente quello libero e quello legato. Quest'ultimo è stato computato dalla quantità di carica richiesta nella ossidazione del carbonil-complesso del

nicel(0) (vedi reazione 6). La determinazione del CO libero è stata in vece effettuata facendolo assorbire quantitativamente da una soluzione del complesso nichel(0)-difenilfosfinoetano elettrogenato in quantità nota.

E' stato possibile in tal modo valutare una resa totale di circa il 90% per CO_3^{2-} e di circa l'80% per il CO, entrambe riferite alla carica fluita ed in relazione alla reazione (1).

Sebbene il processo elettrocatalitico proposto consenta di abbassare notevolmente la sovratensione richiesta dalla riduzione elettrochimica della CO_2 (di ca. 1V), esso comporta la contemporanea sottrazione del catalizzatore e dei prodotti da parte delle reazioni parassite (5) e (6). La reazione (5) non rappresenta comunque un grosso svantaggio poichè porta alla formazione di un complesso capace di agire come il catalizzatore originario e che è elettroattivo a potenziali molto prossimi a quelli che competono a quest'ultimo. Per quanto riguarda invece la sottrazione di CO, questa è evitabile se il processo elettrocatalitico è condotto operando a due elettrodi. E' infatti possibile trarre in tal modo vantaggio dall'ossidazione all'anodo del prodotto della reazione parassita (6).



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

DETERMINAZIONI POLAROGRAFICHE DI AGENTI SEQUESTRANTI PRESENTI NEI DETERSIVI

D. PEROSA, M.L. ZANETTE, F. MAGNO e G. BONTEMPELLI

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica,
Università di Padova.

In anni recenti è stata avanzata la richiesta di abbassare il contenuto di polifosfati nei detersivi al fine di limitare il fenomeno dell'eutrofizzazione dovuto allo scarico di acque di lavaggio. Il conseguente uso ridotto di polifosfati implica la loro sostituzione con altre specie complessanti nelle quali il gruppo funzionale fosforico è sostituito da quello carbossilico, come ad esempio l'acido nitrilotriacetico (NTA) e l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA). La presenza di queste sostanze previene infatti la decomposizione dei perborati catalizzata dagli ioni dei metalli pesanti e nel contempo impedisce la precipitazione dei sali degli elementi alcalino-terrosi. Quale alternativa ai polifosfati ed alle specie policarbossiliche, l'industria ha recentemente introdotto anche l'uso di chelanti contenenti gruppi fosfonici.

La crescente diversificazione degli agenti sequestranti presenti nei detersivi ha accentuato la richiesta di metodiche analitiche adatte alla loro determinazione. I procedimenti analitici riportati a tutt'oggi in letteratura sono essenzialmente cromatografici^{1,2}, spettrofotometrici³ od elettroanalitici^{4,5}. Tra gli elettroanalitici appaiono tuttavia sorprendentemente poco sviluppati quelli polarografici malgrado siano caratterizzati da selettività, limite di rivelabilità e riproducibilità che sono confrontabili con quelli dei metodi potenziometrici. Essi sono inoltre capaci di offrire un insieme di informazioni qualitative relativamente alla presenza simultanea di diverse specie complessanti.

La presente comunicazione riporta i risultati di una indagine preliminare sulla applicabilità del metodo polarografico alla individuazione del punto di fine di titolazioni di agenti sequestranti presenti nei detersivi.

Per verificare la validità del metodo proposto, sono state prese in esame due diverse miscele: l'una (A) costituita da EDTA, NTA ed EDTMP (acido etilendiamminotetrametilfosfonico), l'altra (B) da DTPA (acido dietilentriamminopentacetico) ed HEDP (acido 1-idrossietilidene-1,1-difosfonico) in diversi rapporti molari. La scelta degli ioni metallici da utilizzare come titolanti è stata fatta sulla base delle seguenti pro

prietà :

- Elevata costante di formazione dei complessi per ottenere una netta discontinuità nella curva di titolazione.
- Potenziale catodico del catione libero il meno negativo possibile per consentire il rilevamento del segnale relativo anche ai corrispondenti complessi.
- Reversibilità dei processi elettrochimici al fine di consentire una più elevata risoluzione.
- Solubilità del catione libero anche a valori di pH elevati per sfruttare l'effetto competitivo degli ioni ossidrilici.

Sulla base delle considerazioni sopra esposte, per la risoluzione delle due miscele (A) e (B) si è fatto ricorso ad una opportuna combinazione di titolazioni con Pb^{2+} e Cu^{2+} a diversi valori di pH.

I risultati ottenuti sono riassunti nelle Tabelle 1 e 2 dove sono anche indicati i valori di pH impiegati.

TABLE 1 - Typical results obtained in the titrations of sample A.

Sequestering agent	pH = 4.5		pH = 5.9		pH = 12.8	
	$\mu\text{moles Pb}^{2+}$ calcd	$\mu\text{moles Pb}^{2+}$ found*	$\mu\text{moles Cu}^{2+}$ calcd	$\mu\text{moles Cu}^{2+}$ found*	$\mu\text{moles Pb}^{2+}$ calcd	$\mu\text{moles Pb}^{2+}$ found*
EDTA	48.8	49.2 \pm 0.2	24.5	-	24.5	-
EDTMP	126.0	-	22.6	-	22.6	-
NTA	124.7	-	25.5	-	124.7	-
EDTA + EDTMP + NTA	293.5	-	72.6	72.6 \pm 0.1	171.7	-
EDTA + EDTMP	168.9	-	47.1	-	47.1	47.3 \pm 0.2

*) Average values of five replicate results.

TABLE 2 - Typical results obtained in the titration of sample B.

Sequestering agent	pH = 5.1		pH = 6.8	
	$\mu\text{moles Cu}^{2+}$ calcd	$\mu\text{moles Cu}^{2+}$ found*	$\mu\text{moles Pb}^{2+}$ calcd	$\mu\text{moles Pb}^{2+}$ found*
DTPA	32.0	31.9 \pm 0.1	128.0	-
HEDP	135.5	-	54.1	-
DTPA + HEDP	167.5	-	182.1	181.7 \pm 0.2

*) Average values of five replicate results

BIBLIOGRAFIA

- 1) "Determination of Sequestering Agents", Application Note 44, Dionex, 1983.
- 2) L. Rudling, Water Res., 5, 831 (1971).
- 3) "Multifunctional Metal Ion Control Agents in Aqueous Solutions", Technical Bull. 53-39 (E) ME-1, Monsanto Co., 1983.
- 4) R. Calapaj, L. Ciralo, F. Corigliano and S. Di Pasquale, Analyst, 107, 403 (1982).
- 5) "Trilon", Technical Bull. IT/P 2840, Basf Co., 1983.

Liberato Ciavatta

Dipartimento di Chimica dell'Università,
Via Mezzocannone, 4-80134 Napoli

DETERMINAZIONE DI ACIDO SILICICO PER TITOLAZIONE
POTENZIOMETRICA CON FLUORURO

Tra i pochi metodi proposti per la determinazione di acido silicico (Kolthoff and Elving (1962)), quello gravimetrico, basato sulla disidratazione e insolubilizzazione della silice, è senza dubbio il più preciso. Tuttavia esso richiede tempi lunghi e, spesso, campioni di grande proporzione cosicché diventa altamente desiderabile lo sviluppo di metodi alternativi, più convenienti.

Nella presente nota viene descritto un procedimento di analisi che, a parità di precisione con quello gravimetrico, si realizza in tempi brevi e con campioni piccoli. La silice disciolta è titolata con fluoruro e la trasformazione di acido silicico in esafluorosilicato(IV) secondo la reazione

$$\text{Si(OH)}_4 + 6\text{F}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SiF}_6^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

è seguita potenziometricamente con la cella senza trasporto
(-) isef/ soluzione di titolazione/ chinidrone(s)/ Pt(+)

dove isef indica un elettrodo selettivo a ioni fluoruro. Il punto equivalente è calcolato per regressione lineare, dietro linearizzazione dei dati di fem secondo il metodo di Gran (1981).

Il logaritmo della costante di equilibrio della (1), a 25°C in 1 m NaCl (Busey et al. (1980)), è pari a 29.98 sulla scala molale. Pertanto lo ione esafluorosilicato(IV) è stabile ma non tanto da rendere sufficientemente piccola al punto equivalente la capacità tamponante, la grandezza che, in analogia con gli equilibri protolitici, potremmo definire come il numero di moli di fluoruro, da introdurre per kg di acqua, necessario per causare una variazione di una unità nel logaritmo della concentrazione libera di ione fluoruro, essendo mantenuto costante il numero di moli degli altri costituenti. Di conseguenza i salti di potenziale intorno al punto equivalente sarebbero tanto esigui da non consentire un'accurata determinazione.

Per abbassare la capacità tamponante intorno al punto equivalente, si è dimostrato conveniente operare con soluzioni contenenti 1 m KCl, 0,1 m KHC_2O_4 , alla temperatura di 0°C.

In queste condizioni sperimentali l'esafluorosilicato(IV) di potassio diventa tanto poco solubile, $\log(\text{solubilità}) = -5,5$ (molale), da spostare vantaggiosamente a destra la (1). La presenza dell'ossalato acido di potassio serve a fissare a $-2,4$ il logaritmo della concentrazione libera di ioni idrogeno. Infatti a questo valore di acidità, è minima la concentrazione di acido silicico al punto equivalente. Esso è stato calcolato combinando opportunamente l'equilibrio (1) e quello di solubilità di K_2SiF_6 con gli equilibri protolitici dell'acido fluoridrico.

I risultati di una serie di titolazioni sono riportati nella Tabella. Allo scopo di valutare l'effetto della temperatura sulla precisione della determinazione, titolazioni sono state effettuate anche a 15 e 25°C.

Come indicano i dati della Tabella, risultati soddisfacenti si possono ottenere alle temperature più alte sebbene la migliore risoluzione spetta alle analisi a 0°C.

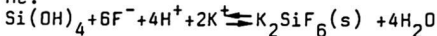
L'errore di titolazione è stato valutato sulla base del concetto di capacità tamponante, e precisamente da equazioni in cui l'errore risulta proporzionale al prodotto tra capacità tamponante e l'imprecisione, $\pm 0,1 \text{ mV}$, della misura di fem.

Bibliografia

- R.H. Busey, E. Schwartz and R.E. Mesmer, *Inorg. Chem.*, **19**(1980), 758
 G. Gran, *Dissertation*, K.T.H., Stockholm (1981)
 I.M. Kolthoff and P.J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*
 Part II, **2**(1962), 108, J. Wiley, N.Y.

Tabella

Analisi di soluzioni di acido silicico. Reazione di titolazione:



soluzione di partenza: 0,05 kg H_2O

temperatura °C	Si prelevato (micromoli)	Si trovato (micromoli)
0	10,14	10,30 \pm 0,16
	10,04	10,17 \pm 0,16
15	7,33	7,2 \pm 0,3
	55,7	56,0 \pm 0,3
25	47,1	47,0 \pm 0,5
	155,2	154,9 \pm 0,5

ASV E CSV NELLA DETERMINAZIONE DI ELEMENTI IN TRACCE
IN ACQUA DI MARE

G. Capodaglio, G. Scarponi, P. Cescon.

Cattedra di Chimica Analitica, Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia, 30123 Venezia.

Vengono affrontate due problematiche fondamentali nella determinazione di tracce in acque naturali.

La prima è la valutazione dell'accuratezza nella determinazione simultanea di metalli in tracce (Cd, Pb, Cu) mediante voltammetria di ridissoluzione anodica (ASV). Ciò è stato effettuato attraverso: 1) l'analisi di un campione di acqua di mare certificato (NASS-1, seawater reference material for trace metals, National Research Council of Canada) e 2) la partecipazione ad un Programma Internazionale di Intercalibrazione fra Laboratori (U.S. Geological Survey's Second International Interlaboratory Analytical Comparison Study). Nel primo caso si è trovato che i valori medi dei risultati analitici ottenuti da dieci misure risultavano compresi entro l'intervallo di tolleranza certificato (Cd 0.029 ± 0.004 , Pb 0.039 ± 0.005 , Cu 0.099 ± 0.010 $\mu\text{g/L}$). Nel secondo caso i risultati dell'analisi del campione incognito si discostavano dal valore medio ottenuto dai dati di tutti i laboratori, di una quantità inferiore alla deviazione standard ¹.

La seconda problematica riguarda la messa a punto di una metodica per determinare selettivamente l'antimonio in acqua di mare mediante voltammetria di ridissoluzione catodica (CSV) date le difficoltà di misura mediante ASV ². Viene utilizzata la formazione del complesso antimonio-pirocatechina (1,2-diidrossibenzene) che adsorbendosi sulla superficie elettrodica determina una preconcentrazione dell'elemento. La determinazione viene effettuata rilevando il picco di riduzione dell'antimonio ottenuto attraverso una scansione del potenziale in verso negativo. I risultati mostrano che la determinazione è sufficientemente sensibile in rapporto ai livelli di concentrazione presenti in acqua di mare (circa $0.1 \mu\text{g/L}$) e che la risposta è lineare fino a $20 \mu\text{g/L}$.

- 1) V.J. JANZER, "Report of the U.S. Geological Survey's Second International Interlaboratory Analytical Comparison Study", U.S. Department of Interior Geological Survey, Arvada CO, 1984, pp. 14-15, lab. 065.
- 2) G.GILLAIN, G.DUYCKAERTS, A.DISTIECHE, Anal. Chim. Acta, 106, 23 (1979).

IMPIEGO DELLA VOLTAMMETRIA A CORRENTE ALTERNATA IN SECONDA ARMONICA NELLA DETERMINAZIONE DI METALLI A LIVELLO DI TRACCE

CLINIO LOCATELLI, FRANCESCO FAGIOLI, CORRADO BIGHI

Laboratorio di Chimica Analitica, Istituto Chimico
Università di Ferrara, Via L. Borsari 46
44100 FERRARA (Italy)

Il presente lavoro descrive la simultanea determinazione, mediante voltammetria a corrente alternata in seconda armonica, delle coppie di elementi piombo-tallio e bismuto-antimonio in HCl 1 mol/l dove i potenziali di semigradino differiscono rispettivamente di 40 e 60 millivolts.

Le misure voltammetriche venivano eseguite impiegando come elettrodo di lavoro un elettrodo semistazionario a lungo tempo di gocciolamento (240-300 secondi): il long-lasting sessile-drop mercury electrode (LLSDME), mentre un elettrodo a calomelano saturo (SCE) ed un elettrodo di platino erano impiegati quali elettrodo di riferimento ed elettrodo ausiliario.

Una volta definite le condizioni sperimentali, sono state calcolate le curve di calibrazione in HCl 1 mol/l per gli elementi singoli mediante voltammetria a corrente alternata in seconda armonica, calcolando la corrente sul picco catodico per Tl e Sb e sul picco anodico per Pb e Bi.

Successivamente è stato affrontato il problema della simultanea determinazione di tali elementi nelle rispettive miscele (1). Una volta ottimizzate le condizioni sperimentali, la determinazione di questi metalli nelle loro miscele mediante voltammetria a corrente alternata in seconda armonica è risultata possibile nei seguenti intervalli di rapporti di concentrazione

$$15:1 \leq C_{Pb}:C_{Tl} \leq 1:16$$

$$50:1 \leq C_{Sb}:C_{Bi} \leq 1:45$$

dove C è la concentrazione dell'elemento espressa in mol/l. Sui dati è stata poi eseguita sia l'analisi monovariata che bivariata: la prima non tiene conto dell'elemento interferente, mentre la seconda tiene in considerazione anche il contributo dell'elemento interferente nelle miscele.

Dal confronto fra le diverse funzioni di regressione, è emerso che le pendenze delle funzioni analitiche di calibrazione ottenute mediante analisi bivariata, per entrambi gli elementi di ogni miscela, risultano praticamente uguali (errore relativo $< 3\%$) alle pendenze sia delle funzioni ottenute mediante analisi monovariata che delle curve di calibrazione dell'elemento preso singolarmente. Questo fatto prova che, nell'intervallo di rapporti di concentrazione considerato, le reciproche interferenze di piombo-tallio ed antimonio-bismuto nelle rispettive miscele sono praticamente trascurabili. Nelle condizioni sperimentali impiegate, il limite di rivelabilità, per tutti gli elementi presi in considerazione, è risultato essere circa 10^{-6} mol/l. La precisione del metodo (espressa come deviazione standard residua s_r) è risultata dell'ordine del 3-4%.

Dal momento però che le concentrazioni di tali metalli nei campioni reali di particolare interesse, come diverse matrici inorganiche ed organico-biologiche, sono spesso a livello di tracce ed ultratracce, è stata studiata la possibilità di combinare la voltammetria a corrente alternata in seconda armonica, molto selettiva ma non sufficientemente sensibile, con la metodica dello 'stripping anodico' che permette di raggiungere sensibilità analitiche estremamente alte (2). Mediante l'impiego di tale metodica, e stabilite le migliori condizioni sperimentali, la determinazione di piombo-tallio ed antimonio-bismuto nelle rispettive miscele è risultata possibile nei seguenti intervalli di rapporti di concentrazione

$$7:1 \leq C_{Pb}:C_{Tl} \leq 1:36$$

$$45:1 \leq C_{Sb}:C_{Bi} \leq 1:35$$

dove C è la concentrazione dell'elemento espressa in mol/l. Anche in questo caso è stata eseguita, sui dati sperimentali, sia l'analisi monovariata che l'analisi bivariata. Le funzioni di regressione ottenute mediante analisi bivariata dei dati hanno dimostrato possedere valori di penden-

za praticamente uguali a quelli delle funzioni di regressione ottenute mediante analisi monovariata dei dati ed a quelli delle curve di calibrazione degli elementi presi singolarmente, dimostrando anche in questo caso, nell'intervallo di rapporti di concentrazione considerato, la trascurabile reciproca interferenza di ciascuna specie metallica in miscela. Nelle condizioni sperimentali impiegate, il limite di rivelabilità nella miscela è risultato essere, per tutti gli elementi, dell'ordine di 10^{-8} mol/l, mentre la precisione e l'accuratezza del metodo (esprese come deviazione standard residua s_r ed errore relativo e) sono risultate dell'ordine del 3-4% e del 2-3% rispettivamente.

Bibliografia

- 1) Determination of metals by second harmonic alternating current voltammetry with a semistationary mercury electrode.
C. Locatelli, F. Fagioli, T. Garai, C. Bighi
Accettato per la pubblicazione (Talanta).
- 2) Trace metals determination by second harmonic alternating current anodic stripping voltammetry
C. Locatelli, F. Fagioli, C. Bighi, T. Garai
Accettato per la pubblicazione (Analytical Letters).

USO COMBINATO DI METODI VOLTAMMETRICI PER OTTENERE RETTE DI TARATURA QUANDO NON SI DISPONE DI PROCEDIMENTI DI STANDARDIZZAZIONE

P. UGO*, S. DANIELE*, G.A. MAZZOCCHIN* e G. BONTEMPELLI**

*) Dipartimento di Spettroscopia, Elettrochimica e Chimica Fisica,
Università di Venezia.

**) Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica,
Università di Padova.

L'impiego delle tecniche voltammetriche nell'analisi quantitativa, prevede il confronto tra il responso fornito dall'analita nel campione in esame e quello ottenuto in una soluzione standard contenente il me desimo analita in concentrazione nota. Tale modo di procedere non è pe rò applicabile alla determinazione di quelle specie elettroattive per le quali è difficile o addirittura impossibile disporre di campioni stan-da rd di confronto. Esso non è ad esempio utilizzabile per analiti di difficile manipolazione, quali i soluti gassosi, o per molecole di cui non esistono campioni di riferimento di sufficiente grado di purezza, quali possono essere i sottoprodotti presenti in nuove molecole di sin tesi o i metaboliti di un farmaco.

In questa nota proponiamo un metodo capace di consentire il supera mento di queste limitazioni che è basato su un uso combinato di misure voltammetriche eseguite in parallelo sia sulla soluzione dell'analita non standardizzabile che su soluzioni di uguale matrice contenenti quan-ta tità note di una sostanza elettroattiva di riferimento facilmente dosa-bi le. Tale metodo sfrutta la circostanza che per processi redox contro-la ti dalla diffusione, il responso fornito da una qualsiasi tecnica vol-ta tammetrica per due diversi analiti in uguale concentrazione (C) diffe risce per i diversi valori dei coefficienti di diffusione (D) e della re lettronicità (n), oltre che eventualmente per il diverso grado di re versibilità. Pertanto, se l'elettronicità (n) per i due analiti è nota, valutando il rapporto dei coefficienti di diffusione è possibile conver tire la retta di taratura relativa ad una sostanza di riferimento in quella che compete ad un analita per il quale non è disponibile un me todo di standardizzazione. Questo rapporto può essere determinato ri correndo all'uso combinato di due tecniche capaci di fornire respon si

che presentino una diversa dipendenza dai coefficienti di diffusione.

Considerando che tutte le tecniche voltammetriche prevedono che la corrente sia funzione di $D^{1/2}$ ad eccezione della voltammetria con elettrodo a disco rotante (RDE) per la quale tale dipendenza è da $D^{2/3}$, diventa vincolante che una delle tecniche da utilizzare sia quest'ultima. Al fine di rendere le misure indipendenti dal grado di reversibilità dei processi coinvolti, come seconda metodica è opportuno utilizzare una tecnica che fornisca un segnale in corrente controllato esclusivamente dalla diffusione, quale la polarografia classica, la cronoamperometria o la voltammetria normale ad impulsi (NPV).

Sulla base di queste considerazioni, combinando misure RDE con misure NPV sia sulla sostanza di riferimento (R) che sull'analita non standardizzabile (X), è possibile ottenere il seguente "fattore di conversione" :

$$\left\{ \frac{|i_1(R)|_{RDE}}{|i_d(R)|_{NPV}} \cdot \frac{|i_d(X)|_{NPV}}{|i_1(X)|_{RDE}} \right\}^3 = \left[\frac{K_{RDE} n_R A D_R^{2/3} C_R v^{-1/6} \omega^{1/2}}{K_{NPV} n_R A D_R^{1/2} C_R \tau^{-1/2}} \cdot \frac{K_{NPV} n_X A D_X^{1/2} C_X \tau^{-1/2}}{K_{RDE} n_X A D_X^{2/3} C_X v^{-1/6} \omega^{1/2}} \right]^3 = (D_R/D_X)^{3/2}$$

(dove i simboli hanno il consueto significato).

Questo fattore permette di risalire alla concentrazione dell'analita non standardizzabile ricorrendo alla seguente equazione :

$$C_X = \frac{|i_d(X)|_{NPV}}{|i_d(R)|_{NPV}} \cdot \frac{n_R}{n_X} (D_R/D_X)^{3/2} C_R$$

che consente quindi di ottenere la retta di taratura relativa all'analita non standardizzabile.

Associando alla RDE una tecnica che non fornisca segnali controllati dalla sola diffusione ma bensì anche dalla velocità di trasferimento di carica, come ad esempio la voltammetria a scansione lineare di potenziale (LSV), si ottengono equazioni analoghe alle precedenti quando sono coinvolti processi reversibili, ovvero relazioni che contengono il termine ω se i processi sono irreversibili. In questi ultimi casi il metodo è ancora applicabile purché ω sia determinato indipendentemente.

Per verificare l'applicabilità del metodo proposto sono state determinate le concentrazioni di dinitrobenzene (DNB), chinone (Q) e α -naftilammina (NA) in soluzioni di dimetilsolfossido utilizzando il ferrocene

come sostanza di riferimento. Il buon accordo delle concentrazioni ottenute con quelle stimate per pesata diretta dell'analita è evidenziato in Tabella.

Analita	C sperimentali / mM		C calcolate mM
	NPV	LSV	
DNB	5.90	5.80	5.80
Q	8.10	8.30	8.20
NA	1.50	1.55	1.60

Accertata in tal modo la validità del metodo, questo è stato utilizzato per determinare le solubilità dei gas H_2 ed O_2 rispettivamente in dimetilsolfossido ed in acetonitrile utilizzando ancora il ferrocene come sostanza di riferimento; i valori ottenuti a $25^\circ C$ sono risultati essere : $1.4 \times 10^{-3} M$ per H_2 in DMSO e $8.0 \times 10^{-3} M$ per O_2 in CH_3CN . Essi risultano in soddisfacente accordo con i valori di letteratura (1.1 mM per H_2 ¹ e 8.1 mM per O_2 ²) ottenuti applicando più laboriose e delicate tecniche volumetriche o gas-cromatografiche.

- 1) IUPAC Solubility Data Series, C.L. Young (Ed.), Pergamon Press, vol. 5/6, Oxford, 1981.
- 2) J.M. Achord and C.L. Hussey, Anal. Chem., 52, 601 (1980).

GENERAZIONE DI ALCHILPIOMBO IDRURI DA SOLUZIONI ACQUOSE E RIVELAZIONE IN SPETTROMETRIA DI FLUORESCENZA ATOMICA NON DISPERSIVA.

Alessandro D'ULIVO, Roger FUOCO, Paolo PAPOFF

Istituto di Chimica Analitica Strumentale del C.N.R.
c/o Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università
Via Risorgimento, 35 - 56100 PISA

La generazione degli idruri di Et_3Pb^+ e $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$ con NaBH_4 in ambiente acido, è stata utilizzata in letteratura per la rivelazione di queste specie mediante spettrofotometria in assorbimento atomico, previa preconcentrazione mediante condensazione a bassa temperatura, con un limite di rivelabilità pari a 0.4 ng Pb/ml. Scarse informazioni sono riportate sul comportamento di questi idruri e sulle rese delle reazioni con NaBH_4 (1).

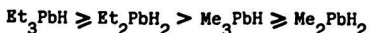
In questo lavoro, è stato condotto uno studio sistematico sul comportamento degli idruri di trialchil- e dialchilpiombo derivati (alchile = metile, etile). Tali idruri, generati mediante reazione in ambiente acido con sodio boridruro, erano inviati in corrente di argon ad una minifiamma argon-idrogeno e rivelati direttamente mediante fluorescenza atomica non dispersiva (NDAFS), utilizzando uno spettrometro descritto precedentemente (2).

In considerazione della possibile interazione tra questi idruri, e il materiale con cui erano realizzati la cella di reazione e la linea di trasferimento dei gas, è stato studiato il loro comportamento utilizzando quattro diversi tipi di materiali: silicone, PVC, teflon e vetro pirex.

Il materiale più inerte è risultato il vetro pirex, mentre gli altri materiali hanno mostrato un'interazione crescente nell'ordine:

teflon > PVC > silicone

Per esempio, nel caso di Et_3PbH è risultato un abbattimento dell'altezza del segnale pari al 15, 55 e 90% rispettivamente. Le specie caratterizzate dal maggior grado di interazione sono risultate nell'ordine:



L'idruro PbH_4 non ha mostrato, invece, apprezzabili interazioni con nessuno dei materiali considerati.

E' stato inoltre studiato l'effetto della luce su tali composti. Soltanto la specie Me_2PbH_2 ha mostrato una peculiare sensibilità. Infatti è stato trovato che effettuando la reazione di generazione dell'idruro in condizioni normali si ottenevano segnali altamente irriproducibili (fino al 100%). La protezione della cella di reazione e della linea di trasferimento dalla luce, ha permesso di ottenere riproducibilità entro il 5-10%.

Le condizioni ottimali di generazione degli idruri per le diverse specie sono state individuate in funzione dei seguenti parametri: acidità del campione, quantità di agente ossidante (H_2O_2), quantità di NaBH_4 .

I risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare che:

- le specie Me_3Pb^+ e Et_3Pb^+ hanno un comportamento molto simile, mostrando una risposta analitica uguale, indipendente dalla presenza di H_2O_2 . Tale risposta è circa 5 volte (se riferita all'altezza dei segnali) o 3,5 volte (se riferita all'area dei segnali) maggiore di quella del Pb^{2+} . Quest'ultimo valore dà una misura del rapporto delle quantità di idruro che realmente raggiungono l'atomizzatore. Da misure polarografiche (3), effettuate sulla soluzione dopo l'evoluzione degli idruri, è risultato che il 27% del Pb^{2+} ed il 90% del R_3Pb^+ inizialmente presenti sono state trasformati in specie volatili, con un rapporto pari a 3.3, in buon accordo con quello relativo alle aree dei rispettivi segnali;
- le specie $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$ hanno un comportamento alquanto diverso anche tra di loro: in assenza di H_2O_2 generano idruri con bassissime rese; in presenza di H_2O_2 , $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$ raggiunge una risposta analitica praticamente uguale a quella dei trialchil derivati, mentre quella del $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$ è risultata circa 2 volte più bassa.

Sulla base di tali informazioni, e di quelle già note sul piombo inorganico (4), è stato possibile mettere a punto una procedura analitica rapida per la determinazione in acque naturali dei trialchilpiombo e dialchilpiombo derivati accanto al piombo inorganico. Tale procedura prevede l'acidificazione del campione sino a 0.12 M in HCl e l'esecuzione delle seguenti tre misure:

- 1) 5 ml di campione in cella trattato con 1 ml di NaBH_4 10% (S1);
- 2) 5 ml di campione in cella trattato con 0.5 ml H_2O_2 4 M e, dopo 40 s circa, con 1 ml di NaBH_4 10% (S2);
- 3) 5 ml di campione in cella trattato con 0.1 ml EDTA 10^{-4} M, 0.5 ml H_2O_2 e, dopo 40 s circa, con 1 ml di NaBH_4 10% (S3).

In considerazione delle specie chimiche che, a seconda delle condizioni sperimentali, danno luogo ai corrispondenti idruri, i tre segnali sperimentali possono essere così espressi:

$$(1) S1 = \Delta_1 (C_{\text{Me}_3\text{Pb}} + C_{\text{Et}_3\text{Pb}})$$

$$(2) S2 = \Delta_1 (C_{Me_3Pb} + C_{Et_3Pb}) + \underline{\Delta_2 C_{Me_2Pb} + \Delta_3 C_{Et_2Pb}} + \Delta_4 C_{Pb}$$

$$(3) S3 = \Delta_1 (C_{Me_3Pb} + C_{Et_3Pb}) + \underline{\Delta_2 C_{Me_2Pb} + \Delta_3 C_{Et_2Pb}}$$

Nelle condizioni sperimentali da noi utilizzate, i rapporti tra i vari Δ_i sono risultati riproducibili entro il 3%, per cui, noti che siano tali rapporti, ogni qualvolta si ritiene necessario controllare i valori delle pendenze, è sufficiente misurare sperimentalmente, mediante il metodo delle aggiunte standard, il Δ_1 di una sola specie per poter calcolare tutti gli altri.

Il limite di rivelabilità è risultato pari a 0.005 e 0.06 ng Pb/ml per le specie organiche e per il piombo inorganico rispettivamente, con un range dinamico di 4 decadi.

Per quanto riguarda i termini sottolineati nelle equazioni (2) e (3), relativi ai dialchil derivati, essi non possono essere determinati neanche come somma in quanto le due specie sono caratterizzate in queste condizioni da risposte analitiche diverse. Utilizzando, però, una diversa acidità del campione (0.06 M HCl), e ripetendo le misure (1) e 3), è possibile calcolare, sebbene con sensibilità dimezzata, anche la somma delle concentrazioni di queste specie. Sulla base di ciò, utilizzando la procedura qui proposta, è possibile avere informazioni analitiche sui diversi composti presi in considerazione in soli 10 minuti. Una volta individuata la presenza di tali composti, desiderando avere ulteriori informazioni sulle concentrazioni delle singole specie, si può utilizzare uno dei metodi riportati in letteratura (5-7) basati su estrazioni multiple, derivatizzazione con reattivi di Grignard, separazione gas-cromatografica e rivelazione in spettrofotometria di assorbimento atomico o mediante detector a cattura di elettroni. Tutti questi metodi prevedono un tempo di analisi di 4 o 5 ore.

BIBLIOGRAFIA

- 1) H. Yamamuchi, F. Arai, Y. Yamamura, *Ind. Health*, 1981, **19**, 115.
- 2) A. D'Ulivo, C. Festa, P. Papoff, *Talanta*, 1983, **30**, 907.
- 3) M.P. Colombini, R. Fuoco, P. Papoff, *Ann.Chim. (Rome)* 1981, **71**, 609.
- 4) A. D'Ulivo, P. Papoff, *Talanta*, 1985, **32**, 383.
- 5) Y.K. Chau, P.T.S. Wong, O. Kramar, *Anal. Chim. Acta*, 1983, **146**, 211.
- 6) D. Charkraborti, W.R.A. De Jonghe, W.E. Von Mol, R.J.A. Van Clevenbergen, F.C. Adams, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2692.
- 7) D.S. Forsyth, W.D. Marshall, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 2132.

DISTRIBUZIONE DI METALLI IN TRACCE ALLA FOCE DEL FIUME ARNO IN FUNZIONE DI PARAMETRI FISICI ESTERNI.

Maria BETTI, Roger FUOCO, Paolo PAPOFF

Istituto di Chimica Analitica Strumentale del C.N.R.
c/o Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università
Via Risorgimento, 35 - 56100 PISA

Il letto del fiume Arno, per effetto delle maree, è percorso da strati di acqua di mare che, scivolando sul fondo si spingono sino a circa 10 Km dalla foce.

Lo spessore dello strato di acqua dolce - che galleggia sopra l'acqua di mare - dipende localmente dalla fase della marea e dalla portata del fiume.

Ad esempio, a 2,5 Km di distanza dalla foce, all'interno del fiume, lo strato dello spessore di acqua dolce era:

- 1,0 m e 2,0 m rispettivamente nel caso di marea montante e calante, con una portata del fiume pari a circa $90 \text{ m}^3/\text{s}$;
- 4,5 m nel caso di piena dell'Arno, con una portata del fiume pari a circa $360 \text{ m}^3/\text{s}$.

Era interessante verificare, per alcuni significativi elementi in tracce (cadmio, piombo e rame), se i relativi meccanismi di ripartizione tra acqua di fiume ed acqua di mare erano controllati meramente dalla diluizione o se la presenza di particolato, in sospensione o depositato sul fondo del fiume, giocasse un ruolo importante nella distribuzione tra fasi, a seconda del tipo di acqua con cui veniva in contatto.

Dall'insieme di misure effettuate in condizioni meteorologiche diverse, è stato evidenziato che l'interazione particolato-fase acquosa gioca, per il rame e per il piombo, un ruolo completamente diverso che per il cadmio.

In particolare, prendendo come parametro per la misura della diluizione la salinità, è stato trovato che lungo tutto il tratto di fiume preso in considerazione (2,5 Km all'interno sino a 0,4 Km all'esterno della foce):

- per quanto riguarda rame e piombo, le rispettive concentrazioni, sia negli strati superficiali che in quelli profondi, erano una funzione lineare della diluizione,
- per quanto riguarda il cadmio, la sua concentrazione, in qualsiasi punto della fase acquosa, era dipendente dalla quantità estratta dalle particelle solide in sospensione o sedimentate sul fondo (estrazione

per formazione di complessi solubili di Cl^-).

Quest'ultima quantità dipende dalla concentrazione di cloruro nella fase acquosa (salinità), dal tempo di contatto solido-soluzione e dalle modalità con cui questo contatto viene realizzato (scorrimento di strati acquosi lungo il fondale, turbolenza della fase acquosa).

In effetti è stato trovato che:

- a marea montante, in cui lo strato di acqua di mare scivolava lungo il letto del fiume in condizioni di non turbolenza, la concentrazione del cadmio:

- a) sul fondo andava crescendo dalla foce (0,05 ppb) sino al punto più interno osservato nel fiume (0,15 ppb). Da notare che la salinità dell'acqua al fondo era praticamente costante lungo il letto del fiume e pari a quella del mare;
- b) in superficie, nel tratto compreso tra -2,5 e +0,4 Km, aveva un valore pressochè costante di 0,05 ppb, indipendentemente dalla salinità;

- a marea calante, in presenza di leggera turbolenza, si è trovato che la concentrazione del cadmio:

- a) nello strato più profondo, a parità di quota, era praticamente costante lungo il letto del fiume presentando un valore massimo di 0.25 ppb al fondo ed un gradiente piuttosto ripido coinvolgente uno strato di acqua di circa 2.0 m di spessore;
- b) nello strato superficiale cresceva con la salinità, passando da 0.05 a 0.2 ppb nell'intervallo $0-26\text{‰}$ di salinità.

Nel caso dell'Arno in piena, la solubilizzazione del cadmio dai sedimenti non coinvolge più i soli strati di mare scivolanti sul fondo, in quanto il materiale sospeso è in continuo movimento disperso in maniera pressochè omogenea in tutto il volume di acqua. In questo caso, sia per acque superficiali sia per acque più profonde la concentrazione del cadmio risultò essere una funzione lineare della salinità e calcolabile in base all'equazione: $C=0.05+0.008S$.

**ANALISI DELLE CONCENTRAZIONI DI METALLI PESANTI E DI
COMPOSTI DI AZOTO E FOSFORO IN TRE CAROTE RADIODATATE ED
EVOLUZIONE STORICA DELL'INQUINAMENTO NELLA LAGUNA DI
VENEZIA**

B. PAVONI, R. DONAZZOLO, A. MARCOMINI, A. A. ORIO

Dipartimento Scienze ambientali
Facoltà di Chimica industriale
Calle Larga S. Marta 2137
30123 VENEZIA

Allo scopo di ricostruire l'evoluzione storica dell'inquinamento avvenuto a carico della Laguna di Venezia in concomitanza con lo sviluppo delle attività agricole, industriali e turistiche di questa area negli ultimi decenni, tre carote di sedimento (\varnothing 10 cm, l. 60 cm) prelevate nella zona della laguna di Venezia compresa tra la città di Venezia e la zona industriale di Porto Marghera, sono state sezionate (14, 12, 15 sez.), refrigerate e liofilizzate. Sul sedimento secco sono stati determinati i seguenti parametri:

densità, percentuale di carbonio organico, percentuale di materiale fine : frazione ($63 \mu\text{m}$);
concentrazione di N-nitrito, N-nitrato, N-ammonio, fosforo estraibile, inorganico e organico;
concentrazione di metalli pesanti;
e sulle acque interstiziali separate prima del congelamento:
pH, Eh;
concentrazioni di N-ammonio, N-nitrito, N-nitrato, fosforo reattivo.

Le tre carote sono state analizzate con la tecnica del Pb^{210} e del Cs^{137} . Per due carote è stata possibile una razionalizzazione dei dati in modo da ottenere dei valori affidabili di velocità di sedimentazione e dei profili profondità contro tempo, la terza è risultata perturbata e quindi non databile.

Le analisi dei nutrienti (composti di azoto e fosforo) sono state condotte secondo modificazioni delle metodologie riportate in ¹ sulla base dell'esperienza acquisita in questo laboratorio ².
Le analisi di tutti i metalli pesanti sono state effettuate con spettrofotometria di assorbimento atomico, metodo senza fiamma per il mercurio, con fiamma per tutti gli altri.

Particolare cura è stata devoluta alla preparazione del campione da sottoporre all'analisi strumentale. Sono stati confrontati due approcci: uno che comporta l'attacco alla matrice silicica del campione con HF , HNO_3 , HClO_4 in bomba di teflon, e uno che porta a una estrazione dei

metalli senza distruzione della matrice con HNO_3 8N a caldo. Per il mercurio è stato adottato un metodo che prevede l'uso di H_2SO_4 , HNO_3 , HCl a freddo, poi KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NH_4HCl .

RISULTATI

Anche se le carote sono state prelevate in un'area relativamente limitata della laguna di Venezia, i risultati delle due radiodazioni possibili hanno dimostrato delle velocità di sedimentazione alquanto differenti (0.31 e 0.55 cm/a) indicando che non è corretto generalizzare dei valori di velocità di sedimentazione come validi per tutta la laguna.

I profili di Eh hanno mostrato dei valori positivi (+186, +67, +16 mV) negli strati superficiali delle tre carote e dei valori negativi negli strati più profondi (-224, -204, -74 mV).

Questi andamenti, caratteristici per sistemi di questo tipo, sono strettamente legati ai differenti sistemi red-ox che si avvicendano con l'aumentare della profondità del sedimento.

Su questa base è possibile interpretare i profili delle quantità relative dei composti dell'azoto: percentuale relativamente più elevate di N-nitrato sono state rilevate negli strati superficiali e di N-ammonio in quelli profondi.

In ambienti non inquinati carbonio, azoto e fosforo sono presenti nel sedimento perchè costitutivi della materia organica che può in parte aver subito processi di diagenesi. In tali condizioni il rapporto atomico C/N/P è 106/16/1. Nelle tre carote questo rapporto risulta notevolmente stravolto: 47/5.4/1, 105/14/1, 72/8.6/1 e indica una presenza di sostanze nutrienti in eccesso rispetto a una condizione naturale e quindi una situazione di eutrofizzazione.

Dalle concentrazioni dei metalli pesanti rilevate nelle sezioni più profonde delle tre carote sono stati definiti dei valori di background, cioè dei valori di riferimento detti anche pre-"civilizzazione" sulla base dei quali viene misurato il grado di inquinamento di un sedimento. Tali valori sono i seguenti: Hg, 0.1; Pb, 25; Cd, 1; Ni, 20; Co, 15; Zn, 70; Cr, 20; Cu, 20; Fe, 20000; ppm. I dati delle concentrazioni dei metalli pesanti rilevati su tutte le sezioni delle tre carote sono stati sottoposti ad una "analisi delle componenti principali". Lo scopo di questo approccio è quello di stabilire delle combinazioni lineari delle variabili considerate (le concentrazioni dei metalli) in grado di spiegare la maggior parte della variazione totale. Lo scopo è quindi quello di ridurre il numero delle variabili con perdita limitata di informazione.

La normalizzazione dei dati è stata fatta sui livelli di background cioè considerando la grandezza: concentrazione del metallo nella sezione/ valore di riferimento. È stata così ottenuta un'unica unità di misura direttamente

collegata al fattore inquinamento. Si è verificato che due componenti spiegano più del 99% della varianza totale. La prima riflette fortemente il contributo della variabile conc. Hg e spiega il 71.5% della varianza totale, la seconda composta dalle concentrazioni di Zn e degli altri metalli correlati alla sua produzione nella zona di Porto Marghera (Cd, Co, Cu, Pb) spiega il 28%. Dai diagrammi che rappresentano i punteggi fattoriali di ciascun elemento campionario (sezione di carota) sul piano formato dagli assi della prima e seconda componente principale è stato possibile distinguere il diverso grado di inquinamento che caratterizza le stazioni dove sono state prelevate le tre carote. Diagrammando separatamente i punteggi relativi alla prima e seconda componente, ordinati per profondità di sezione, sono stati poi tracciati dei profili per le tre carote che mettono in luce il grado d'inquinamento di ogni sezione in rapporto con la profondità e quindi con il periodo di tempo in cui il sedimento si è stratificato. Questi risultati sono in accordo con delle osservazioni precedentemente pubblicate e relative all'inquinamento da metalli pesanti nella laguna di Venezia rilevato con lo studio sistematico dei sedimenti superficiali³ e hanno permesso oltre alla conferma dell'identificazione delle fonti dell'inquinamento (impianti cloro-soda e di produzione di zinco da blende) anche una stima dei periodi di maggior input inquinante.

Bibliografia

- 1-Strikland, J.D.H., Parson T.R., 1972, Handbook for seawater analysis, Bull. Fish. Res. Board. of Canada, (167), II. ed., 310 p.
- 2-Degobbis D., Donazzolo R., Ivancic I., Pavoni B., Marcomini A. Nutrient analyses in natural waters. A critical revision., in stampa.
- 3-Donazzolo R., Orio, A.A., Pavoni B., Perin G. Heavy metals in the sediments of the Venice lagoon, 1984, Ocean. Acta, 7, p. 25.

DETERMINAZIONE DI METABOLITI FOSFORILATI E DEL pH INTRACELLULARE IN
CELLULE TUMORALI TRAMITE SPETTROSCOPIA ^{31}P -NMR.

Luciana BELLITTO*, M.Perla COLOMBINI**, Ivo COZZANI⁺, C.Alberto VERACINI**

* Istituto di Patologia Medica I dell'Università di Pisa

** Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa

+ Dipartimento di Fisiologia e Biochimica dell'Università di Pisa.

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) del ^{31}P è una tecnica molto importante per lo studio di processi metabolici e bioenergetici in sistemi cellulari intatti. Essa si pone come metodo unico per la misurazione simultanea del pH intracellulare e della distribuzione dei metaboliti fosforilati presenti nell'ambiente intracellulare. La caratteristica più importante di questa tecnica è legata alla possibilità di seguire le variazioni biochimiche nello stesso momento in cui esse avvengono nelle cellule viventi in condizioni fisiologiche. Ciò permette di ottenere informazioni sul contenuto intracellulare di alcuni metaboliti in modo non distruttivo e non invasivo, senza, quindi, dover sottoporre il campione biologico a preliminari manipolazioni chimiche.

Questa tecnica è stata utilizzata per indagare su alcune linee cellulari tumorali. I risultati apparsi in letteratura sono contraddittori, in particolare per quanto riguarda la presenza di alcuni metaboliti quali la fosfocreatina e la glicerofosforilcolina. Tali contraddizioni trovano una spiegazione nel fatto che spesso vengono confrontate cellule tumorali con differenti età di crescita e con differente storia di crescita (cellule cresciute in vivo o in vitro).

Lo scopo di questo studio è stato quello di ottenere accurate informazioni mediante la tecnica ^{31}P -NMR sui processi di metabolismo energetico delle cellule tumorali ascite di Yoshida e di seguire il livello dei metaboliti e le variazioni di pH durante il loro ciclo di crescita.

Tale obiettivo è stato realizzato analizzando nel tempo cellule cresciute in ratti. Inoltre, per evidenziare specifiche variazioni dei metaboliti fosforilati in vivo, anche le somministrazioni di glucosio, dinitrofenolo e deossiglucosio sono state fatte sugli animali viventi. E' stato così possibile evidenziare alcuni interessanti andamenti tra il contenuto dei metaboliti identificati e il tempo di crescita

cellulare (tempo intercorso dal momento dell'inoculo delle cellule tumorali nel peritoneo del ratto al momento del prelievo).

In particolare, è stato trovato che analizzando le cellule dal 5° al 13° giorno di crescita il contenuto di fosfocreatina (PCr) e di adenosintrifosfato (ATP) aumentano, mentre quello del fosfato inorganico (P_i) diminuisce.

In corrispondenza a una migliore energizzazione cellulare, il pH intracellulare mostra valori sempre meno acidi andando da un minimo di 7.09 ± 0.05 del 5° giorno a un massimo di 7.33 ± 0.05 del 12° giorno di crescita. In Fig.1 viene riportato, come esempio, un confronto tra spettri ottenuti per cellule rispettivamente al 6°, 9° e 12° giorno di crescita: dallo spostamento del picco di risonanza del fosforo inorganico si ottengono le misure di pH.

Il glucosio, somministrato per evidenziare la prevalente via di utilizzo energetico dei carboidrati, ha provocato un aumento dei livelli di ATP e PCr e una diminuzione del livello di P_i , mantenendo il pH ad un valore costante di 7.22 ± 0.05 valore molto simile a quello delle cellule epatocite normali. Sia in queste condizioni che in cellule dopo il 10° giorno di crescita in condizioni basali si evidenzia un secondo pH intracellulare più acido ($6.9 \div 7.0$). Per capire a quali compartimenti cellulari tali pH appartenessero, è stato somministrato deossiglucosio, il quale, come è noto, viene metabolizzato solo nel compartimento citosolico e il picco di risonanza del suo prodotto fornisce una misura di pH equivalente a quella ottenuta dal P_i : i risultati ottenuti indicano che il pool di P_i a pH meno acido si trova nel compartimento citosolico. Per quanto riguarda il pool di P_i a pH più acido, non è stato ancora individuato il compartimento a cui può appartenere.

L'insieme dei dati ottenuti suggerisce che il processo principale di produzione di energia sia la fosforilazione ossidativa. A conferma di questa ipotesi, è stato somministrato dinitrofenolo -un disaccoppiante della fosforilazione ossidativa- ottenendo i risultati aspettati (scomparsa di ATP e PCr, aumento di P_i).

Questi risultati, mentre confermano la validità della tecnica applicata alle cellule normali e tumorali, indicano pure la necessità di studi più approfonditi ed articolati sulle variazioni metaboliche nella trasformazione neoplastica, studi che tengano conto anche delle caratteristiche specifiche delle linee cellulari normali.

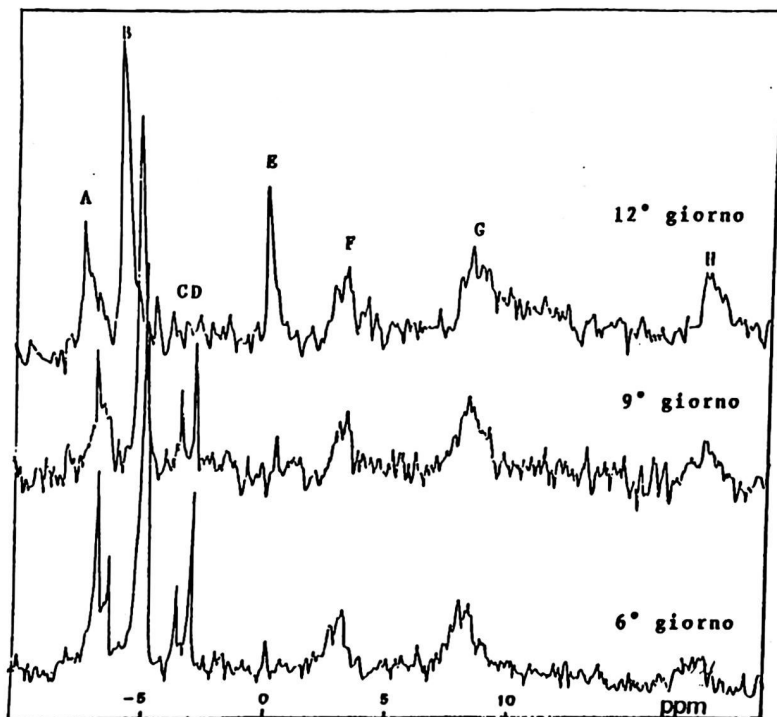


Fig.1: Spettri ^{31}P -NMR di cellule ascite di Yoshida al 6°, 9° e 12° giorno di crescita registrati a 40.5 MHz ($T=5^\circ\text{C}$, tempo di acquisizione 0.7 s, 5000 transienti a 70°). Assegnazione dei picchi: A fosforiletanolamina + adenosinmonofosfato + fosforilcolina, B fosforo inorganico, C glicerofosforiletanolamina, D glicerofosforilcolina, E fosfocreatina, F β -adenosindifosfato + γ -adenosintrifosfato, G α -adenosindifosfato + α -adenosintrifosfato + nicotinamide adenin dinucleotide, H β -adenosintrifosfato.

Impiego della gascromatografia spettrometria di massa nell'analisi ed identificazione di metaboliti della tossina T-2.

A. VISCONTI, A. BOTTALICO.

Istituto Tossine e Micotossine da Parassiti Vegetali, CNR, Bari.

La tossina T-2 (4,15-diacetossi-3-idrossi-8-isovalerossi-12,13-epositricotec-9-ene) è un metabolita tossico prodotto da varie specie di *Fusarium* che può causare rifiuto del cibo, vomito, necrosi della pelle, emorragie, leucopenia, disordini immunologici, infertilità, aborto e inibizione della sintesi proteica in vari animali e sistemi biologici(1). Essa è uno dei pochi tricoteceni che sono stati riscontrati in natura come contaminanti di prodotti vegetali destinati al consumo animale, ed è stata talvolta implicata in casi di micotossicosi. La presenza di residui della tossina e di suoi metaboliti in prodotti animali potrebbe creare seri problemi per la salute umana. Di conseguenza la conoscenza e lo studio dei metaboliti di questa micotossina negli animali riveste particolare importanza.

La gascromatografia spettrometria di massa (GC/MS) assume un ruolo essenziale ed indispensabile nello studio dei metaboliti della tossina T-2 negli animali non solo come tecnica di analisi qualitativa e quantitativa dotata di elevata sensibilità e selettività in matrici complesse, ma soprattutto come mezzo di identificazione di nuovi tricoteceni ottenuti dal metabolismo della tossina stessa.

In particolare è stato identificato nelle urine di bovini un nuovo metabolita della tossina T-2, l'iso TC-1 (3,15-diacetossi-4-idrossi-8-(3-metil-3'-idrossi-butirilossi)12,13-epositricotec-9-ene)(2). Esso è un isomero della TC-1 (un tricotecene isolato di recente che era considerato il principale metabolita della T-2 nei bovini) con i sostituenti in C-3 e C-4 rispettivamente invertiti. È stato possibile stabilire le relazioni strutturali esistenti tra i due isomeri mediante la preparazione di derivati (acetati, eteri trimetilsililici, trifluoroacetati) e confrontando i loro spettri di massa anche con quelli di altri tricoteceni (T-2 e iso T-2) aventi le stesse differenze di struttura chimica. Notevoli informazioni sono state ottenute con l'impiego di diverse tecniche di GC/MS (a impatto elettronico e a ionizzazione chimica in atmosfera di metano o ammoniaca). Entrambi i metaboliti sono stati trovati nelle urine ma, a differenza di quanto riportato in letteratura, la iso TC-1 è risultata in quantità considerevolmente superiori alla TC-1.

La GC/MS è stata impiegata con successo anche nella determinazione dei prodotti del metabolismo della tossina T-2 nei polli (3). Una scelta opportuna delle condizioni operative (SIM in ionizzazione chimica con selezione di due serie di ioni in due diversi intervalli del cromatogramma)

gramma) ha permesso la rivelazione simultanea degli 11 tricoteceni presenti negli escrementi di polli trattati con la tossina T-2. Dopo 18 ore dal trattamento con la tossina la maggior parte dei metaboliti è stata trovata negli escrementi, sebbene alcuni erano presenti in quantità considerevoli nel fegato e, a livello di tracce, nei polmoni. Nessun tricotecene è stato invece rivelato nel cuore e nei reni. Oltre ai metaboliti trovati da altri studiosi (HT-2, 15-acetossi T-2 tetraolo e T-2 tetraolo) (4), negli escrementi si è riscontrata la presenza di TC-3 (il principale metabolita anche negli organi), TC-1, 4-acetossi T-2 tetraolo, 8-acetossi T-2 tetraolo, iso TC-1 e T-2 triolo; nella stessa matrice è stata anche trovata la tossina T-2 non metabolizzata e un isomero non identificato del T-2 tetraolo monoacetato. Il confronto con i metaboliti presenti in colture di *Fusarium* produttori di T-2 (5) ha messo in rilievo l'esistenza di una certa correlazione nel metabolismo della T-2 negli animali e nei microrganismi.

È stato inoltre possibile individuare una nuova serie di tricoteceni caratterizzati dalla mancanza di un metile nel gruppo isovalerico laterale (in C-8) nei derivati della tossina T-2 aventi tale gruppo (T-2, HT-2, T-2 triolo e acetil T-2) (6). Il primo ad essere osservato è stato l'omologo dell'HT-2, presente insieme all'HT-2 stessa negli omogeneizzati di fegato di ratto trattati con la tossina T-2. Successivamente è stata osservata la tossina T-2 demetilata in colture di *Fusarium*. Infine questi composti demetilati sono stati riscontrati a livelli di tracce anche negli standard dei loro omologhi provenienti dal commercio. Tentativi di purificazione mediante TLC o HPLC delle tossine dagli omologhi metilati non hanno portato a risultati positivi, così che l'unico mezzo per la loro identificazione (dopo opportuna derivatizzazione) è rimasto la spettrometria di massa abbinata alla gascromatografia come tecnica di separazione.

Bibliografia.

1. Y. Ueno: *Trichothecenes. Chemical, biological and toxicological aspects.* Elsevier Publ., Amsterdam, 1983.
2. A. Visconti, L.M. Treeful, C.J. Mirocha: Biomed. Mass Spectrom. (in corso di stampa).
3. A. Visconti, C.J. Mirocha: Appl. Environ. Microbiol. **49**, 1286 (1985).
4. T. Yoshizawa, S.P. Swanson, C.J. Mirocha: Appl. Environ. Microbiol. **39**, 1172 (1980).
5. A. Visconti, C.J. Mirocha, A. Bottalico, J. Chelkowi: Mycotoxin Research **1**, 3 (1985).
6. A. Visconti, C.J. Mirocha, R.J. Pawlosky (in preparazione).

DETERMINATION OF CHOLINE-CONTAINING PHOSPHOLIPIDS IN DRUGS, FOODS AND
BIOLOGICAL SAMPLES, BY A NEW ENZYME SENSOR.

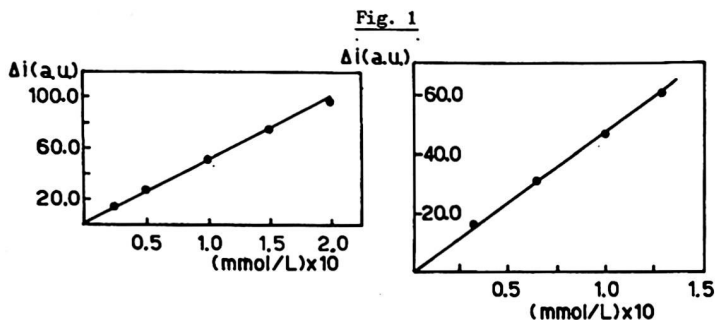
L. Campanella, M. Tomassetti,

(Dipartimento di Chimica - Università di Roma "La Sapienza")

M. Mascini, G. Palleschi,

(Dip. di Scienze. e Tecnol. Chim. II Università di Roma)

The choline enzyme electrode we lately developed (1,2), resulted to be have as a supersensor of very high efficiency: long life (> 3 months), fast response (< 2 min), good reproducibility ($SD \sim 1.3\%$). For all these characteristics it was employed in flux systems, by employing an opportune apparatus we constructed by assembling simple materials commercially available (3). Particularly we used an Orion oxygen electrode and an IL thermostated cell. The enzyme immobilization on nylon net resulted to be particularly useful, on the basis both of the obtained results and of the comparison with other physical (4) or chemical (3,5) immobilization methods we have also experimented. By combining the oxidation of choline, catalyzed by enzyme choline-oxidase, immobilized on nylon, with the enzymatic hydrolysis of phospholipids, catalyzed by phospholipase D in homogeneous solution, it was possible to perform determinations of choline and lecithin in standard solutions (Fig. 1 shows the calibration curves, obtained by flux measurements) and to determine lecithin in real matrixes.



This substance is present in many biological fluids, as human bile and serum and in many commercial drugs employed against the hepatic affections (cirrhosis, hepatocytes), the arteriosclerosis and some metabolic cerebral alterations. More lecithin is contained in many foods (flour, egg, ...), or to them added, as antioxidant or emulsifiant (chocolate, cakes....).

So we firstly performed analysis of biological fluids, in flux systems, and compared the results obtained with those obtained by an enzymatic-spectrophotometric method; the better performances of the enzymatic-electrochemical method were evidenced from different points of view. Particularly interferences (coloured substance can be interfering in one case and not in the other one) and minimum detection limit (100 times lower). The determination of the lecithin in these matrixes was particularly simple and accurate. The different pharmaceutical products (phials, capsules, grains, etc.) were only diluted and extracted with ethanol and, on the alcoholic extract, the determination was directly performed, at the most with a previous filtration or centrifugation.

The results were very good: accuracy was always not lower than 96%, precision, as SD < 2.5%. Actually the method and its possible comparison with the enzymatic-spectrophotometric one, were going to be applied to the determination of lecithin in foods.

References

- 1) L. Campanella, M. Mascini, G. Palleschi, M. Tomassetti: "The CAN-AM Chemical Congress" (Montreal) 3/6/1984.
- 2) L. Campanella, M. Mascini, G. Palleschi, M. Tomassetti: Clin. Chim. Acta (Submitted).
- 3) L. Campanella, M. Tomassetti, B. Rappuoli, M.R. Bruni: Amer. Intern. Biotechn. Lab. (Submitted).
- 4) L. Campanella, F. Bartoli, B. Rappuoli, M. Tomassetti: "Journées d'électrochimie 85", (Firenze) 28/5/1985.
- 5) L. Campanella, M. Tomassetti: "Biotech. RIA 85 Intern. Symposium", (Rome) 16/4/1985.

DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DELLE VARIE FORME DELL'ALLUMINIO NEGLI ACCIAI MEDIANTE FLUORESCENZA RX.

R. Grimaldi, V. Paris, E. Mariani
Nuova Italsider S.p.A. - Taranto

La massima parte degli acciai colati in CCO viene trattata con alluminio che ha una duplice funzione:

- agente calmante del bagno
- controllore del grano.

Il bagno liquido di acciaio prodotto con sistemi di conversione ossidativa contiene quantità notevoli di O_2 disciolto. Esso avrà la tendenza, durante il processo di solidificazione, alla separazione di ossidi metallici ed allo svolgimento di gas sotto forma di bolle. E' necessario, perciò, bloccare tale ossigeno per impedire il verificarsi dei fenomeni sopra descritti. L'alluminio, data la sua elevata affinità chimica per l'ossigeno, si presta molto bene all'operazione tenuto conto anche del suo basso costo. Esso, inoltre, ha il potere di legare "l'azoto mobile" in un composto abbastanza stabile (AIN) che funziona da agente antinvecchiante. E' pertanto necessario un monitoraggio in tempo reale delle varie forme dell'alluminio durante gli stadi di fabbricazione dell'acciaio.

Molti sono i metodi che permettono la determinazione delle varie forme dell'alluminio negli acciai. Sfortunatamente le metodologie che possono dare i migliori dettagli dal punto di vista quali-quantitativo sono anche le più lunghe. I metodi fisici permettono di determinare con buona precisione le forme dell'alluminio in un campione solido. Fra i metodi fisici abbiamo scelto quello a fluorescenza a Raggi X che permette il riconoscimento delle varie forme, solubili e insolubili, dell'alluminio dal momento che esse danno luogo alla emissione di fluorescenza della riga $k_{\beta 1}$ con frequenze differenziate dovute al diverso livello energetico dello elettrone interessato alla transizione $M \rightarrow K$. Tale differenziazione in frequenza si traduce in uno spostamento angolare definito dalla legge di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda = nhc/\Delta E.$$

fig.1-visualizza l'andamento delle curve 2θ - intensità FRX per il

reperimento delle posizioni angolari relative all'Al metallico ed al $1'Al_2O_3$.

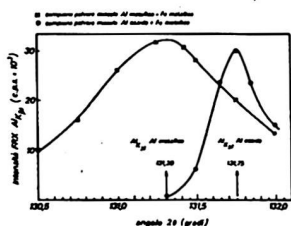


Fig. 1 - Andamento delle intensità FRX, in funzione dell'angolo 2θ per il separimento della posizione dei picchi Al_2O_3 .
c.a.a. = conte per secondo

A riprova tre campioni di acciaio contenenti rispettivamente 0,008%, 0,028% e 0,063% di Al solubile sono stati misurati nelle condizioni e per gli stessi intervalli angolari 2θ .

In fig. 2 è riportato l'andamento delle curve 2θ -intensità.

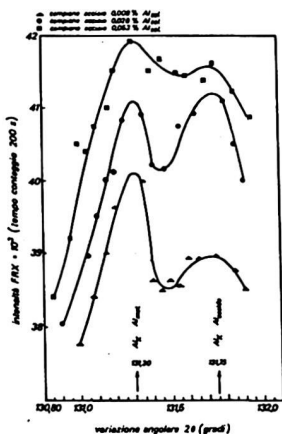


Fig. 2 - Andamento delle curve intensità FRX - angolo 2θ per campioni di acciaio comune

Come si può notare, oltre ad una buona separazione dei due picchi in corrispondenza dei due angoli 131,30 e 131,75, si ha anche un buon accordo sulle intensità relative in funzione delle concentrazioni.

Resta, ora, da verificare sperimentalmente la possibilità su accennata di effettuare la analisi quantitativa dell'Al solubile.

In fig. 3 è riportato il grafico intensità-concentrazioni di 29 campioni di acciaio di nostra produzione.

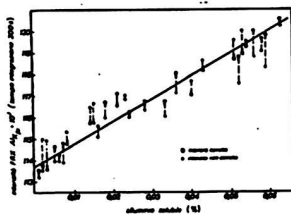


Fig. 3/ - Campioni di acciaio di produzione. Curve di lavoro per Al_{100} .

Si può concludere, quindi, che è possibile un'analisi del tipo proposto.

CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE DI ACCIAI AUSTENITICI DI IMPIEGO IN
TECNOLOGIE NUCLEARI MEDIANTE SPETTROSCOPIE FOTOELETTRONICHE.

E.Desimoni, C.Malitesta

Laboratorio di Chimica Analitica, Dipartimento di Chimica
dell'Università, Via G.Amendola 173, 70126 Bari, Italia

J.C.Riviere

Material Development Division, AERE, Harwell, Oxfordshire, U.K.

E' noto che il combustibile nucleare, completato il periodo di irraggiamento, subisce una serie di trattamenti il cui scopo e' il recupero dei materiali pregiati, fissili o fertili, in esso contenuti e la riduzione volumetrica delle scorie di scarico.

Il riprocessamento per via umida comporta la dissoluzione del combustibile esausto in soluzioni a base di acido nitrico concentrato bollente, ad es. HNO_3 12.5 M + NH_4F 0.025 M + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M a 120-160 C: lo ione F^- complessa gli ioni in soluzione e lo ione Al^{3+} riduce l'aggressivita' del fluoruro libero in soluzione.

L'aggressivita' chimica di tali dissolventi impone l'uso di materiali dotati di elevata resistenza alla corrosione, quali alcune leghe speciali e particolari acciai inossidabili. La composizione di alcuni tra i materiali piu' usati e' riportata in Tabella. In generale si tratta di materiali contenenti alte percentuali di Cr e basse percentuali di C in quanto in presenza di quest'ultimo si puo' avere la precipitazione al bordo-grano di carburo di cromo. I risultati finali sono l'impoverimento dello strato superficiale protettivo di ossido di Cr(III) e l'insorgere della corrosione intergranulare. Alternativamente vengono aggiunte alla lega piccole percentuali di elementi leganti (Nb,Ti,Zr etc.) capaci di reagire selettivamente con il carbonio. Gli acciai austenitici a basso contenuto di carbonio, quali ad es il 304-L, sono tra i materiali piu' largamente impiegati in quanto offrono un buon compromesso tra costo e resistenza alla corrosione.

La letteratura riporta numerosi esempi di studi sulla corrosione di tali acciai in fase liquida di acido nitrico concentrato. Al contrario non esiste alcuna informazione sulla corrosione degli stessi materiali esposti ai vapori del mezzo dissolvente anche se, talvolta, questa puo' essere altrettanto pesante che in fase liquida.

In tale contesto e' recentemente iniziata una indagine (1) volta alla caratterizzazione dei processi di microcorrosione di campioni di acciaio inossidabile 304-L stagionato per diversi periodi di tempo in fase vapore di acido nitrico concentrato bollente. La ricerca, in parziale collaborazione con il gruppo di Analisi di Superficie dell'AERE, Harwell, Oxfordshire, U.K., e' condotta impiegando prevalentemente spettroscopie di fotoelettroni e microscopia elettronica a scansione (SEM).

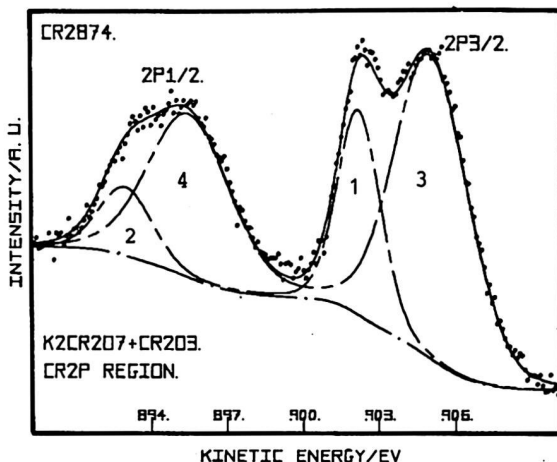


Figura 1: Spettro XPS relativo al livello 2p del Cr di un campione di $K_2Cr_2O_7+Cr_2O_3$; 1-2 Cr(VI); 3-4 Cr(III); chemical shift Cr(VI) - Cr(III): 2.8 eV; sorgente di eccitazione: Al $K\alpha$

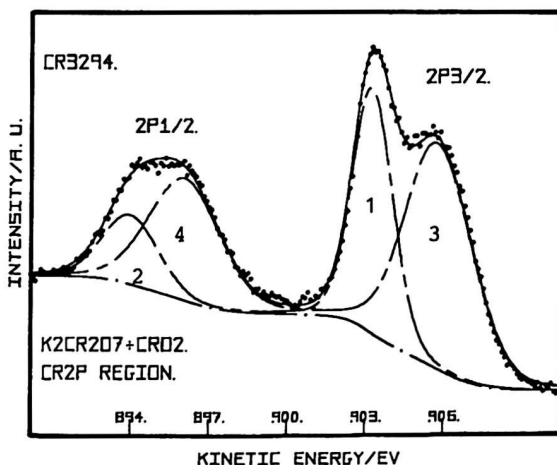


Figura 2: Spettro XPS relativo al livello 2p del Cr di un campione di $K_2Cr_2O_7+CrO_2$; 1-2 Cr(VI); 3-4 Cr(IV); chemical shift Cr(VI) - Cr(IV): 2.5 eV; sorgente di eccitazione : Al $K\alpha$

Come indagine preliminare si e' resa necessaria una piu' precisa attribuzione dei parametri spettrali relativi alle varie specie presenti sulla superficie dei campioni in quanto i dati riportati in letteratura risultavano alquanto discordanti o incompleti (vedere ad es. i rif.2-5). Particolare attenzione e' stata posta alla identificazione di specie ad alto numero di ossidazione quali Cr(VI), Mn(VII), Ru(VIII) etc., in quanto catalizzatrici dei processi di corrosione: per esempio e' stato dimostrato (6) che in presenza di concentrazioni dell'ordine di 0.01 M di Cr(VI) la velocita' di corrosione aumenta di 1-2 ordini di grandezza.

I risultati ottenuti hanno messo in evidenza che le discrepanze riscontrabili in letteratura possono essere attribuite non solo ai problemi di calibrazione interlaboratori ma, talvolta, ad una inesatta attribuzione delle energie di legame alle varie specie. E' questo il caso del livello $2p_{3/2}$ del CrO₂ che sulla base dei nostri studi (vedere Fig. 1 e 2) e' risultato cadere a energie di legame maggiori di quelle del corrispondente livello nel Cr₂O₃ e non minori come precedentemente riportato in letteratura (3).

E' stata inoltre controllata la stabilita' delle specie interessate sotto bombardamento ionico al fine di una piu' corretta interpretazione dei profili di concentrazione in profondita' ottenuti mediante "sputtering".

Sulla base dei parametri spettrali raccolti e utilizzando un programma di trattamento dati opportunamente messo a punto sono stati analizzati gli spettri relativi ad alcuni campioni di acciaio trattati in diverse condizioni sperimentali: i risultati verranno presentati e brevemente discussi.

TABELLA

	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Cu	Mo	C	Nb
Coronel-230	1.8	34.0	bal	0.30	0.30	0.13	0.01		0.4	
HAP0-20	16.0	25.0	50.0	0.40	0.60	1.0	1.0	6.0	0.02	
Uranus-65	bal	25.0	20.0	0.05	1.0				0.02	"0
304-L	bal	18.8	9.8	0.53	1.3				0.02	

RIFERIMENTI

- 1) E. Desimoni, J.C. Riviere, P.G. Zamboni, Atti del XV Congresso Nazionale SCI, Grado (1984) 119
- 2) G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1675 (1973)
- 3) I. Ikemoto, K. Ishii, S. Kinoshita, H. Kuroda, M.A. Alario-Franco, J.M. Thomas, J. Solid State Chem., 17, 425 (1976)
- 4) K. Asami, K. Hashimoto, Corrosion Sci., 17, 559 (1977)
- 5) P. Mills, J.L. Sullivan, J. Phys. D: Appl. Phys., 16, 723 (1983)
- 6) R.F. Maness, Battelle-Northwest, Richland, Washington D.C. USA), report BNWL-CC-449, Jan 1966

INDAGINE SULLA STRUTTURA CHIMICA SUPERFICIALE DI FILMS POLIMERICI
 PRODOTTI MEDIANTE SCARICHE IN PLASMI: RUOLO EMINENTE DELLA
 SPETTROSCOPIA DI FOTOELETTRONI DA RAGGI X.

L. SABBATINI, C. MALITESTA

Dipartimento di Chimica - Laboratorio di Chimica Analitica

Universita' di Bari - via Amendola 173 70126 Bari

Negli ultimi anni la sintesi di materiali polimerici mediante scariche in plasmii e' stata oggetto di crescente interesse, sia dal punto di vista della ricerca di base che applicata. La tecnologia dei plasmi rappresenta un sistema non tradizionale ma molto promettente per produrre films polimerici con particolari proprieta' fisiche, chimiche, meccaniche, elettriche ed ottiche e con precise caratteristiche superficiali (porosita', bagnabilita', etc.). I risultati di indagini recenti (1) hanno chiaramente indicato che la struttura chimica degli strati piu' esterni e' praticamente quella che determina le proprieta' di maggior interesse nei polimeri e, di conseguenza, le tradizionali tecniche spettroscopiche (IR, NMR, ESR) generalmente utilizzate per indagini strutturali su questi materiali hanno dovuto essere affiancate e, per molti aspetti, sostituite da tecniche tipicamente di superficie, in primis la Spettroscopia di Fotoelettroni da Raggi X (XPS o ESCA).

La presente relazione riporta i risultati ottenuti dall'analisi, mediante tecnica ESCA, di fluoropolimeri depositati in films sottili in scariche a radiofrequenza alimentate con miscele C2F6-H2. E' stata valutata l'influenza di alcuni parametri (caratteristiche elettriche della scarica, temperatura di deposizione, composizione della miscela gassosa) sulla struttura chimica e sul meccanismo di crescita dei fluoropolimeri con lo scopo di definire le condizioni sperimentali per produrre films polimerici con determinata stechiometria e struttura.

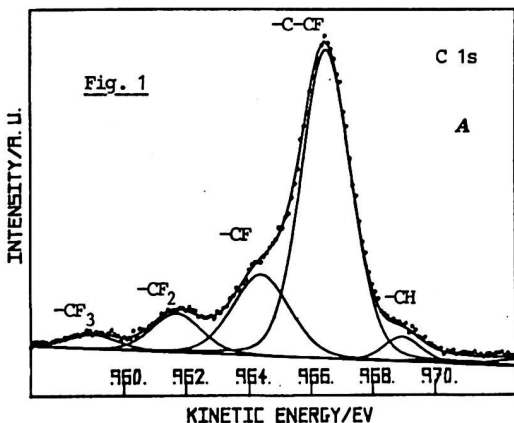
I campioni da analizzare sono stati depositati su substrati di oro o zaffiro in un reattore (2) operante con potenza di ingresso costante e pari a circa 40 W, a due diversi valori di voltaggio picco-picco: 1200 V (H.V.) e 850 V (L.V.). La percentuale di idrogeno nella miscela di alimentazione e' stata variata nell'intervallo 20-70%. La temperatura di deposizione veniva misurata con un termometro posizionato nelle immediate vicinanze del substrato cosi' da lasciar depositare il polimero anche sul bulbo del termometro stesso.

Le analisi ESCA dei films depositati nelle citate condizioni sperimentali sono state effettuate con uno spettrometro Leybold-Heraeus LHS 10. Gli spettri, acquisiti in modo digitale da un microcomputer Apple II interfacciato allo spettrometro (3), sono stati analizzati con computer IBM 4341 usando un programma iterativo di fitting non lineare con il metodo dei minimi quadrati basato su di una

funzione somma Gaussiano-Lorentziana.

Sono state analizzate, nei dettagli, le zone di energie di legame corrispondenti ai livelli 1s del carbonio, dell'ossigeno e del fluoro e al livello 2s del fluoro.

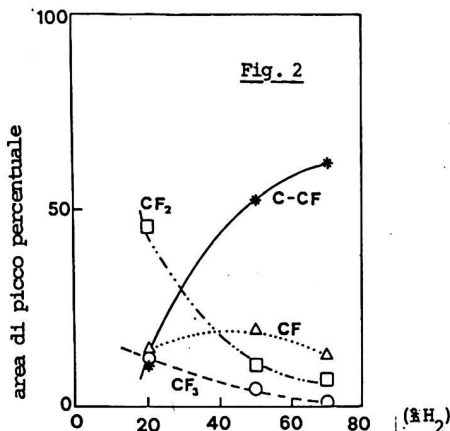
La figura 1 riporta uno spettro tipico registrato nella zona del carbonio. Come si vede il profilo spettrale e' particolarmente complesso: un fitting accurato richiede una serie di picchi attribuiti, sulla base dell'energie di legame, ai gruppi CF₃, CF₂, CF, C-CF e CH. La stechiometria totale del film (F/C) ricavata dalla stima dell'area totale sotto i segnali del C1s e F1s, dopo opportuna correzione con i fattori di sensibilita' relativa (4-5), e' risultata essere strettamente correlata alle condizioni elettriche di scarica ed alla composizione della miscela gassosa.



La valutazione delle aree dei picchi componenti la zona del carbonio ha inoltre permesso di ottenere la distribuzione percentuale dei diversi gruppi fluorinati (e quindi indicazioni sulla struttura del polimero) in funzione dei vari parametri sperimentali, come ad esempio la composizione della miscela di alimentazione del plasma (vedi fig. 2).

Indagini ESCA sono state effettuate anche su fluoropolimeri depositati nelle stesse condizioni di scarica ma a diversi stadi di crescita. I risultati hanno indicato che, per esempio, sotto regime di H.V., con una miscela gassosa 50:50 H₂-C₂F₆, il precursore del film e' un polimero tipo teflon -(CF₂) - che, a lunghi tempi esposizione al plasma, si trasforma in un polimero con stechiometria CF_{0.6}. Le variazioni della struttura e della stechiometria globale del film sono

legate alla competizione tra i processi di "etching" e di polimerizzazione che avvengono simultaneamente nel plasma ad opera delle specie, radicaliche e non, in esso presenti.



Per avere indicazioni sulla omogeneità della composizione dei films polimerici nella regione superficiale, è stato inoltre calcolato il rapporto di intensità dei segnali F1s/F2s. Il libero cammino medio dei fotoelettroni emessi dal livello 2s del fluoro è infatti molto maggiore di quello dei fotoelettroni emessi dal livello 1s per cui l'andamento del rapporto di intensità F1s/F2s può dare effettive indicazioni sulla omogeneità o meno della distribuzione dei gruppi fluorinati all'interno del polimero.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A.Dilks; chapter 5 in *Electron Spectroscopy*, vol.4; C.R.Brundle, A.D. Baker Ed.; Academic Press, London, 1981 and references therein.
- 2) R.D'Agostino, F.Cramarossa, S.DeBenedictis and G.Ferraro, *J.Appl.Phys.* 52, 1259 (1981).
- 3) E.Desimoni, lavoro in preparazione.
- 4) C.D.Wagner; *Anal. Chem.*, 44, 1050 (1972)
- 5) L.Sabbatini, C.Malitesta, E.Desimoni, P.G.Zambonin; *Annal.Chim.(Rome)*, 74, 341 (1981).

SCELTA DELLE VARIABILI RILEVANTI MEDIANTE CLASSIFICAZIONE BAYESIANA
PROGRESSIVAM.Forina, S.Lanteri, M.Castino * e R.LeardiIstituto di Analisi Farmaceutiche ed Alimentari
Università di Genova

* Istituto Sperimentale per l'Enologia di Asti

Molte determinazioni analitiche vengono effettuate per valutare l'appartenenza o meno di un campione ad una determinata categoria. P.e., le analisi cliniche hanno lo scopo di determinare se il campione analizzato caratterizza un individuo come "sano" o come "malato".

Il costo crescente delle determinazioni analitiche rende sempre più attuale la ricerca delle variabili essenziali per effettuare questo tipo di classificazione.

I metodi noti per effettuare queste scelte sono o metodi univariati (in cui vengono scelte le variabili in base alla loro capacità classificatrice, quando utilizzate singolarmente) o metodi multivariati, in cui vengono considerate anche le correlazioni tra le variabili.

Il metodo univariato sceglie le variabili in base al rapporto varianza interclassi/varianza intraclassi, o in base al numero di campioni classificati correttamente da ogni variabile.

Tra i metodi multivariati sono diffusi l'analisi delle corrispondenze (1), la stepwise linear discriminant analysis (2) e la scelta dopo decorrelazione (3).

L'analisi delle corrispondenze, come la simile tecnica delle mappe spettrali (4), è stata poco utilizzata con dati chimici; essa lascia un certo margine di soggettivismo nell'interpretazione dei grafici dei fattori e poco si presta all'utilizzazione da parte di personale non addestrato.

La LSDA è basata su di un modello statistico semplificato. In questo modello si suppone che le categorie, oggetto del problema, siano caratterizzate da uguali matrici di dispersione e differiscano unicamente per i valori medi delle variabili. Ciò è sicuramente non vero in moltissimi casi reali, relativi a problemi chimico-clinici o di analisi alimentari. E' pertanto possibile pensare che un metodo, che tenga conto delle diverse correlazioni che le variabili presentano nelle varie categorie, possa fornire risultati migliori.

Il metodo che qui viene presentato (stepwise bayesian analysis,

SBA) si basa sulla tecnica bayesiana (5), in cui la classificazione viene effettuata sulla base di modelli gaussiani multivariati differenti da categoria a categoria.

Le variabili sono selezionate una ad una, considerando l'abilità di classificazione risultante dall'utilizzazione delle N variabili precedentemente selezionate (zero nel primo ciclo) e di una delle rimanenti. La variabile, che aggiunta a quelle preselezionate riduce di più gli errori di classificazione, viene selezionata e ci si porta al ciclo successivo con N+1 variabili.

Poichè il modello gaussiano multivariato alla base dell'analisi bayesiana può presentare una elevata capacità di classificazione, ma una bassa capacità di predizione quando le categorie sono compenstrate, la tecnica SBA può essere effettuata dividendo il set dei dati in due sottoinsiemi, uno dei quali (evaluation set) non viene utilizzato nei calcoli dei parametri statistici e pertanto risulta costituito da campioni di cui si suppone non conoscere la categoria. Questa deve pertanto essere predetta dalla tecnica statistica multivariata. Con l'introduzione dell'evaluation set, la SBA è guidata dalla somma degli errori di classificazione e di predizione.

Poichè la scelta delle variabili deve tener conto anche del costo della determinazione analitica e del significato delle variabili in relazione al problema (p.e., facilità di "correggere" un campione alimentare per azione su di una variabile piuttosto che su di un'altra), l'uso della SBA è stato studiato in modo da poter favorire la scelta di variabili facilmente determinabili o difficilmente adulterabili a scapito di altre di più costosa determinazione o più facilmente manipolabili.

Su set di dati reali, relativi a problemi alimentari o clinici, la SBA ha dato risultati migliori della SLDA e delle tecniche univariate nel senso che ha reso possibile la scelta di un numero di variabili minore e/o con migliore capacità di classificazione e predizione.

Nel caso del dataset "VINI", costituito da 178 campioni di Barolo, Barbera e Grignolino caratterizzati da 27 variabili misurate (chimiche e chimico-fisiche), già esaminato da questo gruppo di ricerca e utilizzato anche da gruppi di ricerca statunitensi per l'illustrazione di tecniche multivariate, la SBA ha permesso di ottenere un subset di cinque variabili con capacità di classificazione e predizione praticamente del 100% (99.92% in predizione), con un sensibile miglioramento rispetto a tutte le altre tecniche menzionate.

- 1) J.P.Benzecri, "L'analyse des donnees. 2 L'analyse des correspondance" Bordas, Paris, 1982
- 2) A.Ralston e H.S.Wilf, "Mathematical methods for digital computers", Wiley, New York, vol.1, 1960
- 3) B.R.Kowalski, "Chemometrics: Theory and Application", Wiley, New York, 1977
- 4) P.J.Lewi, "Multivariate data analysis in industrial practice", Wiley, New York, 1982
- 5) T.W.Anderson, "An introduction to multivariate statistical analysis", Wiley, New York, 1958.

LIMITI DI LINEARITA' DELLE FUNZIONI DI GRAN NELLE TITOLAZIONI POTENZIOMETRICHE

Carlo MACCA', G. Giorgio BOMBI

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica
Università di Padova

Il metodo di Gran, che consente l'estrapolazione lineare del volume d'equivalenza delle titolazioni potenziometriche, trova un impiego sempre più diffuso, particolarmente nelle titolazioni con elettrodi iono-selettivi, anche con titolatori automatici. I presupposti perchè le funzioni di Gran siano effettivamente lineari sono :

I - che la forza elettromotrice della cella di titolazione sia funzione lineare del logaritmo della concentrazione d'equilibrio della specie titolata, oppure di quella titolante, anche quando l'elettrodo è direttamente sensibile ad una specie differente da queste;

II- che la quantità d'equilibrio (in mol) dell'una o dell'altra delle specie suddette vari linearmente col volume di titolante aggiunto, cioè che la reazione di titolazione sia "quantitativa" (il reagente in difetto deve essere consumato completamente, e dalla sola reazione di titolazione).

In generale queste condizioni non possono essere esattamente soddisfatte, ed esiste una parte più o meno ampia della titolazione in cui la funzione di Gran devia dalla linearità in entità tale, da contribuire con un errore apprezzabile sul volume d'equivalenza. E' quindi necessario di volta in volta prevedere quale sia l'effettivo intervallo di titolazione che permetta una corretta estrapolazione della funzione di Gran.

Precedenti Autori danno generici criteri di massima, oppure suggeriscono dispendiose simulazioni numeriche. Abbiamo sviluppato semplici relazioni che permettono di identificare rapidamente, mediante calcolo numerico oppure con l'aiuto di diagrammi logaritmici, l'intervallo di titolazione in cui le esigenze sopracitate sono soddisfatte. Abbiamo preso in esame titolazioni basate su reazioni acido-base (acidi o basi forti, acidi o basi deboli monoprotici o poliprotici), di precipitazione, di complessamento, ossido-riduttive, per soluzioni di singoli analiti o di miscele. Ognuna di queste reazioni esige un trattamento differenziato. A titolo di esempio, esaminiamo in qualche dettaglio la titolazione del fluoruro con calcio e la titolazione inversa.

Nella titolazione del fluoruro con calcio,



la condizione (II) richiede che, per ogni punto della titolazione utile per l'estrapolazione prima del punto d'equivalenza le moli di ione fluo-

ruro libero siano identiche all'eccesso stechiometrico di analita:

$$n_F = n_F^o - 2 n_{Ca}^t \quad (2)$$

Si dimostra facilmente che estrapolando soltanto punti per cui

$$n_F - (n_F^o - 2 n_{Ca}^t) < \delta n_F^o \quad (3)$$

l'errore relativo sul volume d'equivalenza non può superare il valore δ . Sostituendo i vari bilanci di massa, la condizione (3) diventa

$$2[Ca^{2+}](V^o + V) < \delta C_F^o V^o \quad (4)$$

e, trascurando la diluizione,

$$2[Ca^{2+}] < \delta C_F^o \quad (5)$$

Analogamente, la condizione di linearità dopo il punto d'equivalenza risulta:

$$[F^-] < \delta C_F^o \quad (6)$$

Le equazioni (5) e (6) possono fornire facilmente vuoi l'intervallo di titolazione utile per la linearizzazione per un dato valore di C^o , vuoi la concentrazione minima per cui la funzione di Gran risulta lineare in un intervallo prefissato. Ad esempio, la titolazione del fluoruro $1.0 \cdot 10^{-2} M$ ($pK_{80} = 10.0$) risulta linearizzabile con una deviazione massima dell'1% fino all'85% del volume d'equivalenza; dopo il punto d'equivalenza, tornerebbe ad essere lineare soltanto con un eccesso di titolante superiore al 200%. E' quindi evidente la convenienza di sfruttare soltanto punti della titolazione in eccesso d'analita, per i quali, per di più, anche la condizione I è più facilmente verificata.

Nel caso della titolazione inversa, la condizione di linearità è, prima del punto d'equivalenza,

$$[F^-] < 2 \delta C_{Ca}^o \quad (7)$$

(verificata, per una soluzione 0.010 M, fino al 70% della titolazione); dopo il punto d'equivalenza

$$[Ca^{2+}] < \delta C_{Ca}^o$$

(verificata a partire da un eccesso del 5% circa).

Tutte le previsioni teoriche per le titolazioni discusse sono state verificate sperimentalmente.

In generale, per una corretta applicazione dei criteri sopra descritti sono necessarie una conoscenza grossolana della concentrazione dell'analita (che può essere ricavata da un trattamento preliminare dei dati stessi della titolazione) e una conoscenza sufficientemente approssimata della costante d'equilibrio della reazione di titolazione, che è in effetti il punto più critico.

RICERCHE CHEMOMETRICHE PER LA CARATTERIZZAZIONE
E CLASSIFICAZIONE DI PRODOTTI ALIMENTARI

I. Moret, G. Scarponi, G. Capodaglio, P. Cescon.

Cattedra di Chimica Analitica, Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia, 30123 Venezia.

Precedentemente ¹ si è studiata la possibilità di classificare quattro vini bianchi veneti utilizzando 19 parametri chimico-analitici (componenti inorganici ed alcuni alcoli) ed elaborando i dati mediante due metodi di analisi statistica multivariata ²: l'analisi discriminante ed il metodo dei prossimi più vicini (KNN, K-nearest neighbors). Utilizzando dati relativi a tre annate, l'errore reale atteso per la classificazione era stimato, rispettivamente, dell'8.7% e del 15.2%.

Poiché le concentrazioni medie dei componenti possono variare nelle annate a causa di fattori ambientali, per ottenere risultati maggiormente significativi è opportuno considerare un elevato numero di annate. A questo scopo sono stati analizzati campioni provenienti da altre vendemmie e i dati ottenuti aggiunti a quelli già disponibili. Inoltre, poiché un altro aspetto importante di questa ricerca è la valutazione di diversi metodi chemometrici ³ di "Pattern Recognition", è stato preso in considerazione anche il metodo statistico SIMCA ² (soft independent modelling of class analogy). Questo metodo si propone di individuare modelli di classe sfruttando le somiglianze fra gli elementi della stessa classe piuttosto che le differenze.

Con la nuova serie di dati l'errore reale atteso per la classificazione dei quattro tipi di vino è stato stimato del 13.2%, utilizzando l'analisi discriminante, e del 23.2%, utilizzando il metodo KNN. Ciò conferma una maggiore efficienza dell'analisi discriminante rispetto al metodo KNN. La minore capacità di classificazione, rispetto a quanto ottenuto in precedenza, può essere attribuita alla maggiore variabilità dei parametri in presenza di un numero superiore di annate. Il metodo SIMCA non consente invece di ricavare per tutti i tipi di vino dei modelli statisticamente significativi a causa probabilmente di una non adeguata struttura dei dati.

Un'altra serie di parametri molto utile per la caratterizzazione e classificazione dei vini sembra essere quella relativa a componenti dell'aroma ⁴⁻⁵. Per questo motivo sono stati determinati per gascromatografia in colonna capillare 22 componenti volatili dell'aroma. Risultati preliminari delle elaborazioni statistiche indicano che alcuni di questi componenti sono significativi per la caratterizzazione e classificazione dei vini DOC.

- 1) I. MORET, G. SCARPONI, G. CAPODAGLIO, V. GIROMINI, P. CESCONE, *Ann. Chim.*, 74, 73 (1984).
- 2) D.L. MABSART, A. DIJKSTRA, L. KAUFMAN, "Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures", Elsevier, Amsterdam, 1978:
- 3) H. VAN DER VOET, R.A. DOORNBOS, M. MEENS, G. VAN DE HAAR, *Anal. Chim. Acta*, 159, 159 (1984).
- 4) A.C. NOBLE, R.A. FLATH, R.R. FORREY, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 343 (1980).
- 5) I. MORET, G. SCARPONI, P. CESCONE, *J. Food Agric.*, 35, 1004 (1984).

INDAGINE SPETTROELETTROCHIMICA SU SISTEMI DI INTERESSE BIOLOGICO

M. Di Marino, S. Zamponi, R. Marassi

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Camerino.

R. Santucci, CNR-Centro di Biologia Molecolare, Roma.

F. Ascoli Marchetti, Dipartimento di Biologia Molecolare, Università di Camerino.

Il comportamento elettrochimico di metallo-proteine è di grande interesse perché il potenziale redox dello ione centrale metallico è correlabile con la reattività della molecola biologica. Questo lavoro descrive lo studio elettrochimico e spettroelettrochimico del citocromo c e di un citocromo c carbossimetilato. Lo studio è stato condotto utilizzando elettrodi a strato sottile costruiti con reti d'oro o con carbone vetroso reticolare (RVC) dorato per via elettrolitica. Ambedue gli elettrodi sono trasparenti e possono essere polarizzati nel raggio di uno spettrofotometro. In questo modo è possibile correlare le informazioni elettrochimiche (corrente v_s potenziale) con le informazioni ottiche (variazioni di assorbanza v_s potenziale). Questo è abbastanza importante nel caso di sistemi biologici perché l'assorbanza dipende solamente dal rapporto fra le concentrazioni delle forme ossidata e ridotta e pertanto le curve A vs t o dA vs E non sono distorte da effetti puramente elettrochimici come accade per la corrente.

Il citocromo c in presenza di 4-4' bipyridile¹ come mediatore è stato utilizzato come sistema modello per la caratterizzazione degli elettrodi di misura. Le curve i vs E , ottenute con entrambi gli elettrodi, sono caratteristiche di un processo monoelettronico reversibile. Le curve dA vs E sono morfologicamente uguali alle curve i vs E come vuole la teoria della voltassorbometria².

La tecnica messa a punto con il sistema campione è stata utilizzata per la caratterizzazione del citocromo modificato. I risultati ottenuti con vari tipi di tecniche elettrochimiche hanno permesso di dimostrare che è possibile ridurre la metallo-proteina anche in assenza di mediatore. Queste evidenze sono state ottenute sia utilizzando elettrodi d'oro e tecniche molto sensibili come la polarografia ad impulsi differenziali, sia elettrodi a strato sottile di RVC dorato con voltammetria ciclica a scansione lenta. I parametri delle curve dimostrano che il sistema si comporta quasi reversibilmente. Per

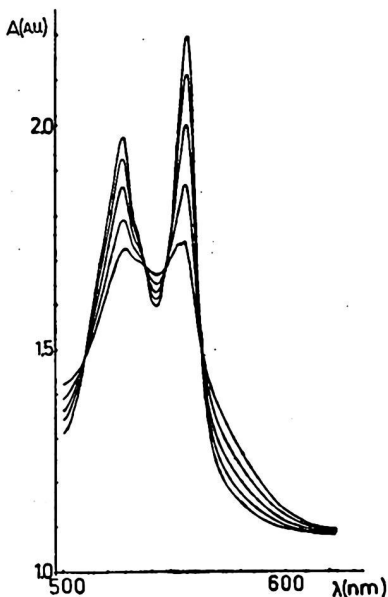


FIG. 1 Spettri presi a tempi diversi al potenziale di -600mV. (vedi testo).

la determinazione del potenziale normale della coppia sono stati utilizzati spettri ottenuti ad un elettrodo a strato sottile di RVC dorato a diversi valori del potenziale dopo aver dimostrato che le specie interessate sono solamente due. Questo si vede chiaramente dalla presenza dei punti isosbastici su spettri presi in tempi diversi ad un potenziale sufficientemente negativo da assicurare la completa riduzione della proteina (vedi fig. 1). Il potenziale normale, ricavato dai diagrammi $\log(A_r - A_0)/(A - A_0)$ vs E , è risultato pari a circa - 480 mV vs SCE.

1. W.R. Heineman, F.M. Hawkridge, H.N. Blount in "Electroanalytical Chemistry", vol. 13, A.J. Bard ed., Marcel Dekker 1984, pp.1-104.
2. E.E. Bancroft, J.S. Sidwell, H.N. Blount, Anal. Chem., 53, 1390 (1981)

ELETTROCHIMICA ANODICA DI DERIVATI PURINICI, PIRIMIDINICI E PTERIDINICI
DI INTERESSE BIO-FARMACOLOGICO E LORO DETERMINAZIONE A LIVELLO DI
TRACCE IN LIQUIDI ORGANICI

F. PALMISANO e T.R.I. CATALDI

Laboratorio di Chimica Analitica

Dipartimento di Chimica dell'Università

Via G. Amendola, 173 - 70126 Bari

Nel laboratorio degli autori è stato recentemente intrapreso uno studio sistematico (1-5) sulla elettrochimica anodica di alcune classi di sostanze di interesse bio-farmacologico volto ad esplorare le potenzialità di tecniche polarografiche avanzate, eventualmente accoppiate a tecniche separative, per la determinazione di tali composti in matrici reali complesse quali siero ed urina. È stato in particolare dimostrato che derivati purinici quali l'acido urico, l'allopurinolo (un inibitore della xantina-ossidasi) ed il suo metabolita ossipurinolo presentano la peculiarità di dare origine ad onde anodiche attribuibili alla formazione di films insolubili su elettrodo a mercurio. Tale peculiarità consente da un lato l'impiego di tecniche di stripping catodico con gli inerenti vantaggi in termini di sensibilità (limiti di rivelabilità nell'ordine delle sub-ppb) e dall'altro l'impiego in HPLC di rivelatori polarografici operanti in senso anodico.

Lo studio è stato esteso ad altri composti ed in particolare ad alcuni derivati pirimidinici (quali 5-Bromo e 5-Fluorouracile) e pteridinici (acido folico, acido folinico, metotressato). Tali composti hanno mostrato (vedi Fig.1) un comportamento anodico su mercurio sostanzialmente simile a quello dei derivati purinici sopra menzionati. Un esame delle caratteristiche strutturali dei vari composti studiati suggerisce l'esistenza di una precisa relazione "struttura-elettroattività anodica". Condizione necessaria per la formazione di films insolubili su mercurio sembra essere infatti la presenza di un nucleo pirimidinico sostituito in posizione 2 e/o 6 da un gruppo $\text{C}=\text{O}$ e/o $-\text{NH}_2$. Sulla base di questo dato ed in considerazione dell'elevato numero di composti di interesse biochimico/farmacologico che soddisfano al requisito strutturale di cui sopra, si comprende come l'intervallo di utilizzazione anodica del mercurio risulti in realtà notevolmente più esteso di quanto comunemente si creda. Di conseguenza l'impiego anodico di rivelatori polarografici in HPLC (o comunque in tecniche a flusso quali la FIA) può fornire un metodo di rivelazione di sicuro interesse e con notevoli potenzialità. A titolo di esempio verranno illustrate alcune metodiche per la determinazione di farmaci antitumorali quali 5-Fluorouracile e metotressato in siero ed urina (vedi Fig. 2).

Alcuni derivati pteridinici quali il metotressato mostrano inoltre

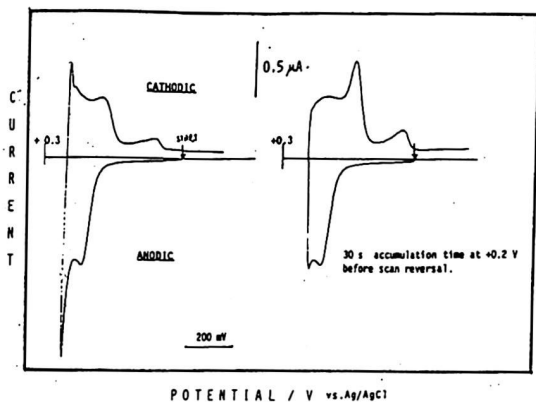


FIG. 1 - Tipici ciclovoltammogrammi registrati in un tampone fosfato 0.05 M pH 6.2 contenente 20 $\mu\text{mol/L}$ di metotressato.

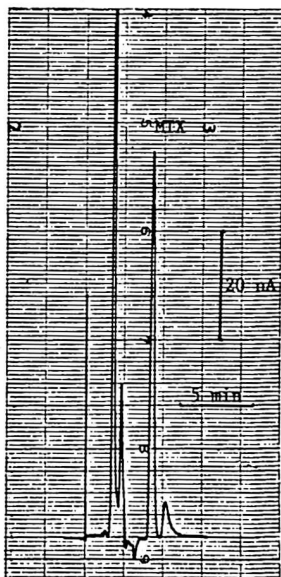


FIG. 2 - Esempio di cromatogramma relativo ad un campione di siero contenente metotressato (MTX) e sottoposto ad una semplice procedura di deproteinizzazione.

Rivelatore polarografico operante in "sampled DC" a +0.18 V vs. Ag/AgCl
Tempo di goccia: 1 s

Colonna: RP C18-10 μm (250x4.6 mm)
Fase mobile: tampone fosfato 0.025 M
pH 6.2/ACN/MeOH (85+8+7)
Velocità di flusso: 1.5 mL/min

la peculiarita' di adsorbirsi spontaneamente su mercurio offrendo cosi' la possibilita' di una efficace preconcentrazione dell'analita che puo' essere successivamente determinato a livello di qualche decina di ppt mediante " adsorptive stripping voltammetry" (6,7). Il metodo e' stato applicato alla determinazione del farmaco nel siero previa idonea procedura di estrazione.

BIBLIOGRAFIA

- 1-F.Palmisano,T.R.I.Cataldi,P.G.Zambonin:Ann.Chim.(Rome) 74,187(1984)
- 2-F.Palmisano,E.Desimoni,P.G.Zambonin:J.Chromatogr.(Biom.Appl.) 306,205(1984)
- 3-F.Palmisano,P.G.Zambonin:Ann.Chim.(Rome)74,633(1984)
- 4-F.Palmisano,T.R.I.Cataldi,P.G.Zambonin:J.Chromatogr.(Biom.Appl.) 1985 in stampa
- 5-F.Palmisano,P.G.Zambonin: Atti del XV Congresso Nazionale della SCI Grado 1984
- 6-J.Wang,B.B.Luo,P.A.M.Farias,J.S.Mehmoud: Anal.Chem.,57,158(1985)
- 7-H.Sawamoto: J.Electroanal.Chem.,186,257(1985)

Utilizzando la luciferasi da lucciola è stato messo a punto un sistema a flusso che permette la determinazione del contenuto di ATP e ADP in piastrine umane.

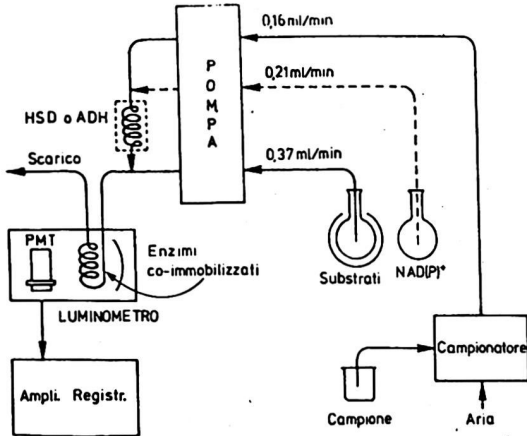


FIG. 1- Schema del sistema bioluminescente con enzimi immobilizzati su nylon

Vengono presentati e analizzati diversi parametri (k_m , tempi di risposta, costanza del flusso, tempo di vita media, etc.), la cui determinazione permette una conoscenza più approfondita del sistema ed una sua più semplice applicazione nel dosaggio di altri analiti. La sensibilità è risultata confrontabile o superiore a quella di altri metodi quali il RIA per gli acidi biliari, per esempio, presentando però costi notevolmente più bassi ed eliminando la manipolazione di materiali radioattivi, che oltre ad essere potenzialmente pericolosi richiedono, secondo le normative vigenti, strutture particolari.

Nel caso dell'etanolo accoppiando alla specificità dell'alcol deidrogenasi la specificità e la sensibilità degli enzimi bioluminescenti è stato possibile mettere a punto un sistema ultra sensibile con un limite di rivelabilità di 1 μ moles di etanolo per litro. Non è necessaria nessuna estrazione dei fluidi biologici e per semplice diluizione è possibile analizzare campioni di siero e saliva. Nella saliva è possibile evidenziare il contenuto di etanolo anche 2 ore dopo l'indigestione di alcol, permettendo, come nel siero, di effettuare monitoraggi precisi ed accurati (Figura 2).

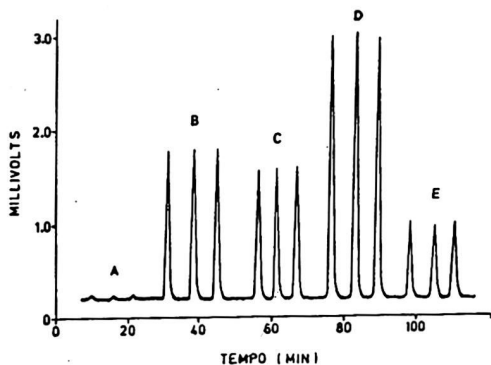


FIG. 2- DOSAGGIO BIOLUMINESCENTE A FLUSSO CONTINUO DELL'ETANOLO

- A: Saliva prima dell'assunzione di Etanolo
 B: 100 picomoli di Etanolo
 C: Saliva dopo assunzione di Etanolo
 D: Saliva(C) con aggiunta di 100 picomoli di Etanolo
 E: Saliva(C) dopo 2 ore dalla assunzione di Etanolo

Nel caso di reazioni in cui il pH ottimale dei diversi enzimi accoppiati non sia compatibile, infatti, è possibile utilizzare due o più reattori con gli enzimi immobilizzati separatamente su nylon. Ciò porta ad un ulteriore miglioramento della sensibilità in quanto con l'utilizzo di tamponi a diverso pH e forza ionica si può aumentare la resa delle singole reazioni. Anche se rimangono alcuni problemi legati alla purezza dei reattivi, in particolare degli enzimi non luminescenti, notevoli sembrano essere le prospettive di applicazione di tale metodica come la possibile messa a punto di tecniche per la determinazione di ossalati, prostaglandine, aminoacidi ed altri substrati NADH o ATP dipendenti o comunque accoppiabili a tali processi.

Bibliografia

- 1) A. RODA, S. GIROTTI, B. GRIGOLO, S. GHINI:
Giorn. It. Chim. Clin., 8, 309 (1983)
- 2) S. GIROTTI, A. RODA, S. GHINI, B. GRIGOLO, G. CARREA, R. BOVARA: Anal. Lett., 17, 1 (1984)
- 3) A. RODA, S. GIROTTI, S. GHINI, B. GRIGOLO, G. CARREA, R. BOVARA: Clin. Chem., 30, 206 (1984).

INTERFERENZE DELLA COMPONENTE INORGANICA DI MATRICI DI CAMPIONI
DI ORIGINE AMBIENTALE SULLA DETERMINAZIONE DI ELEMENTI IN TRACCE
MEDIANTE ETA-AAS ED ICP-AES.

Ambrogio Mazzucotelli e Roberto Frache
Istituto di Chimica Generale dell'Universita' di Genova

La determinazione di elementi in tracce mediante spettroscopia di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica del campione (ETA-AAS) soggiace a numerose interferenze di natura chimica, sia dovute alla combinazione di questi elementi con la grafite delle cuvette analitiche sia alla presenza degli elementi che compongono la matrice della maggior parte dei campioni naturali che debbono essere analizzati. Tali elementi, distinti in maggiori o minori a seconda della loro concentrazione nel campione originale, esercitano la loro influenza sull'assorbimento atomico dell'analita in tracce a seconda del loro rapporto, che puo' essere anche estremamente elevato, come accade per il calcio, magnesio, sodio, potassio, e ferro, presenti in quantita' notevoli sia nei campioni di origine geologica (rocce, minerali, acque) sia negli organismi animali (1, 2, 3). Il fatto che tali interferenze agiscano, apparentemente, in base al rapporto tra le concentrazioni dell'elemento-matrice e dell'analita, induce un errore anche nel metodo delle addizioni standard che di solito viene usato per superare tali inconvenienti (4,5). Nel presente lavoro vengono prese in considerazione le interferenze eccitate da varie matrici su elementi di elevato interesse ambientale come cadmio, piombo e cromo, con particolare rilievo alla dipendenza delle interferenze dai rapporti matrici- analita. Le stesse indagini vengono estese alle determinazioni degli elementi in tracce mediante spettroscopia atomica in emissione con sorgente a plasma indotto per radiofrequenza (ICP-AES); vengono prese in considerazione le interferenze a carattere non-spetttrale e gli eventuali errori che si possono commettere, specialmente in presenza di elevati quantitativi di metalli facilmente ionizzabili, come ad es. il sodio dei fondenti usati per la dissoluzione di molti minerali (6,7).

Referenze

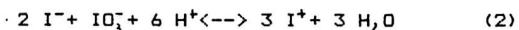
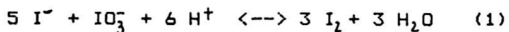
1. R.Cioni, A.Mazzucotelli, G.Ottonello, *Anal.Chim.Acta*, 82, (1976), 415
2. A.Mazzucotelli, R.Frache, *Analyst*, 105, (1980), 497
3. A.Mazzucotelli, M.Galli, R.Frache, *Analyst*, 109, (1983), 375
4. A.Mazzucotelli, P.Collecchi, R.Frache, M.Esposito, 9th Int.Microche Symp., Amsterdam, (1983)
5. A.Mazzucotelli, P.Collecchi, M.Esposito, R.Frache, *Ann.Chim.(Roma)* 74, (1984), 289
6. A.Mazzucotelli, C.Minoia, R.Vannucci; *Rend.Soc.It.Mineral.Petrol.*, 38, (1982), 781
7. M.Uchida, K.Iwasaki, K.Tanaka, *Anal.Chim.Acta*, 124, (1982), 375

TITOLAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DELLO IODIO IN VARI STATI DI OSSIDAZIONE IN ACQUE NATURALI.

M. Pesavento, T. Soldi e A. Profumo

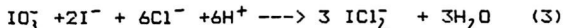
Dipartimento di Chimica Generale - Università di Pavia.

E' ben noto che lo iodio inorganico e' presente nelle acque naturali principalmente negli stati di ossidazione -1 e +5, e che questi due stati di ossidazione possono anche coesistere. Infatti, anche se ioduri e iodati hanno la possibilita' di reagire fra di loro secondo una delle due reazioni seguenti



queste in soluzioni quasi neutre sono completamente spostate verso sinistra.

Mentre in molti casi e' sufficiente la conoscenza del contenuto totale di iodio, in altri puo' essere interessante determinare la concentrazione delle singole speci. A questo scopo viene qui proposto un metodo basato sulla titolazione dello ioduro con iodato e su quella dello iodato con ioduro, seguite ambedue per via spettrofotometrica, registrando per ogni aggiunta di titolante la assorbanza della soluzione campione alla lungh. d'onda di 230 nm. Questo metodo per la determinazione dello ioduro, che si basa sulla ben nota reazione di Andrews, e' gia stato precedentemente descritto (Rif. 1, 2, 3) e si e' dimostrato particolarmente utile nella determinazione di iodio in tracce in presenza di alte concentrazioni di cloruro. La sua estensione alla determinazione dello iodato con ioduro standard e' immediata, infatti lo iodio(+5) reagisce con lo ioduro in soluzione di acido cloridrico 0.1-5 M secondo le due reazioni successive



Le assorbanze molari alla lungh. d'onda di 230 nm delle speci coinvolte in queste reazioni sono: 1.8×10^3 per lo iodio(+5); 1.2×10^4 per lo iodio(-1); 4.0×10^4 per lo iodio(+1); $1 \times 10^3 - 2 \times 10^3$ per lo iodio(0), in dipendenza dalla concentrazione del cloruro (tutte le assorbanze molari sono espresse in $M^{-1} cm^{-1}$). Da questi valori si vede che la curva di titolazione spettrofotometrica dello iodio(+5) e' costituita di tre

parti: la prima e' una retta a pendenza positiva dato che si forma iodio(+1) che assorbe fortemente alla lungh. d'onda considerata; la seconda e', almeno nella prima parte, una retta a pendenza negativa, in quanto lo iodio(0) che mano a mano si forma assorbe meno dello iodio(+1). Dopo il punto di equivalenza infine l'assorbanza torna ad aumentare leggermente a causa della presenza di ioduro in eccesso.

Come punto finale della titolazione si considera l'intercetta fra il primo ramo (ascendente) e il secondo ramo (discendente). L'intercetta fra gli ultimi due rami infatti risulta non molto netta soprattutto se si opera in soluzioni di cloruro concentrato, in quanto la reazione 4 e' un equilibrio che porta alla dismutazione dello iodio per concentrazioni sufficientemente elevate di cloruro.

Qualora nella soluzione da analizzare coesistano i due diversi stati di ossidazione dello iodio, nel momento in cui la soluzione viene acidificata per la titolazione questi reagiscono fra loro secondo le equazioni 1 e 2, e si ottiene o una sola specie oppure una miscela di due speci in relazione al rapporto fra le quantita' di ioduro e di iodato presenti prima della acidificazione nella soluzione da analizzare.

Viene proposto il seguente criterio per stabilire se nella soluzione da analizzare era presente una sola delle due speci, oppure una miscela delle due: si deve confrontare lo spettro della soluzione fra le lungh. d'onda di 200 e 400 nm prima e immediatamente dopo la acidificazione. Se lo spettro e' rimasto uguale cio' sta ad indicare che si ha una sola specie in soluzione, mentre se e' cambiato significa che e' avvenuta o la reazione 1 o la 2, dato che gli spettri delle varie speci coinvolte sono diversi alle lunghezze d'onda considerate. Si osservera' un aumento della assorbanza o a 230 o a 250 nm, a seconda che sia presente un eccesso di iodato (in questo caso si forma iodio(+1)) oppure un eccesso di ioduro (in questo caso si forma iodio(0)).

Questo criterio si basa sulla osservazione precedentemente fatta (Rif.1) che uno dei pochi ossidanti rapidi dello ioduro e' lo iodato, e che uno dei pochi riducenti rapidi dello iodato e' lo ioduro.

Le quantita' delle diverse speci presenti nella soluzione finale acidificata sono determinabili suddividendo il campione in due porzioni e titolando una con iodato standard e l'altra con ioduro standard. Una ultima porzione puo' eventualmente venire titolata con tiosolfato standard, sempre seguendo la titolazione per via spettrofotometrica. I vari casi possibili sono stati esaminati, e sono state proposte delle formule per mezzo delle quali in ciascun

caso si puo' risalire alla composizione della soluzione di partenza.

Con questo metodo sono stati analizzati cinque campioni di acque naturali salso-bromo-iodiche provenienti da una zona termale dell'Italia del nord. I risultati, riportati in tabella 1, sono stati confermati per via polarografica: lo iodato e' stato determinato direttamente nella soluzione da analizzare (Rif.4), mentre il contenuto in ioduro e' stato ricavato per differenza dalla quantita' totale di iodio, determinata sempre per via polarografica, previa ossidazione a iodato di tutto lo iodio presente con acqua di cloro.

Tabella 1

campione	ppm iodato	ppm ioduro
1	0.19	13.83
2	1.37	1.99
3	0.03	1.60
4	0.19	3.55
5	0.05	2.03

Bibliografia

- 1) M. PESAVENTO: Anal. Chim. Acta, 153, 249 (1983).
- 2) M. PESAVENTO e R. BIESUZ: Anal. Chim. Acta, 158, 143 (1984).
- 3) M. PESAVENTO e A. PROFUMO: Analyst, 110, 181 (1985).
- 4) I. RYLICH: Coll. Czec. Chem. Comm., 7, 288 (1935).

VALUTAZIONE DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO IN UN'AREA RURALE

D. Brocco, M. Rotatori e R. Tappa

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

Un metodo per valutare la ricaduta al suolo degli inquinanti in funzione del fenomeno del trasporto è quello di effettuare il monitoraggio degli inquinanti e la raccolta delle precipitazioni in aree non influenzate direttamente da sorgenti vicine. Le specie chimiche maggiormente interessate alla deposizione secca sono il biossido di zolfo, i solfati, i nitrati, l'ammoniaca e l'acidità del particolato mentre per la deposizione umida è di fondamentale importanza la composizione chimica delle precipitazioni.

In questa relazione vengono presentati e discussi i risultati della deposizione secca e umida ottenuti negli anni 1984-85 presso la Stazione di campionamento del C.N.R. - Area della Ricerca di Roma. Tale Stazione, situata a circa 30 Km dalla città di Roma, è stata installata nell'ambito del progetto EMEP (European Monitoring Environmental Program) a cui il nostro Istituto ha aderito).

Questa attività oggetto di una convenzione ECE-ONU si prefigge di valutare il trasporto degli inquinanti a grande distanza in Europa in funzione delle emissioni e delle condizioni meteorologiche prevalenti.

Nella tabella I sono riportate le concentrazioni medie mensili relative alla SO_2 e alle specie ioniche presenti nel particolato. Dai dati risulta che le concentrazioni di SO_2 nei mesi invernali sono più elevate a causa dell'accensione degli impianti di riscaldamento e per la minore attività fotochimica dell'atmosfera nei mesi più freddi. Nel particolato gli ioni predominanti sono $SO_4^{=}$ e NO_3^- e il 40% dei casi il pH degli estratti acquosi è compreso tra 3,8-5,0. L'ammonio risulta nella maggior parte dei casi in deficit rispetto agli ioni $SO_4^{=}$ e NO_3^- . Assumendo che il solfato e il nitrato siano prevalentemente presenti come sali di ammonio è da ritenere che la frazione di solfato e nitrato non neutra

lizzato dall'ammoniaca sia compensato in parte dagli ioni H^+ . Questa ipotesi è avvalorata dalla buona correlazione ($R = 0.70$) esistente tra la concentrazione in equivalenti di $H^+ + HN_4^+$ e quella di $SO_4^- + NO_3^-$.

I dati sperimentali mostrano che il contenuto acido degli aerosoli presenta una percentuale di acidità molto elevata mentre nei campioni di pioggia è assente o molto basso.

TABELLA I
 Concentrazioni medie mensili di inquinanti atmosferici

Mese	SO ₂ (µg/m ³)	SO ₄ ⁻ (µg/m ³)	NO ₃ ⁻ (µg/m ³)	NH ₄ ⁺ (µg/m ³)	req R ⁺ /m ³
Settembre 84	1.25	6.80	4.20	0.89	20
Ottobre 84	1.02	5.26	4.86	1.37	31
Novembre 84	2.2	4.10	4.06	1.24	26
Dicembre 84	4.0	5.00	4.02	1.63	18
Gennaio 85	4.4	4.80	1.08	1.21	52
Febbraio 85	4.5	4.30	5.41	3.40	28
Marzo 85	4.2	4.20	2.89	1.06	36

LA MISURA DELL'ACIDO NITRICO E DELL'ACIDO NITROSO NELL'ATMOSFERA

M. Possanzini

Istituto Inquinamento Atmosferico del C.N.R.
Area della Ricerca di Roma
C.P. 10 - 00016 Monterotondo Stazione (Roma)

L'acido nitrico e l'acido nitroso esercitano un ruolo molto importante nei fenomeni della deposizione acida e dello smog fotochimico e la loro misura è essenziale per la comprensione dei processi chimici e fotochimici dell'atmosfera. La determinazione di queste specie gassose presenti nell'atmosfera a livelli di tracce (≤ 1 ppb) ha, tuttavia, costituito finora un difficile problema analitico. Le tecniche spettrografiche basate sull'assorbimento ottico su lungo cammino^{1,2} non possono essere utilizzate per il monitoraggio routinario, a causa dell'elevato grado di sofisticazione delle strumentazioni e degli alti costi di realizzazione.

Una valida alternativa a tali sistemi è rappresentata dall'abbinamento delle tecniche di diffusione e di cromatografia ionica. Le caratteristiche peculiari dei denuders di diffusione a geometria anulare³ sviluppati presso l'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico, risiedono nella quantitativa separazione tra le fasi gassosa e aerosolica, la cui reciproca interazione produce artefatti chimici nei sistemi tradizionali di arricchimento del campione e nella completa efficienza di cattura delle specie gassose anche ad elevate portate di campionamento, con conseguente sensibile abbassamento della concentrazione atmosferica minima rilevabile⁴.

Misure di laboratorio eseguite con miscele gassose di HNO_3 e HNO_2 , ottenute con un sistema dinamico basato sulla permeazione a bassa pressione, hanno mostrato che un denuder anulare lungo 22 cm, con diametri dell'anello di 30 e 33 mm, ricoperto di carbonato di sodio, costituisce un sink perfetto per i due acidi (efficienza di assorbimento superiore al 98% a 15 l/min). Tuttavia la determinazione delle concentrazioni atmosferiche di HNO_3 e HNO_2 richiede una completa conoscenza e quantificazione delle specie interferenti, che danno luogo ugualmente a ioni NO_3^- e NO_2^- nelle soluzioni estrattive del film assorbente che ricoprono le pareti del denuder. Tali specie sono il biossido d'azoto, il perossiacetilnitrito e il nitrato particolato, che generalmente sono presenti nell'atmosfera a concentrazioni superiori a quelle di HNO_3 e HNO_2 . Dato che una discriminazione chimica non è possibile, essa deve avvenire nella fase di campionamento, in modo da valutare il contributo relativo delle varie specie al contenuto ionico totale. Le prove sperimentali hanno evidenziato che la distribuzione di massa di NO_2 e PAN lungo successive ed uguali sezioni del denuder può essere ritenuta costante nelle condizioni operative adottate, in quanto la concentrazione media delle due specie in uscita dal denuder è solo di qualche % inferiore a quella in ingresso. Le stesse conclusioni sono valide per la deposizione diffusoriale del nitrato particolato sulle pareti. E' quindi possibile, operando con due denuders uguali, posti in

serie, determinare HNO_3 e HNO_2 con un elevato grado di accuratezza, sottraendo le quantità di nitrato e nitrito depositate sul secondo denuder a quelle rispettive trovate sul primo.

Il dispositivo di campionamento è mostrato in Fig. 1 e comprende anche un ciclone avente un diametro di taglio a $2.5 \mu\text{m}$, per impedire l'accesso ai denuders alle particelle grosse di natura alcalina, un portafiltri contenente un filtro di nylon a 47 mm per la raccolta del nitrato particolato e una camera di miscelazione posta tra i due denuders al fine di rendere uguali le perdite per impatto ai due ingressi. L'analisi degli estratti viene eseguita con un cromatografo ionico (Dionex mod. QIC). Il limite di rivelabilità del metodo del denuder anulare (ADM) è dell'ordine di $25\text{-}30 \text{ ng/m}^3$ per HNO_3 e HNO_2 relativamente a un volume campionato di 20 m^3 . Le concentrazioni massime giornaliere dei due acidi misurate in un'area semirurale (Montelibretti) situata a 30 Km da Roma sono state nel periodo Febbraio-Aprile 1985 di $0.5 \mu\text{g/m}^3$ di HNO_3 e $3.1 \mu\text{g/m}^3$ di HNO_2 . Il profilo di concentrazione giornaliera dei due inquinanti, ottenuto attraverso misure bi-orarie, indica chiaramente che l'acido nitrico presenta un comportamento temporale tipico degli inquinanti fotochimici, mentre il livello dell'acido nitroso è caratterizzato da una progressiva crescita nelle ore notturne seguita da una rapida diminuzione nelle prime ore del mattino, dovuta al processo di fotolisi.

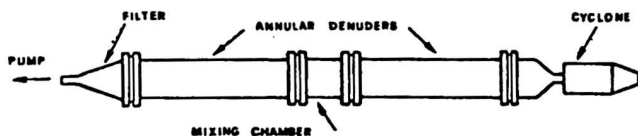


Fig. 1 - Dispositivo di campionamento di acido nitrico, acido nitroso e nitrato particolato, basato sul metodo del denuder anulare.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C.W. Spicer, J.E. Howes, T.A. Bishop, L.H. Arnold and R.K. Stevens: *Atm. Environ.*, **16**, 1487 (1982).
- 2) U. Platt, D. Perner and H.W. Patz: *J. Geophys. Res.*, **84**, 6329 (1979).
- 3) M. Possanzini, A. Febo and A. Liberti: *Atm. Environ.*, **17**, 2605 (1983).
- 4) I. Allegrini, F. De Santis, A. Febo, A. Liberti and M. Possanzini: *Proc. 3rd Europ. Symp. on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*. Eds. B. Versino and G. Angeletti, 1984, pp. 12-19, Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland.

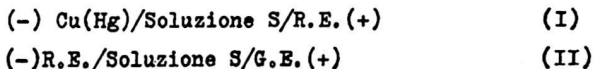
AMMINOACIDI COME LEGANTI: SERINA

Emilio Bottari, Renata Jasionowska, Raffaella Porto
 Dipartimento di Chimica, Via Mezzocannone 4, Università
 Napoli

Dipartimento di Chimica, Università della Calabria

Nel quadro di uno studio generale sulle proprietà leganti degli amminoacidi nei riguardi dei cationi si colloca questa comunicazione che presenta i risultati ottenuti sullo studio della serina come legante nei riguardi di cationi quali rame(II), nichel(II), cobalto(II), calcio(II) e magnesio(II). L'indagine è stata condotta in ogni caso a 25°C e si articola in diverse direzioni.

Per studiare il sistema DL-serina - rame(II) sono state eseguite misure di forza elettromotrice (f.e.m.) delle seguenti celle:



La composizione generale della soluzione S era la seguente:

BM in Cu^{2+} ; HM in H^+ ; AM in serina; $(3 - 2B - H)M$ in Na^+ ;
 $3 M$ in ClO_4^- . Le misure erano quindi realizzate in $3,00M$
 NaClO_4 , come mezzo ionico.

I sistemi DL-serina - nichel(II), cobalto(II), calcio(II) e magnesio(II) sono stati studiati misurando la f.e.m. di una cella simile alla (II) in cui però la soluzione S aveva la seguente composizione:

BM in M^{2+} ; HM in H^+ ; AM in H^+ ; AM in serina; $(3 - 2B - H)M$ in

Na^+ ; 3M in Cl^-

dove M^n indica genericamente il catione preso in considerazione.

Questa volta il mezzo ionico era costituito da 3,0M NaCl. Per mettere in evidenza l'eventuale esistenza di complessi con rapporti di combinazione diversi sono state eseguite anche misure in self medium costituito alternativamente da 0,5M DL-serina, 2,0M D-serina, 2,0M L-serina.

Tutte le misure sono state spiegate in termini di formazione di complessi mononucleari in tutti i casi del tipo ML_n con $n \geq 1$. Nel caso del rame(II) sono stati anche messi in evidenza complessi del tipo MH_pL_n .

Sono state calcolate le costanti di equilibrio relative alla formazione delle specie trovate.

PREPARAZIONE, CARATTERIZZAZIONE E STUDIO TERMOANALITICO
DI COMPLESSI MISTI DEL COBALTO(III)

R. Bucci, V. Carunchio, A. Girelli, A.D. Magni

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza" - Roma

Nell'ambito di uno studio riguardante il comportamento termoanalitico di complessi allo stato solido del cobalto(III) con leganti organici contenenti ossigeno e/o azoto come atomi donatori(1,2), nel presente lavoro sono riportati i risultati più significativi relativi a complessi del tipo cis $[\text{Coen}_2(\text{OCOR})_2]\text{NO}_3$ (dove en = etilendiammina, R = H, CH_3 , C_2H_5 , n- C_3H_7).

I composti sono stati preparati modificando opportunamente i metodi noti in letteratura relativi ai corrispondenti perclorati (3). La scelta del nitrato come controione è stata determinata dalla necessità di sostituire il perclorato (esplosivo) e dalla opportunità di minimizzare gli effetti di una possibile reazione di anionazione.

I complessi preparati sono stati caratterizzati mediante analisi elementare, tecniche cromatografiche, spettroscopiche e termoanalitiche. Mediante cromatografia su strato sottile, in particolare, è stato possibile stabilire che i composti ottenuti sono in forma cis ed esenti da intermedi di preparazione. I valori di assorbività molare delle soluzioni acquose dei composti sono in accordo con quelli riportati in letteratura per gli analoghi perclorati (4).

La caratterizzazione termoanalitica (TG, DTG, DTA) dei composti è stata condotta in diverse atmosfere (O_2 , N_2) e con velocità di riscaldamento variabile. E' stato possibile ipotizzare, in atmosfera di ossigeno, un meccanismo di decomposizione che prevede una iniziale perdita corrispondente alla eliminazione delle due molecole di etilendiammina e del gruppo nitrato e, in accordo con quanto descritto in letteratura(5), successiva formazione di un composto del tipo $\text{Co}(\text{OCOR})_2$. In seguito tale intermedio

decompone lasciando un residuo di ossidi di cobalto. Questo meccanismo è supportato dall'analisi dei gas sviluppati durante il processo e dall'analisi degli intermedi ottenuti interrompendo il riscaldamento a temperature opportune.

In atmosfera di azoto dinamico, mentre rimane praticamente inalterato il primo processo decompositivo, si osserva un diverso andamento della decomposizione del $\text{Co}(\text{OCOR})_2$ che si verifica a temperature superiori, senza raggiungere costanza di peso (v. figura).

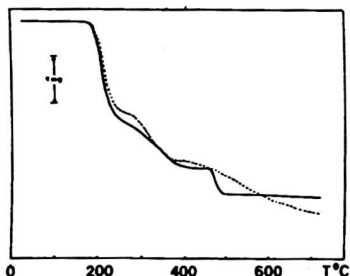


Figura - Analisi termogravimetrica del complesso $\text{cis-}[\text{Coen}_2(\text{OCOR})_2]\text{NO}_3$; atmosfera: ossigeno dinamico (—), azoto dinamico (---); velocità riscaldamento: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'andamento delle analisi termiche differenziali in ossigeno ed azoto conferma il meccanismo di decomposizione proposto.

Dal confronto delle temperature di decomposizione iniziale dei composti in esame è possibile ottenere una scala di stabilità termica che viene spiegata in termini di basicità e di ingombro sterico del gruppo carbossilato.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G. D'Ascenzo, V. Carunchio, A. Magrì and A. Marino, *Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, 56, 355 (1974)
- 2) R. Bucci, A.D. Magrì, A.L. Magrì and A. Messina, *Thermochim. Acta*, 60, 287 (1983)
- 3) M. Linhard and Stirn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 268, 105 (1952)
- 4) T.J. Przystas, J.R. Ward and A. Haim, *Inorg. Chem.*, 12, 743 (1973)
- 5) N.Y. Lobanov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 151 (1959).

STUDIO NMR DEL SISTEMA
ACQUA-DIMETILSOLFOSSIDO-DIOSSANO

Vincenzo ZELANO e Piero MIRTI

Dipartimento di Chimica Analitica
Università di Torino

Le caratteristiche del sistema acqua-dimetilsolfossido-1,4diossano sono state studiate attraverso misure di risonanza magnetica nucleare. Lo spostamento chimico del protone idrossilico varia con la composizione del sistema e il valore di δ diminuisce all'aumentare del contenuto di acqua o dimetilsolfossido (DMSO). I valori di δ estrapolati per frazioni molari di acqua tendenti a zero in sistemi a composizione costante della parte organica possono essere utilizzati per assegnare a ogni sistema diossano-DMSO un opportuno numero donatore. Infatti è stata riscontrata una correlazione tra questi valori e il numero donatore di un non-elettrolita(1). I risultati ottenuti per il sistema DMSO-diossano sono riportati in figura 1 e permettono di affermare che il numero donatore assegnabile a una miscela di questi due solventi è sempre maggiore di quello calcolabile come media ponderale a partire dai numeri donatori dei singoli componenti e dalle loro popolazioni frazionarie.

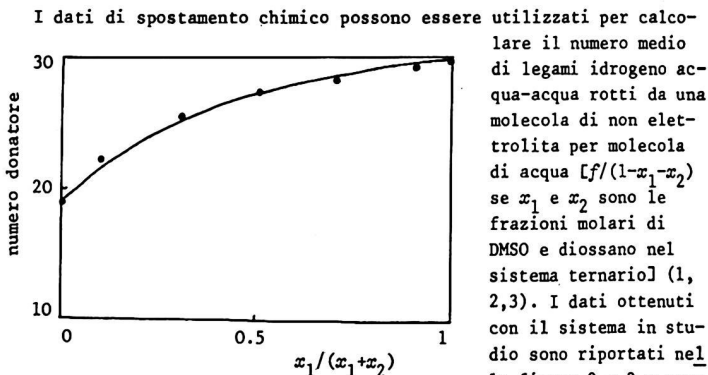


Figura 1. Numero donatore calcolato per miscele DMSO-diossano.

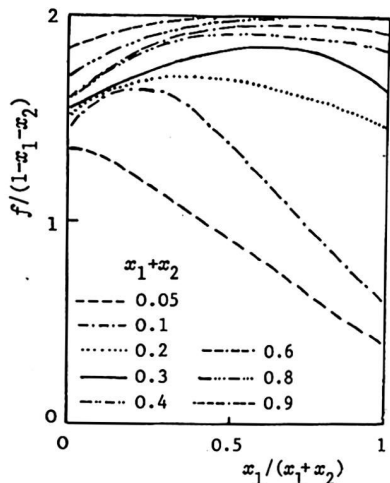
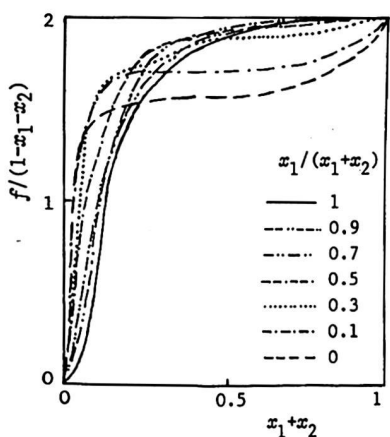


Figura 2. Dipendenza dei valori di $f/(1-x_1-x_2)$ dalla composizione della parte organica.



to di acqua è superiore al 40% è possibile ottenere miscele DMSO-diossano la cui capacità di distruggere la struttura dell'acqua è superiore a quella di ognuno dei suoi componenti, quando essi rappresentano da soli l'intera parte organica.

Una valutazione del numero di legami idrogeno rotti da ogni singolo non-elettrolita nel sistema ternario permette di affermare che l'azione del diossano sulla struttura dell'acqua può essere accresciuta dalla presenza di DMSO, mentre le proprietà di quest'ultimo non sono apprezzabilmente modificate dalla presenza di diossano.

1. V. Zelano e P. Mirti, *Z. phys. Chem. (Wiesbaden)*, 1983, **138**, 31.
2. P. Mirti e V. Zelano, *Nouv. J. Chim.*, 1983, **7**, 381.
3. P. Mirti e V. Zelano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, in stampa.

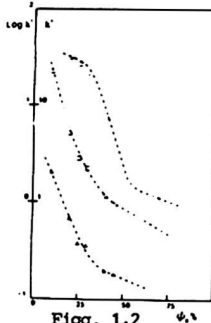
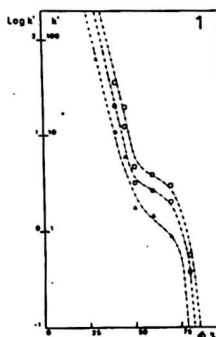
Figura 3. Dipendenza dei valori di $f/(1-x_1-x_2)$ dalla quantità di componente organico.

OTTIMIZZAZIONE E STATISTICA DELLA SOVRAPPOSIZIONE IN CROMATOGRAMMI
HPLC DI MISCELE INCOGNITE DI PRODOTTI NATURALI

F. Dondi, Y. D. Kahié, M. Remelli, P. L. Reschiglian e C. Bigli.

Chimica Analitica, Istituto Chimico, Università di Ferrara
via L. Borsari 46, 44100 Ferrara.

La separazione di miscele complesse e la determinazione qualitativa e quantitativa dei singoli componenti costituiscono lo scopo finale di molte applicazioni di tecniche cromatografiche ad alta efficienza. Le colonne cromatografiche ad alta efficienza, sviluppate in questi



Figg. 1,2

ultimi anni sono dotate di una capacità di picco, N_C , intesa come numero massimo di componenti che possono essere separati a risoluzione, R_s , unitaria, compresa tra 50-300 (per analisi normali). Queste capacità di picco sono tuttavia insufficienti per la risoluzione di miscele complesse, es. estratti vegetali. Il problema diventa critico sia diminuendo il limite di identificazione (e quindi aumentando il numero di componenti considerati) ma soprattutto in considerazione del fatto che i componenti di una miscela non escono dalla colonna allineati sequenzialmente uno dopo l'altro, ma in modo casuale. Giddings e Davis hanno analizzato questo punto fondamentale usando la statistica di Poisson(1). Hanno dimostrato che, in media, il numero massimo di picchi non può eccedere il 37% della capacità di picco ed in questo caso solo il 14% dei picchi è puro (singolo letto). Per avere il 90% di singoletti, il cromatogramma deve essere vuoto per il 95%. La relazione tra numero di picchi, p , numero di componenti, m ed N_C è:

$$\ln p = \ln m - m/N_C \quad (1).$$

Queste problematiche sono state analizzate in relazione alla messa a punto di una separazione cromatografica di una miscela campione di componenti incogniti naturali (estratto secco di camomilla, INDENA) in HPLC (reversed phase). Le condizioni severe deducibili dallo studio di Giddings e Davis sopra menzionate impongono l'uso di una procedura di ottimizzazione del gradiente, adottando come criterio di ottimizzazione, il numero di picchi, p , contati ad $R_s=1$, definendo nel contempo la procedura di conta dei picchi, essendo la miscela incognita e

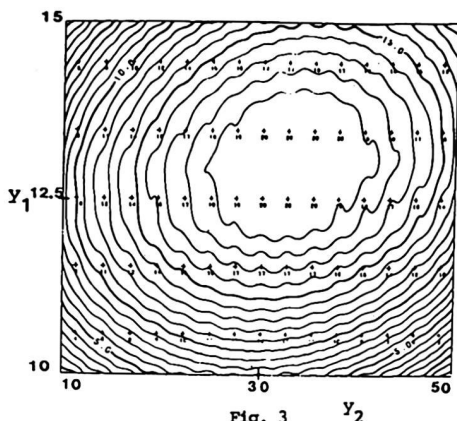


Fig. 3

tra 10 e 2, con zona di transizione locata in genere a $\Phi_B = 50$. In accordo a Snyder ed al. (2), si è iniziata una ricerca dell'ottimo di un gradiente bilineare, di pendenze diverse e di punto di transizione a 50% di acqua/organico (2). Le due variabili indipendenti di Fig. 3, y_1 e y_2 sono i valori di S/b di ref. 2, ($= \Phi_B \% \cdot t_0$) per la determinazione della steepness del gradiente, noto il tempo morto t_0 . I picchi sono stati contati dalla relazione grafica A_2/V vs. A_1/A_2 dove Φ è la valle tra due picchi 1, 2, A le altezze, 1 il picco più alto e 2 quello più basso, per $R_s=1$, costruita dai dati di (3). Si sono non contati picchi di $A < 3 \cdot 10^{-3} \text{UA}$. Si è costruita la mappa di Fig. 3. Il metodo di SIMPLEX conduce ad un ottimo corretto, quale indicato dalla figura 3. Utilizzando le condizio-

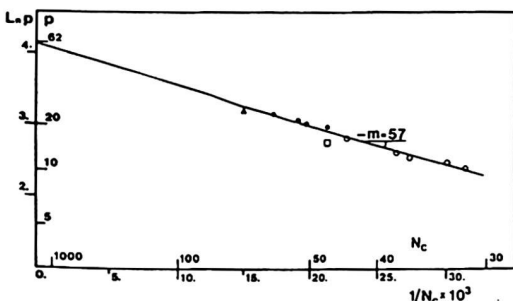


Fig. 4

ni ottimali di Fig. 3, unitamente a gradienti non ottimali, a flusso variato, con una/due colonne si è verificata la relazione (1) di Giddings e Davies. Il punto che non sta sulla retta non soddisfa il test chi quadro per la distr. uniforme. (Fig. 4)

ni ottimali di Fig. 3, unitamente a gradienti non ottimali, a flusso variato, con una/due colonne si è verificata la relazione (1) di Giddings e Davies. Il punto che non sta sulla retta non soddisfa il test chi quadro per la distr. uniforme. (Fig. 4)

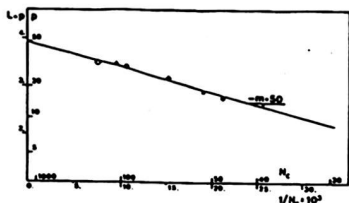


Fig. 5

Dato l'interesse per una qualificazione di una miscela incognita attraverso il numero di componenti dedotti dalle ipotesi di Giddings-Dries, si è testata la validità di una procedura rapida attraverso l'uso di pochi cromatogrammi a N_c variato, ma attraverso la conta multipla con criteri diversi di risoluzione

($R_s=1$ e numero dei massimi, per i quali N_c è doppio). I risultati sono illustrati in Fig.5 (punti pieni $R_s=1$, punti vuoti: massimi). Questo ultimo metodo risulta quindi accettabile.

Le conclusioni dello studio presente sono completate da identificazioni di alcuni componenti.

Bibliografia

- (1) J.M.Davis and J.C.Giddings, *Anal.Chem.*, 55,1983,418-424
- (2) L.R.Snyder, J.W.Dolan and J.R.Gant, *J.Chromatogr.*, 165,1979,3-30.
- (3) L.R.Snyder, *J.Chromatogr.Sci.* 10,1972,200 -212.

IDENTIFICAZIONE E SEPARAZIONE MEDIANTE HPLC DI MONO- E POLIAMINE. CONFRONTO DI CONDIZIONI CROMATOGRAFICHE E STRUMENTALI

Maria Carla GENNARO, Edoardo MENTASTI, Corrado SARZANINI

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

La diffusione e la potenziale tossicità delle amine rendono il loro studio di notevole attualità ed interesse. Amine possono formarsi naturalmente per decomposizione di sostanze organiche ed amine di sintesi hanno trovato largo uso nell'industria di coloranti ed in prodotti di cosmesi.

Non trascurabile, inoltre, è la loro potenziale capacità di formare nitrosamine. Presenza di poliamine è stata messa in evidenza in neoplasie e la loro individuazione a livello di tracce in fluidi biologici risulta di particolare interesse in test di diagnosi clinica.

L'HPLC è tecnica di notevole potenzialità per la separazione e determinazione di sostanze organiche (1-4). Essa può venire utilmente impiegata nell'identificazione e separazione di singole amine in miscele complesse.

In particolare si sono studiate comparativamente le sensibilità e le selettività legate all'uso di diverse reazioni di derivatizzazione che sfruttano rivelazione in assorbimento visibile, UV ed in fluorescenza.

Lo studio del comportamento di diverse famiglie omologhe quali monoamine del tipo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, con $n = 1-9$ e poliamine del tipo sia $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, con $n = 1-10$, sia $\text{RHN}(\text{CH}_2)_4\text{NHR}$, con $\text{R} = \text{H}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, ha permesso inoltre di caratterizzare la selettività nella separazione di componenti di miscele.

Questo studio comparativo è stato inoltre esteso ad una serie di diverse fasi fisse (silice a fase inversa di tipo ottadecilico, ottilico, etilico, e con gruppi -CN).

Le correlazioni lineari trovate tra $\log K'$ ed il numero di unità strutturali all'interno delle famiglie omologhe studiate, ha permesso di valutare l'effetto della variazione del peso molecolare nel caso di mono- e poliamine.

Tali correlazioni permettono di determinare anche il numero di unità derivatizzanti legate a poliamine e di predire i tempi di ritenzione e la selettività nella separazione di un'ipotetica miscela di più amine.

Nelle Figure, a titolo d'esempio, sono riportati cromatogrammi tipici ottenuti nella separazione di monoamine alifatiche (Figura A) e di poliamine (Figura B), derivatizzate con Dansyl-Cl, separate su colonna RP-C₁₈ e rivelate per via fluorimetrica.

Bibliografia

- 1) C. BAIOCCHI, E. CAMPI, M.C. GENNARO, E. MENTASTI, P. MIRTI : *Chromatographia*, 15, 660-664 (1982) ; "Reversed-Phase Liquid Chromatographic Separation of Phenolic Compounds with a New Derivatizing Reaction".
- 2) C. BAIOCCHI, M.C. GENNARO, E. CAMPI, E. MENTASTI, R. ARUGA : *Analyt. Letts.*, 15, 1539-1548 (1982); "HPLC Identification and Separation of Phenolic Compounds Diazotized with Sulphanilic Acid. Structural Effects on Retention Times".
- 3) C. BAIOCCHI, E. CAMPI, M.C. GENNARO, E. MENTASTI, C. SARZANINI : *Ann.Chim.(Rome)*, 73, 659-673 (1983); "Preconcentration and HPLC Separation of Carboxylic Acids as Phenacyl Esters".
- 4) E. MENTASTI, M.C. GENNARO, C. SARZANINI, C. BAIOCCHI, M. SAVIGLIANO : *J.Chromatogr.*, 322, 177-189 (1985); "Derivatization, Identification and Separation by HPLC of Carboxylic Acids in Wines and Beverages".

ESTRAZIONE E SEPARAZIONE CROMATOGRAFICA DI COMPOSTI
ORGANOSTANNICI MEDIANTE COMPLESSAZIONE CON
BISBENZOILIDRAZONE DIACETILPIRIDINA

L. Battini, A. Casoli, A. Mangia e G. Predieri

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di
Parma

La reazione dei derivati organostannici $\phi_i\text{SnX}_{4-i}$ ($i = 2, 3, 4$; $X = \text{Cl}, \text{OH}$), Me_3SnOH , Bu_2SnCl e $\text{C}_2\text{Es}_3\text{SnOH}$ con bisbenzoilidrazone diacetilpiridina (H_2DIB) porta alla formazione di complessi di formula R_2SnDIB indipendentemente dal numero di radicali organici presenti nel composto di partenza. La resa di reazione è particolarmente elevata per il butil ed i fenil derivati. I corrispondenti complessi $\phi_2\text{SnDIB}$ e Bu_2SnDIB sono risultati inerti in diversi solventi, solubili in solventi a bassa polarità e con elevati assorbimenti nel campo dell'UV-visibile. Queste caratteristiche hanno suggerito l'impiego della complessazione con H_2DIB per l'estrazione da fasi acquose e per la separazione e determinazione cromatografica di derivati organostannici, seguendo un procedimento proposto per altre specie cationiche (1).

La separazione cromatografica dei complessi sintetizzati R_2SnDIB ($\text{R} =$ metile, butile, fenile) e Cl_2SnDIB è stata ottenuta mediante HPLC a fase inversa (colonna RP2, fase mobile metanolo-acqua, rivelazione spettrofotometrica $|\lambda = 350 \text{ nm}$). La dipendenza della risposta del rivelatore dalla quantità di complesso iniettato è stata ricavata nell'intervallo 5-100 ng di stagno, corrispondente ad un intervallo di concentrazione 0.5-10 ppm.

Prove di estrazione sono state effettuate per $\phi_3\text{SnOH}$, $\phi_3\text{SnCl}$, $\phi_2\text{SnCl}_2$ e Bu_2SnCl_2 . Soluzioni etanoliche di questi composti (10^{-3} M) sono state diluite con acqua fino a concentrazioni $10^{-6} - 10^{-5} \text{ M}$. Le soluzioni acquose sono state estratte con ugual volumi di soluzioni di H_2DIB ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ M}$) in diclorometano. In base al comportamento cromatografico ed ai dati spettrali ed analitici, le specie estratte sono risultate i complessi R_2SnDIB . Dal confronto delle aree dei picchi corrispondenti ai complessi ottenuti per estrazione con i valori delle curve di calibrazione risulta una completa estrazione dei composti organometallici nell'intervallo di concentrazione considerato. Utilizzando la possibilità di preconcentrare il campione nella fase di estrazione, il procedimento presenta rilevanti potenzialità analitiche per la determinazione di specie organostanniche

in problemi di controllo ambientale; questi composti trovano infatti vasto impiego come pesticidi, stabilizzanti per polimeri e come catalizzatori (2).

- 1) A.Casoli, A.Mangia e G.Predieri, Anal.Chem, 57, 561 (1985)
- 2) L.Ebdon, S.J.Hill e P.Jones, Analyst, 110, 515 (1985).

PREPARAZIONE ED APPLICAZIONE DELLE COLONNE "MICROBORE" PER HPLC.

M. Benincasa, G.P. Cartoni e F. Coccioli

Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"

Sono state sviluppate, nel nostro laboratorio, le tecniche di preparazione delle colonne ad alta efficienza per la cromatografia liquida, con diametro interno da 4,6 mm ed impaccate con materiali sferici da 3 - 5 e 10 μm sia per la cromatografia a fasi "normali" che "inverse".

Attualmente vengono inoltre studiate le tecniche di preparazione di colonne con diametri interni minori (2 ed 1 mm). Notevoli sono i vantaggi che si conseguono con tali colonne; maggiori efficienze, migliore sensibilità, grande risparmio di solventi e materiali.

Solo con queste colonne "microbore" e' infatti possibile, collegandole in serie, ottenere un numero di piatti teorici dato dalla somma di quelle delle singole unita'. L'aumento di sensibilità e' ottenuto in quanto il picco cromatografico e' eluito in un volume molto ridotto di fase mobile e quindi le singole sostanze risultano piu' concentrate e di conseguenza piu' facilmente rivelabili.

Vengono conseguiti, nelle condizioni di lavoro ottimale, oltre 70000 - 80000 piatti/metro con colonne di 1 mm di diametro interno ed impaccate con materiale sferico da 5 μm .

Verranno inoltre presentate alcune applicazioni pratiche di tali colonne.

COMUNICAZIONI POSTER

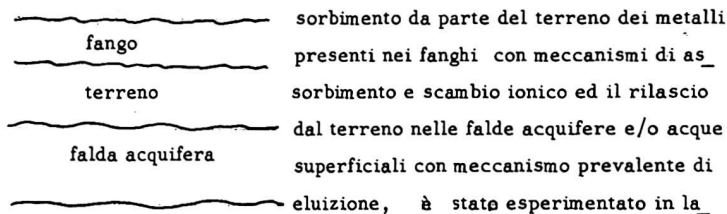
Fanghi urbani: influenza delle piogge acide sui fenomeni di rilascio dei metalli.

L: Campanella, E. Cardarelli, T. Ferri, R. Grossi, B.M. Petronio, A. Pupella.

Dipartimento di Chimica - Università di Roma "La Sapienza"

Tra gli effetti indotti dalle piogge acide sull'ambiente vi sono l'attivazione dei fenomeni di mobilità metallica tra fanghi o scarichi ed il terreno circostante e l'azione di dilavamento che queste piogge, in relazione al loro valore di pH, esercitano nei confronti del terreno stesso.

Da tutto ciò deriva che le piogge acide sono responsabili di una specie di bilancio metallico del terreno in quanto possono alterare i meccanismi e le quantità di metallo in uscita (dal fango) ed in entrata (nel terreno o/e nelle acque). Sulla base di un modello che prevede l'as-



boratorio, con prove effettuate in colonna, il comportamento al rilascio ed all'assorbimento di alcuni ioni metallici nei confronti di un campione reale di fango urbano (Tabella I) e di una fase assorbente sintetica simulante un terreno argilloso povero o ricco in acidi umici (Tabella II)

Sono stati in particolare considerati rame(II), zinco(II), cadmio(II) e piombo(II) rilevando per ognuno di essi le caratteristiche di rilascio ed assorbimento e quindi il valore globale di bilancio metallico, così da evidenziare a seconda dei casi fenomeni alternativi di accumulo o non;

Tabella I

Composizione media del fango urbano dell'impianto di depurazione di Roma - Est.

sostanze organiche	64 %
carbonio	27.6 %
idrogeno	4.6 %
azoto	2.4 %
ferro	15000 mg/Kg
zinco	1900 mg/Kg
cadmio	5 mg/Kg
piombo	380 mg/Kg
rame	300 mg/Kg

Tabella II

Composizione della fase sintetica simulante un terreno.

CaO	34.6 %
SiO ₂	28.5 %
Fe ₂ O ₃	13.0 %
Al ₂ O ₃	9.5 %
KCl	7.3 %
Cr ₂ (SO ₄) ₃	7.1 %

UN METODO DI DOSAMENTO NEFELOMETRICO DELLO IONE TIOSOLFATO

Roberto Aruga, Ennio Campi.

Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università,
via Giuria 5, 10125 Torino.

Lo ione tiosolfato in soluzione acquosa forma una specie poco solubile con il catione bis(1,10-fenantrolina)-argento(I)¹.

E' stato da noi messo a punto un metodo che applica la formazione del suddetto composto per il dosamento nefelometrico dello ione tiosolfato in un intervallo di concentrazioni compreso tra 3 e 70 mg/l di $S_2O_3^{2-}$.

La torbidità delle sospensioni di tale specie poco solubile è funzione di numerosi parametri, quali la concentrazione di prodotti disperdenti, la temperatura a cui si forma il precipitato, il trattamento della sospensione con ultrasuoni. L'ottimizzazione dei suddetti parametri consente di ottenere misure di torbidità che mostrano andamento rettilineo con la concentrazione di tiosolfato nel suddetto intervallo di concentrazioni. La precipitazione viene condotta in mezzo idroalcolico in presenza di un polielettrolita (polivinilpirrolidone) che stabilizza la dispersione, in un intervallo di pH del campione compreso tra 3 e 10. Nel suddetto campo di concentrazioni si ha una riproducibilità corrispondente a una deviazione standard media percentuale di 2,6 e un errore medio percentuale di 2,5.

E' stata esaminata l'interferenza da parte di una serie di cationi quali sodio, ammonio, magnesio, calcio, zinco, cadmio. Si è notata interferenza degna di nota da parte degli ultimi due, che danno interferenza a iniziare da concentrazioni di 12 e 6 mg/l di metallo, rispettivamente. La simultanea eliminazione di tutti i cationi interferenti può essere ottenuta per trattamento in

"batch" di un'aliquota di campione con un eccesso di resina scambiocationica.

Fra gli anioni studiati (cloruro, nitrato, nitrito, solfato, tiocianato, solfuro, acetato, ioduro, salicilato tartrato, citrato) sono da considerare come interferenti soprattutto lo ioduro, il tiocianato e il solfuro. Mentre l'interferenza del solfuro viene agevolmente eliminata trattando il campione con una sospensione di carbonato di zinco, non altrettanto facilmente eliminabile è l'interferenza di ioduri e tiocianati.

L'intervallo di sensibilità del presente metodo, tra 3 e 70 mg/l di ione tiosolfato, è stato confrontato con quello del metodo iodometrico, considerato il metodo più ampiamente applicabile per il dosamento del tiosolfato. Il presente metodo appare più sensibile del metodo iodometrico eseguito con indicatore visuale (limite inferiore: 10 mg/l di tiosolfato)², e anche della iodometria coulometrica a impulsi (50-100 mg/l)³, mentre la iodometria per via amperometrica parrebbe dare una maggiore sensibilità rispetto al metodo nefelometrico⁴.

In conclusione il presente metodo appare di semplice esecuzione, fa uso di una strumentazione economica, e mostra una sensibilità migliore di alcune delle tecniche iodometriche generalmente suggerite per il tiosolfato.

- 1) I. HAYASHIDA, H. YOSHIDA, M. TAGA e S. HIKIME: *Bunseki Kagaku*, **29**, 304 (1980).
- 2) N.W. HANSON, "Official, Standardised and Recommended Methods of Analysis", The Society for Analytical Chemistry, London, 1973; p. 465.
- 3) M.A.V. DEVANATHAN, Q. FERNANDO e P. PERIES: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 292 (1957).
- 4) G. KNOWLES e G.F. LOWDEN: *Analyst*, **78**, 159 (1953).

FOTODEGRADAZIONE CATALITICA DI COMPOSTI ALOGENOAROMATICI

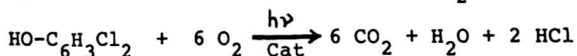
Massimo BARBENI, Edmondo PRAMAURO, Ezio PELIZZETTIDipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino,
Via P.Giuria 5 - 10125 Torino

Tra i composti inquinanti organoclorurati gli alogenoaromatici sono tra i più diffusi e comprendono i PCB, i clorofenoli, i pesticidi clorurati quali il DDT, composti altamente tossici quali il TCDD e derivati strutturalmente simili quali i clorodibenzofurani (PCDF).

Il problema della rimozione di tali sostanze dall'ambiente mediante trasformazioni chimiche, fotochimiche e microbiologiche è di attualità e la scelta della via da seguire dipende spesso dal mezzo dove gli inquinanti si trovano. Nel caso del trattamento delle acque i processi chimici del tipo dell'ozonolisi sono di difficile applicazione, mentre i processi naturali di trasformazione quali quelli microbiologici richiedono tempi piuttosto lunghi.

La degradazione eterogenea fotoassistita mediante l'uso di particelle di semiconduttori può essere proposta in molti casi come via alternativa. Essa si basa sull'illuminazione di una dispersione colloidale di un semiconduttore nel liquido da trattare, in modo tale che la formazione della coppia elettrone-lacuna consente l'inizio di reazioni di ossidoriduzione del substrato all'interfaccia particella/soluzione. In tabella 1 si riportano i risultati ottenuti per i composti alogenoaromatici esaminati, in presenza di TiO_2 ed usando luce avente caratteristiche spettrali simili a quella solare.

La fotodegradazione conduce alla completa mineralizzazione del substrato. Ad esempio, dopo circa 3 ore di irraggiamento il 3,4-diclorofenolo si trasforma in CO_2 e HCl :



La diminuzione della concentrazione dei composti alogenoaromatici è stata seguita nel tempo mediante spettrofotometria derivativa e/o gascromatografia. La formazione del Cl^- è stata seguita mediante cromatografia ionica e con l'uso di elettrodi selettivi.

TABELLA 1 - Tempi di mezza vita per la degradazione di composti inquinanti su TiO_2^a .

Composto	Concentrazione (ppm)	pH	$t_{1/2}$ (min)
4-CP ^b	6	3.0	14
3,4-DCP	18	3.0	45
2,4,5-TCP	20	3.0	55
PCP ^b	12	3.0	20
NaPCP	12	10.5	15
CB	45	2.5	90
1,2,4-TCB	10	3.0	24
2,4,5-T ^c	32	3.0	40
4,4'-DDT ^d	1	3.0	10
3,3'-DCB ^d	1	3.0	10
2,7-DCDD ^d	0.2	3.0	46

a: concentrazione di TiO_2 , 2 g/l; sol. acquose aerate, $\lambda > 330$ nm.

b: $\lambda > 310$ nm.

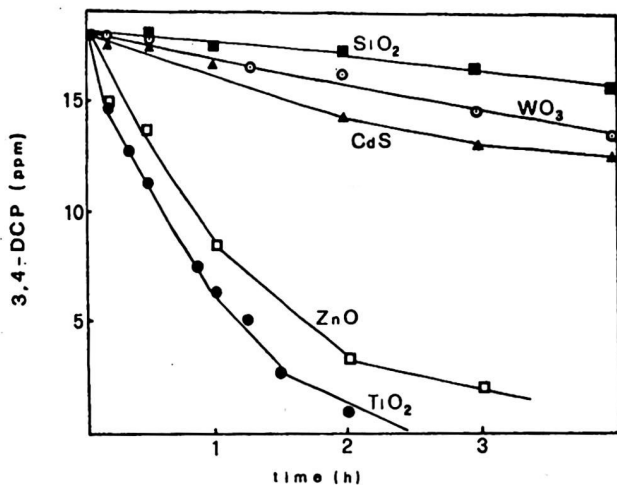
c: T: 2,4,5-triclorofenossiacetico

d: Adsorbiti su TiO_2 .

Efficienze molto elevate in questo tipo di processi, già osservate nei primi casi studiati^{2,3}, sono direttamente collegabili al tipo e alla forma cristallina del semiconduttore impiegato. L'effetto di diversi tipi di catalizzatore sulla cinetica e sulla resa del processo si possono osservare in figura 1 per il composto 3,4-DCP.

Lo studio del meccanismo dei processi degradativi pone alcuni interessanti problemi analitici quali l'individuazione e la determinazione di intermedi ad elevata reattività e lo studio delle proprietà superficiali dei materiali catalitici, che determinano la cinetica di adsorbimento/desorbimento del substrato. Tali aspetti della ricerca si stanno attualmente approfondendo.

FIGURA 1 - Fotodegradazione del 3,4-diclorofenolo in presenza di diversi semiconduttori. $\lambda > 330$ nm; 3,4-DCP iniziale: 18 ppm; O_2 : presente; pH_{in} : 3.0; conc. catalizzatore: 2 g/l.



BIBLIOGRAFIA

- 1) "Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis" M.GRATZEL ed., Academic Press, New York, 1983.
- 2) M.BARBENI, E.PRAMAÙRO, E.PELIZZETTI, E.BORGARELLO, M.GRATZEL, N.SERPONE: *Nouv.J.Chim.*, 8, 547 (1984).
- 3) M.BARBENI, E.PRAMAÙRO, E.PELIZZETTI, E.BORGARELLO, N.SERPONE: *Chemosphere*, 14, 195 (1985).

ESPERIENZE ANALITICHE E DI CAMPIONAMENTO RELATIVE AL PROBLEMA DELLE DEPOSIZIONI ACIDE

L.Morselli, F.Mattivi e A.Carati

Istituto Tecnologie Chimiche Speciali - Università degli Studi Bologna

Le recenti ricerche riguardanti le deposizioni acide sono rivolte sia alla standardizzazione dei metodi di analisi e di campionamento, sia alla acquisizione di dati che possano statisticamente coprire i più diversi territori interessati a tale fenomeno. In base a ciò le varie pubblicazioni sull'argomento vanno lette in funzione alle specifiche metodologie usate (1,2,3,4) e ponendo rilievo sui seguenti punti:

- 1) Campionamento Bulk, Wet and Dry e dentro all'evento meteorico (1,4)
- 2) Studio e confronto dei vari metodi analiti (1,5,6)
- 3) Elaborazione dei dati (1,2,3)

Inoltre, più specifici studi sono rivolti alla caratterizzazione della deposizione secca in relazione al fenomeno del trasporto degli inquinanti dalla loro origine al destino degli stessi (7,8).

Il presente lavoro considera i dati ottenuti in una stazione di monitoraggio con campionamenti Bulk e Wet and Dry posta nella zona collinare di Bologna città. Su campioni raccolti a scadenza settimanale sono stati determinati i vari parametri e dosaggio di ioni (pH, ac. forte, vol. di precipitazione, SO_4^{--} , SO_3^{--} , Cl^- , NO_3^- , Br^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++}) secondo le metodologie suggerite dalla corrente bibliografia (5,6,9). Dai dati ottenuti si possono trarre diverse osservazioni in contraddizione, a volte, ad altri lavori pubblicati. In sintesi: sono stati riscontrati valori di pH inferiori sino a 1,2 unità (prelievo periodo primaverile) con il campionamento Wet and Dry rispetto al Bulk e valori invernali di acidità delle precipitazioni (pH Bulk min. riscontrato = 3,9 in Gennaio) analoghi a quelli di grossi inse-

diamenti urbani quali quelli di Torino e Milano. La filtrazione del campione di pioggia raccolto può causare una cessione di NH_4^+ da 0,01 a 25 ppm (per 100 ml di acqua bidistillata filtrata) a seconda dei diversi tipi di carta da filtro utilizzata. Dalla TabI si nota infine come la determinazione di SO_4^{--} e Cl^- , con metodi tradizionali, a confronto con analisi per cromatografia ionica, raggiungono valori di scarto sistematico sino al 25% per l' SO_4^{--} determinato per via turbidimetrica ed un coefficiente di correlazione 0,844 per il Cl^- determinato col metodo Fe-Hg tiocianato. Si può dedurre che alcuni dei metodi correntemente usati per queste determinazioni non diano l'affidabilità richiesta. Al di là dei contributi che il presente lavoro possa offrire, si ritiene che il confronto delle metodiche debba influire suell'orientamento nelle scelte di campionamento e analisi riguardanti le deposizioni meteoriche.

Tab 1 Parametri delle regressioni lineari per alcuni ioni. Confronto dei dati ottenuti con analisi per via tradizionale contro dati ottenuti per cromatografia ionica (C.I.)

ioni considerati	r	b	a	n° Camp.
SO_4^{--} turb.(IRSA)/C.I.	0,980	0,762	+0,376	16
SO_4^{--} torina(EMEP)/C.I.	0,990	0,897	-0,392	10
NO_3^- U.V.(St.M.)/C.I.	0,996	0,871	+0,152	17
Cl^- Fe-Hg tioc.(EMEP)/ C.I.	0,844	0,887	+0,688	15

Bibliografia

- 1) Atti Convegno SEP Pollution - Padova - 1984
- 2) Atti Giornate di studio su precipitazioni acide. Problemi ed effetti.
Venezia - 1984
- 3) Acid Deposition - NRC - National Academic Press. Washington - 1983.
- 4) Sampling and Analysis of rain - ASTM - STP 823 - Ed. Campbell - 1983.
- 5) D.Brocco, A.Cecinato, S.Cerquiglioni, F.D'Innocenzio EMEP - ISTISAN
1983/40
- 6) IRSA + CNR Metodologie Analisi Acque - Roma - 1979
- 7) G.E.Gordon Environ. Sci. Technol. 14 - 792 - 800 . 1980
- 8) J.W. Wilson, V.A.Mohnen, J.A.Kadlecek. Atmos. Envir. 16 1667 - 1676.1982
- 9) Standard methods - APHA - AWWA - WPCF 15th Ed. 1980

DETERMINAZIONE CINETICA DI METALLI IN TRACCIA MEDIANTE UNA REAZIONE DI SOSTITUZIONE DI LEGANTI

Edoardo MENTASTI e Vladimir DLASK

Dipartimento di Chimica Analitica, Università di Torino,
Via P. Giuria 5, 10125 Torino,
Vysoka Skola Chemicho-Technologicka, Pardubice, Cecoslovacchia

Reazioni del tipo : $MeL + L' \longrightarrow MeL' + L$, che coinvolgono la sostituzione nucleofila di un legante ad un centro metallico, sono state oggetto di numerosi studi meccanicistici (1,2).

La velocità di tali reazioni è legata alla natura dei leganti entrante ed uscente, come pure alla stabilità del complesso misto intermedio $L-Me-L'$ che può essere formato durante la reazione, ed alla labilità dello ione metallico Me.

Se i leganti L ed L' sono mantenuti costanti, la velocità della reazione è fortemente dipendente dalla natura del metallo Me. Questo comportamento permette utili applicazioni analitiche per la determinazione di un metallo Me, solo od in miscela a più componenti (3,4).

Infatti, se l'avanzamento della reazione coinvolge una conveniente variazione di assorbività molare, l'assorbimento di ciascun componente MeL di una miscela a più componenti può essere determinato dal momento che la dissociazione di MeL procede ad una velocità caratteristica.

Tali condizioni favorevoli si sono riscontrate nel caso in cui L è un indicatore metallocromico (Calmagite : acido 3-i-drossi-4-(2-idrossi-5-metilfenilazo)naftalen-1-solfonico) ed L' è EDTA.

L'assorbività molare molto elevata di MeL e la differenza di assorbimento nel visibile di MeL ed L, permettono di valutare variazioni di assorbanza connesse all'avanzamento di reazione per concentrazioni di metallo fino a 1×10^{-6} M.

La non-specificità di un legante metallocromico quale la calmagite verso ioni metallici è superata sfruttando quindi la diversa reattività dei corrispondenti complessi.

Le variazioni di assorbanza di una miscela di ioni metallici (Mg, Zn, Cu, o Ni) complessati con un eccesso di calmagite a seguito della reazione con EDTA (vedi a titolo d'esempio la figura A) possono essere valutate separatamente per ciascun componente di diversa reattività ($Zn > Mg > Cu \approx Ni$).

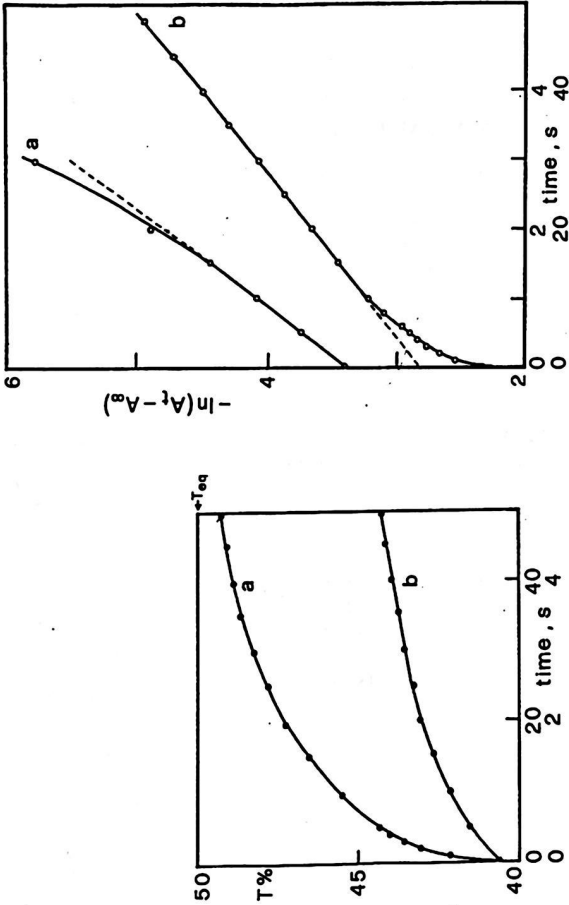


FIG. A - Variazione di trasmittanza λ a 500 nm in funzione del tempo (curva a, scala dei tempi superiore; curva b, scala dei tempi inferiore) per una miscela di $\text{Cu } 7.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ e $\text{Mg } 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, in seguito all'aggiunta di sostituzione di Calmagite ($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) con EDTA ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) a pH 9.5.

FIG. B - Variazione di $\ln(A_t - A_\infty)$ per la miscela di Fig. A in funzione del tempo; curva a : Mg, scala dei tempi superiore; curva b : Cu, scala inferiore).

Inoltre le reazioni procedono con una legge cinetica di primo ordine rispetto al complesso MeL, quindi diagrammi di $\ln (Ass_t - Ass_{eq})$ in funzione del tempo (vedi figura B) consentono di determinare per estrapolazione a $t=0$ la variazione di assorbanza connessa per ciascun metallo componente la miscela.

Il metodo è stato applicato per la determinazione di miscele multicomponenti sintetiche e per la determinazione rapida del Mg in acque superficiali ed in acque minerali.

Bibliografia

- 1) E. MENTASTI : J.Chem.Soc.Dalton Transactions, 721 (1982).
- 2) E. MENTASTI : J.Chem.Soc.Dalton Transactions, 903 (1984).
- 3) E. MENTASTI : Anal.Chim.Acta, 111, 177 (1979).
- 4) E. MENTASTI, V. DLASK : Analyst, in corso di stampa.

VIOLETTO PIROCATECOLO NELLA PRECONCENTRAZIONE DI Al(III),
Cu(II), Fe(III), Pb(II)

CORRADO SARZANINI , MARIA CARLA GENNARO , EDOARDO MENTASTI ,
VALERIO PORTA

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

L'impiego di resine a scambio ionico, nelle metodiche di preconcentrazione di ioni metallici ha assunto un ruolo sempre più rilevante in questi ultimi anni. In particolare lo accoppiamento di reazioni di formazione di complessi metallici anionici e resine macroporose anioniche permette l'arricchimento dello ione considerato ed una sua contemporanea separazione dalla matrice originaria¹. Ciò risulta in una riduzione od eliminazione delle interferenze che potrebbero originarsi nella successiva determinazione strumentale.

Le resine macroporose associano alla reazione di scambio ionico un adsorbimento dei complessi interessati che è funzione della affinità della composizione del legante impiegato verso la matrice solida. Selezionando pertanto chelanti in grado di essere completamente trattenuti e che possiedano elevate costanti di stabilità nei complessi che originano con i metalli considerati è possibile realizzare la preconcentrazione e separazione di elementi presenti in traccia in soluzioni acquose^{2,3}.

Nel presente lavoro si illustra l'applicabilità dell'acido 3,3',4'triidrossifucosone-2", solfonico (violetto pirocatecolo) alla preconcentrazione di Al(III), Cu(II), Fe(III) e Pb(II). Le determinazioni sperimentali sono precedute da un calcolo della distribuzione delle speci effettuata mediante l'ausilio di un programma iterativo ES 4EC1. La distribuzione delle speci interessate allo scambio ionico in funzione del pH è valutata ed ottimizzata variando la concentrazione del legante impiegato nel metodo.

Analoghi calcoli sono effettuati considerando la presenza di interferenti quali acidi umici, fosfati, fluoruri e tensioattivi, determinando il pH ottimale di recupero dello ione metallico. I risultati sperimentali mostrano un ottimo accordo con i calcoli precedentemente effettuati. Recuperi del 100% a concentrazioni dell'ordine del ppb sono stati ottenuti per

ogni elemento considerato.

Nel caso dell'Al(III) il recupero sperimentale risulta quantitativo in un più ampio intervallo di pH ed in accordo con i dati calcolati con l'invecchiamento della soluzione del chelante. Per analogia al comportamento di leganti diidrossi solfonati quali l'acido 1,2-diidrossibenzen-3,5-disolfonico si può presupporre l'instaurarsi di equilibri di ossidazione e/o di tautomerismo cheto-enolico risultanti in un incremento di gruppi -OH nella molecola del legante.

Strutture di questo tipo sono in accordo con una aumentata capacità chelante. A conforto di tali ipotesi spettri preliminari NMR registrati a tempi successivi su soluzioni di chelante mostrano variazioni di struttura.

Dai risultati ottenuti emerge una buona applicabilità del metodo proposto ed una sua possibile ottimizzazione mediante una preliminare valutazione, mediante calcolo, della distribuzione delle speci che partecipano agli equilibri coinvolti.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C., Sarzanini, E., Mentasti, M.C., Gennaro, C., Baiocchi, . Ann. Chim. (Rome) 73, 385 (1983).
- 2) C., Sarzanini, E., Marengo, M.C., Gennaro, E., Mentasti, Studies in Environmental Science, N.Y., Elsevier, 381-386 (1984).
- 3) C., Sarzanini, E., Mentasti, M.C., Gennaro, E., Marengo, Anal. Chem. in stampa.
- 4) M., Otto, J.K, Stach, R., Kirmse, G., Werener, Talanta, 28, 345 (1981).

MECCANISMI ED EFFICIENZA DI CATTURA DI UN PRECIPITATORE ELETTROSTATICO
 MINIATURIZZATO USATO COME DISPOSITIVO CAMPIONATORE/ATOMIZZATORE PER LA
 DETERMINAZIONE DI METALLI NELL'ATMOSFERA MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI
 ASSORBIMENTO ATOMICO

F. PALMISANO, T.R.I. CATALDI e G. TORSI
 Laboratorio di Chimica Analitica
 Dipartimento di Chimica dell'Università
 Via G. Amendola, 173 - 70126 Bari

Il metodo "Electrostatic Accumulation Furnace for Electrothermal Atomic Spectrometry" (EAFEAS) recentemente messo a punto (1-6) nel nostro laboratorio consente una rapida ed affidabile determinazione di inquinanti metallici presenti nell'atmosfera sotto forma di particolato o di vapori atomici e/o molecolari. Il principio del metodo consiste nell'accumulare il metallo da determinare in un precipitatore elettrostatico miniaturizzato (vedi schema in Fig.1) che funge da dispositivo atomizzatore nella successiva fase di determinazione mediante spettroscopia di assorbimento atomico elettrotermico. In tal modo si ottiene un metodo combinato che somma l'elevata efficienza della cattura elettrostatica con l'elevata sensibilità e specificità della spettroscopia atomica. I tempi di analisi risultano drasticamente ridotti rispetto a quelli delle tecniche convenzionali ed il metodo risulta praticamente esente da pericoli di contaminazione data la completa assenza di manipolazioni del campione.

In questo lavoro vengono presentate delle evidenze sperimentali dirette circa l'efficienza ed i meccanismi di cattura dell'analita all'interno del precipitatore elettrostatico. In particolare si è visto, da misure corrente-tempo, che:

- il precipitatore lavora nella regione degli impulsi di "Trickel" (vedi Fig.2);
- la forma e l'ampiezza degli impulsi non sono influenzate dal valore del potenziale applicato;
- un aumento del potenziale applicato riflette un aumento del numero di impulsi per unità di tempo e la generazione di una carica spaziale persistente nel "volume attivo" del precipitatore.

L'efficienza di cattura delle particelle è strettamente correlata all'entità della carica spaziale nonché al tempo di residenza all'interno del volume attivo (meccanismi di cattura diversi dalla carica/scarica delle particelle rivestono un ruolo solo secondario). Una valutazione quantitativa dell'efficienza di cattura del precipitatore è stata ottenuta mediante l'impiego di contatori di particelle. L'efficienza di cattura per particelle con diametro aerodinamico compreso tra 0.3 e 3 μm eccede il 99.8 %. Speci quali Hg, arsine e piomboalchili sono invece catturate con maggiori difficoltà a causa di un meno efficiente processo di caricamento. Efficienze di

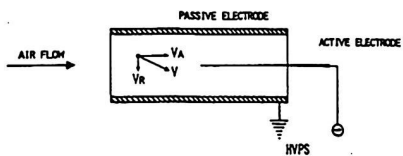


FIG. 1 - Vista schematica del precipitatore elettrostatico (per ulteriori dettagli vedi i riferimenti 1-3).

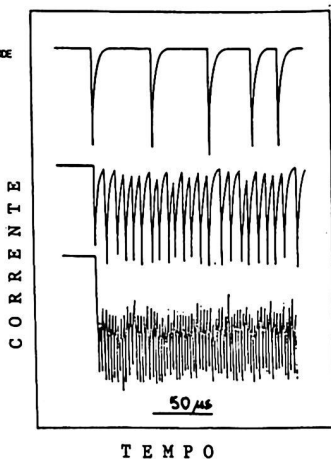


FIG. 2 - Tipici profili corrente-tempo nel precipitatore elettrostatico per valori crescenti di potenziale applicato.

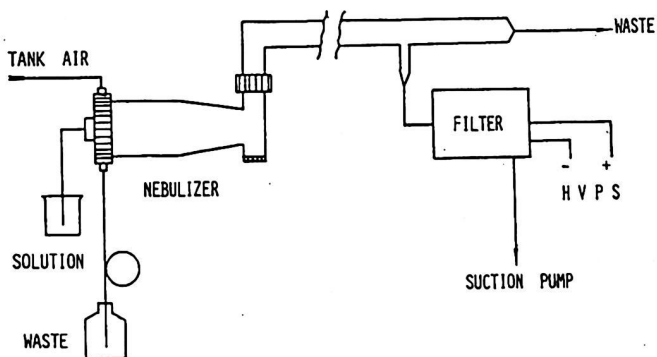
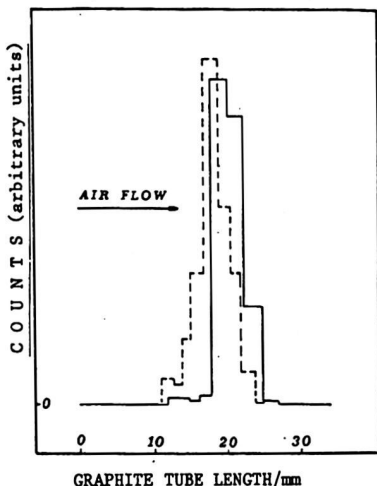


FIG. 3 - Schema dell'apparato utilizzato per la nebulizzazione di soluzioni contenenti ^{32}P .

cattura maggiori del 95% possono comunque essere ottenute con una opportuna ottimizzazione dei vari parametri sperimentali.

FIG. 4 - Conteggi relativi al ^{32}P presente in una data sezione del precipitatore a differenti velocità di flusso: (----) 14 cm/s; (—) 41 cm/s.



E' stato, inoltre possibile dimostrare, utilizzando un aerosol contenente ^{32}P , che la zona di cattura delle particelle e' confinata in una ristretta e ben definita regione spaziale (vedi figure 3 e 4).

Sono attualmente in corso studi tesi a valutare la possibilita' di utilizzare, per la taratura del metodo, un aerosol depositato elettrostaticamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1-G.Torsi, E.Desimoni, F.Palmisano, L.Sabbatini: *Anal. Chem.*, **53**, 1035(1981)
- 2-G.Torsi, E.Desimoni, F.Palmisano, L.Sabbatini: *Analyst* **107**, 96(1982)
- 3-G.Torsi, F.Palmisano, E.Desimoni, R.Rinaldi: *Ann.Chim. (Rome)* **72**, 365(1982)
- 4-G.Torsi, F.Palmisano: *Analyst* **108**, 1318(1983)
- 5-G.Torsi, F.Palmisano, A.Nardelli, P.G.Zambonin: *Ann.Chim. (Rome)* **74**, 811(1984)
- 6-F.Palmisano, G.Torsi: *Spectrochim.Acta* (1985) in press

DETERMINAZIONE DI ALCUNI PARAMETRI DI EQUILIBRIO NELLE REAZIONI DI PRECIPITAZIONE DI METALLI CON XANTATO DI AMIDO.

G. Tiravanti, G. Leone, N. Palmisano e G. Sonnante
Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR, Bari

SOMMARIO

Le costanti condizionali di stabilita' nelle reazioni tra Ag(I), Cu(II) e Cd(II) e gli xantati di amido e di etile sono state determinate per via potenziometrica. Il metodo di estrapolazione di Scatchard ha evidenziato due diversi meccanismi di legame, di cui il primo imputabile alla precipitazione chimica tra ioni metallici e i gruppi xantici, e il secondo dovuto all'adsorbimento di ioni metallici in eccesso sulla fase solida. I parametri determinati sono utili per modellizzare il comportamento degli ioni metallici in soluzione acquosa dopo il trattamento con xantato di amido.

INTRODUZIONE

Tra i processi di precipitazione di metalli pesanti che mostrano buone possibilita' di applicazione su larga scala c'e' quello che utilizza xantato di amido solubile [1,2], un derivato agricolo relativamente poco costoso e annualmente rinnovabile. L'applicabilita' di questo processo potrebbe essere determinata a priori utilizzando modelli di simulazione basati sul calcolo della speciazione, se fossero noti i parametri termodinamici e di equilibrio delle reazioni tra ioni metallici e lo xantato di amido. In letteratura sono purtroppo disponibili solo i dati relativi ai sistemi metallo/xantato di etile, ed evidenze sperimentali [3] hanno mostrato che questi dati non possono essere utilizzati nel caso di una macromolecola del tipo dello xantato di amido. In effetti lo xantato di amido puo' essere considerato come un miscuglio di polianioni di forma lineare (amilosio) e non lineare (amilopectina) e a diverso peso molecolare. L'interazione tra ioni metallici e una macromolecola puo' essere studiata con l'approccio della termodinamica statistica [4] assumendo che i gruppi funzionali non interferiscano tra loro e reagiscano tutti nello stesso modo e che la reazione con il metallo sia assimilabile alla formazione di un complesso, senza considerare una nuova fase solida. La funzione di formazione del complesso, definita come il numero medio di ioni metallici complessati con ogni macromolecola, e' data da:

$$\bar{n} = \frac{M_T - M}{P_T} = \sum_{j=1}^m \frac{n_j K_j M}{1 + K_j M} \quad (1)$$

dove M_T = concentrazione di metallo totale, M = concentrazione di metallo libero, P_T = concentrazione di polimero totale, e K_j e n_j sono, rispettivamente, le costanti condizionali e il numero dei siti della classe j di siti diversi di legame.

PARTE SPERIMENTALE

Lo xantato di amido era preparato mescolando amido, soda 2 M e CS_2 (rapporti molari 1:1:0.5) per circa 3 ore a temperatura ambiente. La caratterizzazione chimica del prodotto ottenuto era effettuata secondo quanto descritto in [2].

Le titolazioni potenziometriche erano condotte in modo discontinuo, sul tipo di "batch tests". Nelle titolazioni dirette, si partiva da soluzioni acquose di xantato di amido purificato su resine anioniche, a forza ionica 0.1 M NaNO_3 e pH 7.5 (5.5 per Cu(II)), a cui venivano aggiunte aliquote crescenti di metallo in soluzione; nelle titolazioni inverse, le soluzioni di xantato a diversa concentrazione venivano aggiunte ai campioni contenenti la stessa concentrazione di metallo in soluzione, sempre alla stessa forza ionica e allo stesso pH. Dopo 72 ore di equilibratura (la cinetica di reazione tra metalli e xantato e' piuttosto lenta) venivano effettuate le misure di attivita' ionica del metallo in soluzione utilizzando elettrodi ioni selettivi e un elettrodo a doppia giunzione come riferimento.

RISULTATI

La Fig. 1 riporta i dati ottenuti in una tipica titolazione potenziometrica di xantato di amido con Cd(II) a pH 7,5 e forza ionica 0,1 M NaNO_3 . I dati ottenuti, elaborati secondo il metodo di Scatchard (Fig. 2), indicano chiaramente che la curva puo' essere interpolata con due porzioni lineari, corrispondenti alla presenza di due diversi siti di legame. L'estrapolazione dei dati porta ad avere i seguenti parametri: $n_1 = 0,37$; $K_1 = 1,7 \cdot 10^9$; $n_2 = 0,55$; $K_2 = 4,4 \cdot 10^4$. Inserendo questi dati nell'eq. (1) si ottiene la curva continua di Fig. 1.

La differenza di ordini di grandezza tra i valori di K_1 e K_2 ottenuti indica che esistono due diversi siti di legame, i cui meccanismi possono essere correlabili, rispettivamente, alla precipitazione di xantato di cadmio insolubile (K_1) e all'adsorbimento di ioni cadmio in eccesso sul precipitato (K_2).

La Tabella 1 riporta i valori di K_j e n_j determinati per gli xantati di amido e, per confronto, di etile (media di 5 determinazioni). Si puo' osservare che la stabilita' dei complessi formati e' nell'ordine $\text{Cu(II)} > \text{Ag(I)} > \text{Cd(II)}$, sia per lo xantato di amido che di etile. La stessa sequenza e' ottenuta confrontando i corrispondenti valori di $\text{p}K_{\text{sp}}$ per lo xantato di etile.

Mentre i valori di n_1 ottenuti per lo xantato di etile e per i metalli studiati sono in accordo con la stechiometria delle reazioni, una discrepanza si nota per l' Ag(I) con lo xantato di amido. In quest'ultimo caso, infatti, il valore di n_1 (0,97) starebbe ad indicare un complesso Cd/SX del tipo 1:1, mentre e' 1:2 per il Cd/EtX . Questo risultato non e' stato completamente spiegato, anche se puo' essere interpretato sia come formazione di un complesso del tipo Ag_2SX^+ nel polimero [4], sia come risultato di un miscuglio di due diverse fasi solide, costituite da xantato di argento e solfuro di argento, la

cui formazione e' molto probabile ai pH moderatamente alcalini in cui si e' lavorato [5].

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

- [1] D. Marani, M. Mezzana, R. Passino and G. Tiravanti, Environ. Technol. Letters, 1, 141 (1980)
 [2] D. Marani, M. Majone, G. Tiravanti and M. Mezzana, Inquinamento, 25(4) 29 (1983)
 [3] M. Beccari, L. Campanella, E. Cardarelli, T. Ferri, D. Marani, G. Macchi, R. Passino, B. Petronio and G. Tiravanti, Environ. Pro- tec. Engin., (1985) in corso di stampa
 [4] K. Tunaboylu and G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 7, 2166 (1971)
 [5] W. Klauditz, Papier Fabr., 37, Tech. Wiss., T1251 (1939)

Tabella 1: Costanti condizionali di stabilita' e corrispondenti fra- zioni molarie di legame degli xantati di etile (EtX) e di amido (SX) in mezzo ionico 0.1 M NaNO₃ e pH 7.5 (5.5 per il Cu(II)).

	log K1	n1	log K2	n2	pK _{ps}	Rapporto molare stechiom.
Ag-EtX	14.5	0.97	0	0	18.3	1
Ag-SX	13.0	2.0	3.84	2.5		
Cu-EtX	17.1	0.43	4.37	0.75	19.3	0.5
Cu-SX	18.8	0.37	4.51	1.35		
Cd-EtX	6.6	0.49	4.52	1.35	13.5	0.5
Cd-SX	9.23	0.37	4.64	0.55		

Fig. 1: Titolazione potenziometrica di xantato di amido con ioni cadmio. SX = $3,6 \cdot 10^{-4}$ M; $\mu = 0.1$ M NaNO₃ + 0,1 M HEPES; pH = 7,5.

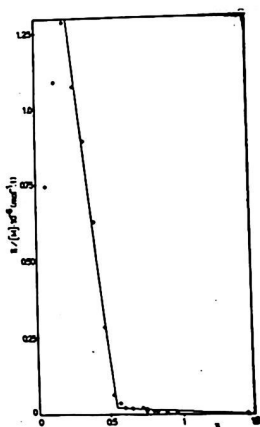
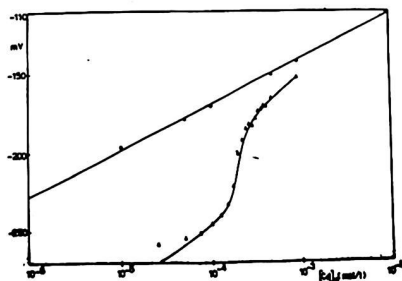


Fig. 2: Diagramma di Scatchard per il sistema Cd/SX. pH = 7,5.

FORME CHIMICO-FISICHE DI Mn E DI Zn IN ACQUE NATURALI STUDIATE MEDIANTE L'IMPIEGO DI RADIOTRACCIANTI

L. MAGGI, M.T. GANZERLI VALENTINI, R. STELLA

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

Gli studi di speciazione in acque naturali presentano notevoli difficoltà, spesso insormontabili, per quanto riguarda il dosaggio degli elementi nelle specie separate o individuate. L'impiego di radiotraccianti può rivelarsi molto utile data l'elevata precisione associabile alla loro misura, la possibilità di impiegarli carrier-free, in condizioni cioè non perturbative per gli equilibri chimici, e la facilità con cui si possono controllare, attraverso di essi, eventuali perdite durante le operazioni chimiche. Le condizioni che siano assenti effetti isotopici e sia facilmente raggiunto l'equilibrio sono però essenziali e devono comunque essere accertate preliminarmente.

Nel presente lavoro si è voluta esaminare la possibilità di impiego dei radiotraccianti ^{54}Mn e ^{65}Zn per lo studio della ripartizione dei rispettivi elementi in acque naturali tra particelle colloidali a basso peso molecolare (10^3 NMWL) e fase di vera e propria soluzione usando l'ultrafiltrazione come tecnica di separazione. Le aggiunte di radiotraccianti sono state effettuate carrier-free in modo da non alterare le concentrazioni e le relative distribuzioni naturali. Si è anche esaminato l'effetto che il tempo di attesa, tra il momento dell'aggiunta e quello della separazione, può avere sulla ripartizione del radioisotopo. Le misure degli elementi stabili sono state effettuate mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico ricorrendo alla pre-concentrazione su Chelex 100 per la misura dello zinco ed al fornetto di grafite per quella del manganese.

Si è evidenziato che entrambi gli elementi studiati vanno in equilibrio con i rispettivi radioisotopi dopo tempi di attesa di una o due ore. Si è anche evidenziato che l'utilizzazione delle membrane ultrafiltranti va effettuata con molta cautela e dopo lungo condizionamento delle membrane con l'acqua destinata all'ultrafiltrazione. Membrane nuove o soltanto lavate a lungo con acqua distillata tendono

infatti a trattenere parzialmente lo zinco radioattivo; per quanto riguarda il manganese si osserva invece una elevata probabilità di rilascio di elemento naturale con conseguente contaminazione positiva.

Si è osservata con il trascorrere del tempo una diminuzione di concentrazione di Mn per effetto dell'assorbimento da parte delle pareti del recipiente e si è inoltre constatata una riduzione dei recuperi del metallo naturale e del relativo radioisotopo nelle fasi ultrafiltrate.

La distribuzione del Mn tra particelle di P.M. 10^3 (NMWL) e forme solubili, intendendo per queste ultime quelle a P.M. $< 10^3$, varia nel tempo confermando l'ipotesi dell'ingrossamento delle particelle colloidali; lo zinco mostra invece una distribuzione, sia dell'elemento naturale che del radioisotopo, più stabile nel tempo.

Dopo aver effettuato una separazione basata sulla dimensione delle particelle si è anche cercato di individuare la forma di associazione del metallo alle particelle di P.M. $> 10^3$: si sono quindi separati gli acidi umici dai fulvici mediante acidificazione a pH 2 e in entrambi si sono valutati i contenuti di metalli fortemente trattati, e non liberati in ambiente acido.

ESAME DEI PRODOTTI DI CORROSIONE DELL' ALUMINUM BRASS
NELL' ACQUA DI MARE.

A.M.Beccaria e G.Poggi

Istituto per la corrosione marina del C.N.R.
Via della Mercanzia 4 - 16123 Genova - Italia

L'analisi dei prodotti di corrosione che si formano sulle superfici dell' Al-brass immerso in acqua di mare é piuttosto complessa anche a causa del loro limitato spessore. Inoltre, non sempre tecniche quali la diffrattometria X (per spessori $\geq 100 \text{ \AA}$) o l' ESCA (per film sottili) riescono a fornire una caratterizzazione completa. Con l' esame ai raggi X infatti non si possono identificare quei composti la cui abbondanza percentuale é inferiore al 5% e con l' ESCA alcuni composti possono subire trasformazioni (ad esempio cedendo l'acqua di cristallizzazione) o essere volatilizzati sotto vuoto spinto ($\sim 10^{-9}$ torr) nell' apparecchiatura stessa. Può perciò riuscire utile integrare i risultati delle analisi strumentali con metodi di analisi chimica che consentano la determinazione quantitativa degli anioni e cationi dei composti che costituiscono i prodotti di corrosione.

E' stato messo a punto un metodo che consente la dissoluzione selettiva dei prodotti di corrosione lasciando prees socché inalterata la matrice metallica alla quale essi aderiscono. La dissoluzione selettiva viene effettuata trattando i provini con vari solventi in una opportuna apparecchiatura in corrente di gas inerte per evitare ossidazioni sia del metallo di base che dei prodotti di corrosione.

I trattamenti di dissoluzione, successivi uno all'altro, sono i seguenti:

- 1) attacco con metanolo (a 65° per 30 min) dei provini corrosi. Si solubilizzano NaCl , CuCl_2 , solfati di Cu, di Zn e di Na.
- 2) attacco con glicina (soluzione satura a 25° , disaerata, per 10 min) ; si solubilizzano i composti dei me-

talli bivalenti e cioè: ossidi di Cu^{++} e di Zn^{++} , CuS , ZnS , ossicloruri, ossisolfati, ossicarbonati di Cu , di Zn , di Ca e di Mg .

- 3) attacco con idrato di ammonio (soluzione acquosa 1%) per 5 min a 25°C . Si solubilizzano i composti monovalenti e cioè CuCl e Cu_2O e gli ossidi di alluminio.
- 4) attacco con KCN (soluzione acquosa: 1,5 %) per 3 min a 25°C . Si solubilizzano i solfuri di rame con il rame a valenza diversa da 2.

I cationi e gli anioni portati in soluzione con i vari trattamenti di solubilizzazione sono determinati con le seguenti metodiche:

- 1) Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} : spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma. Precisione $\pm 5\%$; accuratezza $\pm 3\%$.
- 2) Zn^{++} , Cu^+ e Cu^{++} : Voltammetria per stripping anodico. Precisione $\pm 3\%$; accuratezza $\pm 2\%$.
- 3) Al^{+++} : spettrofotometria di assorbimento atomico con atomizzazione con fornetto di grafite. Precisione $\pm 15\%$ accuratezza $\pm 7\%$.
- 4) SO_4^{--} , Cl^- : cromatografia ionica. Precisione $\pm 5\%$, accuratezza $\pm 7\%$.
- 5) S^{--} (liberato come H_2S), CO_3^{--} (liberato come CO_2): estratti dalle soluzioni di glicina in corrente di N_2 e congelati in una trappola refrigerata con azoto liquido, sono determinati rispettivamente con spettrofotometria nel visibile (N-N-parafenilendiammina; precisione $\pm 6\%$; accuratezza $\pm 3\%$) e con gas cromatografia (precisione $\pm 7\%$; accuratezza $\pm 5\%$).

La precisione complessiva della metodica di analisi è stata calcolata con la deviazione standard dei valori dei diversi ioni solubilizzati nei quattro stadi della metodica di attacco. Per ognuno di questi quattro stadi la precisione delle misure dei diversi ioni non ha superato il 15%. Per quanto riguarda l'accuratezza, dato che non esistono standard di confronto, si è verificato indirettamente il modo di operare effettuando analisi diffrattometriche ai raggi X dopo ogni trattamento di dissoluzione. Si è trovato un buon accordo per tutti i composti tranne che per quelli dell'alluminio, sempre determinati con l'analisi chimica e identificati con i raggi X solo

negli strati di ossidazione molto spessi ($\geq 10^4 \text{ \AA}$).
presenza di ossidi di alluminio anche negli strati so-
li dei prodotti di corrosione è stata determinante per
spiegare la buona resistenza alla corrosione dell' alum-
num brass nell' acqua di mare, non altrimenti giustifio-
bile.

*
PERMEABILITA' GASSOSA ATTRAVERSO MEMBRANE
RICERCHE DI BASE ED APPLICAZIONI

Elio Scarano, Mario Vincenzo Russo
Dipartimento di Chimica, Universita' "La Sapienza", Roma

Vengono descritti apparecchiature e procedimenti per determinazioni accurate dei parametri di permeabilita' di specie chimiche gassose attraverso membrane.

La membrana, laminare o tubolare, ben definita geometricamente, separa due compartimenti nei quali la specie chimica in oggetto (i) si trova rispettivamente alle pressioni parziali $(P_1)_R$ e $(P_1)_A$: la prima e' imposta e nota, la seconda viene misurata per mezzo di un sensore specifico calibrato,

La membrana e' fissata a tenuta senza fare ricorso a materiali plastici estranei, che possono influenzare le misure attraverso meccanismi di cattura e di rilascio di specie chimiche (effetto bordo ed effetto memoria).

Gli studi riguardano: -membrane di politene, Teflon, PET, PVC, Tetrapac e Tetrabric; -le specie chimiche CO_2 , O_2 e SO_2 ; -variazioni della composizione di miscele gassose nel passaggio attraverso membrane.

Si riferisce sui risultati di base; e su applicazioni di importanza tecnologica e merceologica, relative a problemi di separazioni gassose (arricchimenti in un componente) e di imballaggio di merci.

CARATTERIZZAZIONE DI ELETTROLITI SOLIDI CERAMICI MEDIANTE SPETTROSCOPI
DI FOTOLETTRONI DA RAGGI-X.

L. Sabbatini, C. Malitesta

Laboratorio di Chimica Analitica - Dipartimento di Chimica
Università di Bari; via Amendola 173, 70126 Bari

Uno dei principali ostacoli alla commercializzazione delle batterie Na/S ad alta densità di energia è la degradazione dell'elettrolita ceramico: la β -allumina. Il fenomeno che sta alla base del progressivo decadimento funzionale della β -allumina in condizioni operative non è a tutt'oggi ben chiaro, anche se esistono vari modelli interpretativi (1-4)

Le trasformazioni chimico-microstrutturali all'interfaccia elettrolita solido-elettrodo fuso possono senz'altro influenzare le prestazioni del sistema elettrodo per cui il monitoraggio della composizione superficiale della β -allumina prima della sua utilizzazione, dopo alcuni cicli operativi e "post mortem" può certo apportare utili indicazioni alla comprensione di questo suo indesiderato decadimento funzionale.

E' stata dunque eseguita preliminarmente una serie di analisi mediante Spettroscopia di Fotoletroni da raggi-X (XPS o ESCA) su campioni di β -allumina commerciale (Ceramatech-USA) per stabilire l'effettiva composizione chimica di quegli strati superficiali che per primi vengono interessati dal fenomeno di conduzione dello ione sodio. I campioni sono stati ottenuti per frattura sotto atmosfera inerte di tubi commerciali aventi una composizione stechiometrica dichiarata $1 \text{ Na}_2\text{O} - 6 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Li}_2\text{O}$. Su alcuni campioni è stata analizzata la parete interna del tubo, su altri quella esterna. Sono stati registrati i segnali in tutto l'intervallo di energie cinetiche disponibile con la sorgente Mg K α (0-1253.6 eV) e, nei dettagli, gli spettri relativi ai livelli Na 1s, Al 2p, Li 1s, O 1s, C 1s. I più importanti risultati ottenuti possono così riassumersi:

- il segnale del Litio non è rilevabile su campioni "as received" perchè "mascherato" da impurezze superficiali di tipo organico presenti sulle pareti del tubo e dovute, molto probabilmente alla manipolazione dello stesso durante le fasi di fabbricazione, imballaggio, etc. Il Litio può essere messo in luce dopo blando sputtering "in situ" mediante bombardamento con ioni Argon;
- l'analisi quantitativa effettuata computando l'area dei picchi e tenendo conto dei fattori di sensibilità relativa dei singoli elementi (5-6) indica, sia per la parete interna che per quella esterna del tubo, una composizione stechiometrica eterogenea e diversa da quella di bulk nel senso di un notevole arricchimento in Na_2O e Li_2O ;

L'arricchimento superficiale in Na_2O è molto probabilmente legato al fatto che, per evitare la volatilizzazione di questo componente durante la sinterizzazione dei tubi di β allumina ($T > 1000^\circ\text{C}$), si opera in atmosfera satura di Na_2O .

- Tutti i campioni, come conseguenza dell'esposizione ai raggi X (le radiazioni $\text{MgK}\alpha$ della sorgente usata nell'ESCA), mostravano un evidente annerimento, soprattutto sulla superficie della zona di frattura interna. Tale annerimento scompariva completamente per riscaldamento a 500°C in atmosfera di Ossigeno. L'ipotesi più probabile è che si tratti di residui organici. La presenza di tale fenomeno soprattutto nella zona di frattura (non soggetta quindi a manipolazioni) suggerisce che possa trattarsi di residui di solventi organici usati come leganti nel processo di produzione dei tubi di β -allumina, piuttosto che di materiale organico di banale contaminazione per manipolazione dei campioni che, come tale, dovrebbe essere presente solo sulle pareti degli stessi. I parametri spettroscopici del sodio, dell'alluminio e del litio in questi materiali ceramici sono stati ricavati dagli spettri relativi e sono riportati in Tabella I.

TABELLA I

Segnale	Energia di legame (eV)	Ampiezza a mezza altezza (eV)
Al 2p	73.5 ± 0.2	2.1 ± 0.1
Na 1s	1071.9 ± 0.1	2.1 ± 0.1
	(*) 1075.0 ± 0.1	2.1 ± 0.1
Li 1s	54.2 ± 0.2	2.2 ± 0.1

(*) Segnale registrato su campioni di β -allumina degradata

Analoghe indagini sono state effettuate su campioni di β -allumina ricavati da celle Na/S che avevano effettuato una serie di cicli di carica e scarica fino alla completa degradazione (rottura) dell'elettrolita ceramico. Nella regione dell'Na 1s è evidente, accanto al segnale tipico del "sodio ceramico", la comparsa di un segnale ad energie di legame più alte. Questo risultato sembra sostenere un mo-

dello di "invecchiamento del materiale che coinvolge l'accumulo del sodio, sotto forma di ione o di metallo, con un progressivo aumento di pressione nei canali di conduzione della β -allumina e conseguente formazione e propagazione di cricche responsabili del "fallimento" dell'elettrolita ceramico.

Ulteriori indagini sono in corso per confermare questi risultati su altri campioni degradati; la ricerca si annuncia particolarmente interessante in quanto rappresenta la prima evidenza sperimentale diretta dell'origine di un fenomeno finora tentativamente spiegato con modelli formulati sulla base di indicazioni sperimentali indirette.

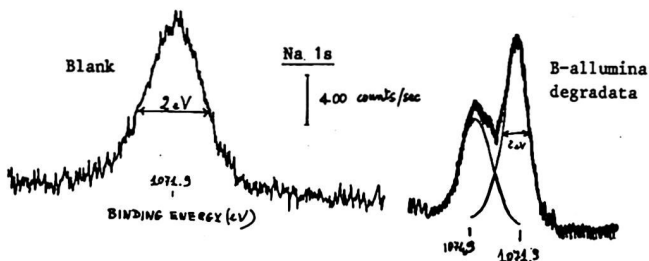


Figura 1

BIBLIOGRAFIA

- 1) A.V. Virkar, C. Viswanathan and D.R. Biswas; *J. Mat. Sci.*, **15**, 302 (1980)
- 2) R.H. Richman and J. Tennenhouse; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **58**, 63 (1975)
- 3) Itaru Yasui and R.H. Doremus; *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 1007 (1978)
- 4) P.S. Nicholson; *J. Mat. Sci.*, **18**, 1597 (1983)
- 5) C.D. Wagner; *Anal. Chem.*, **44**, 1050 (1972)
- 6) L. Sabbatini, C. Malitesta, E. Desimoni, P.G. Zambonin; *Annal. Chim. (Rome)*, **74**, 341 (1984)

A.D'Alessio, E.Benedetti

Caratterizzazione delle componenti minerali del carbone del Sulcis e di altri d'importazione mediante spettroscopia IR

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale-Università di Pisa-Pisa

L'impiego del carbone su vasta scala è condizionato principalmente da un fattore tecnologico dovuto alla perdita di efficienza di combustione per la presenza di materiale incombustibile e da un fattore ecologico collegato con l'impatto ambientale delle emissioni solide e gassose.

In questo contesto appare evidente come il poter disporre di metodologie capaci di fornire informazioni qualitative e quantitative a livello delle componenti organiche e inorganiche in tempi brevi rappresenti un aspetto della massima importanza.

Questo tipo di ricerca si inquadra in un più ampio contesto di indagini volto alla caratterizzazione delle componenti organiche e inorganiche come messo in evidenza in precedenti lavori⁽¹⁻³⁾

In questa comunicazione si riportano i risultati di uno studio su quattro campioni di carbone provenienti dalla Polonia, Sud-Africa, Inghilterra e Sardegna (Sulcis) al fine di caratterizzare le loro componenti minerali mediante spettroscopia infrarossa. A tal proposito per cercare di raggiungere questo obiettivo i campioni in oggetto sono stati sottoposti ad esame infrarosso con il metodo della pasticca di KBr (conc.1%). Mentre gli spettri dei campioni di provenienza estera risultano essere simili tra loro, quello del Sulcis mostra un andamento spettrale notevolmente diverso.

Questi risultati sono in accordo con l'analisi elementare ed immediata nel senso che i carboni esteri presentano una composizione assai simile tra loro e nettamente diversa da quella del carbone sardo. In particolare quest'ultimo presenta il più basso valore di carbonio (53%) e il più alto tenore di zolfo (6%).

Al fine di caratterizzare gli assorbimenti presenti negli spettri IR dei carboni tal quali e poter stabilire quali di questi siano dovuti alle varie componenti minerali che entrano a far parte della loro composizione, questi materiali sono stati sotto-

posti ad ossidazione a bassa temperatura ($\approx 150^{\circ}\text{C}$) in presenza di plasma di O_2 prodotto da una radiofrequenza a 13.56 MHz. In questo modo ⁽²⁾ è stato possibile ottenere la loro parte minerale (comunemente detta cenere LTA) priva della parte organica. Queste ceneri contengono i vari minerali minimamente alterati; infatti lo studio IR condotto alle diverse temperature di riscaldamento in presenza di aria su alcuni minerali ⁽⁵⁾ ha rilevato in accordo con quanto riportato in letteratura, che marcate variazioni spettrali, associate a sostanziali modificazioni strutturali, si riscontrano al di sopra della temperatura di incenerimento.

L'indagine infrarossa condotta su queste ceneri (LTA), unitamente a quella precedentemente effettuata su estratti e residui con piridina e dimetilsolfossido, ⁽³⁾ permette di stabilire che in buona parte gli assorbimenti riscontrati nello spettro di un carbone tal quale sono ascrivibili alle componenti minerali ad eccezione delle bande che cadono nella regione degli stiramenti C-H, del flessio sui 1700 cm^{-1} e degli assorbimenti localizzati a 1600 e 1450 cm^{-1} .

Per mettere in evidenza la natura delle componenti che rimangono nelle ceneri dei carboni al termine della loro combustione e conseguentemente poter stabilire le differenze che sussistono tra queste e le ceneri LTA i campioni in esame sono stati bruciati in condizioni normalizzate secondo il metodo D 3174 dell'ASTM.

L'esame infrarosso condotto su queste ceneri permette di effettuare un primo esame qualitativo e di evidenziare differenze tra un carbone e l'altro nella distribuzione dei minerali, in relazione all'esatta posizione dei massimi di assorbimento riscontrati.

In tale contesto emerge che i carbonati presenti nelle ceneri LTA derivate dai carboni provenienti dalla Polonia e dal Sud-Africa sembrano essere più vari rispetto a quelli relativi alle ceneri degli altri due fossili. Per quanto riguarda i solfati, le ceneri del carbone polacco, inglese e del Sulcis, mostrano spettri dai quali è possibile dedurre una composizione qualitativa assai simile, a differenza di quella corrispondente al campione proveniente dal Sud-Africa in cui essi sembrano essere presenti in maggior varietà.

Sulla base degli assegnamenti infrarossi esistenti in letteratura ⁽⁶⁾ e degli spettri di vari allumino silicati da noi ottenuti, si può inoltre stabilire che le bande di assorbimento riscontrate per le ceneri LTA in questione, e attribuibili a stiramenti

di legami Si-Si (880 e 780 cm^{-1}), a deformazioni del legame Si-O (510 , 460 e 400 cm^{-1}) e a stiramenti dei legami Si-O-Al ($1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$) sono da attribuirsi a minerali del gruppo della caolinite e al quarzo.

Successivamente saranno effettuate prove quantitative sulla base di opportune miscele di minerali a nota composizione al fine di ottenere rette di taratura che permetteranno di valutare l'ammontare delle principali componenti minerali presenti nelle ceneri LTA.

Infine verranno estesi questi risultati direttamente agli spettri dei carboni tal quali onde ottenere il maggior numero possibile di informazioni.

Bibliografia

1. E. Benedetti, A. D' Alessio, P. Vergamini, A. Pennacchi, P. Ghetti, G. Ghelardi, La Riv. dei Comb. 34, 394 (1980)
2. A. D' Alessio, E. Benedetti, P. Ghetti, P. Vergamini, Chim. e Ind. 62, 715 (1980)
3. A. D' Alessio, E. Benedetti, Chim. e Ind. 66, 689 (1984)
4. F. W. Frazer, C. B. Belcher, Fuel, 52, 41 (1975)
5. R. N. Miller, R. F. Yazab, P. H. Given, Fuel, 58, 4 (1979)
6. R. A. Nyquist, R. O. Kagel, "Infrared Spectra Of Inorganic Compounds" Academic Press New York (1971)

Questo lavoro è stato svolto nell'ambito del Progetto Finalizzato Energetica 2: Sottoprogetto Carbone e Idrogeno

TERMODINAMICA DI FORMAZIONE DI COMPLESSI DELL'Ag(I) - V.
 Sistema e tre leganti $Ag(I)-S_2O_3^{=}-SCN^- - NH_3$ in soluzione
 acquosa.

Domenico De Marco, Francesca Licastro, Gabriella Mauceri

e

Antonino Marchese.

Istituto di Chimica Analitica, Università di Messina,
 Via Dei Verdi, 98100 Messina (ITALY).

Lo studio di questo sistema è stato condotto per via potenziometrica, utilizzando come indicatore un elettrodo di Ag accoppiato ad un elettrodo a calomelano saturo via ponte salino a KNO_3 saturo. Le misure sono state effettuate a differenti temperature ($t = \theta, 5, 15^\circ C$) ed a $\mu=1$ per KNO_3 .

La configurazione del sistema a due leganti $Ag(I)-S_2O_3^{=}-SCN^-$ è coerente con quanto riscontrato in precedenza e sono stati inoltre identificati complessi misti $Ag(I)-S_2O_3^{=}-SCN^-$, $Ag(I)-SCN^- - NH_3$ e la presenza di un tricoordinato $Ag(S_2O_3)(SCN)(NH_3)^{\pm}$.

Tranne qualche eccezione, la formazione globale dei complessi proviene da ΔH favorevoli differientemente controbilanciati dai rispettivi contributi entropici a secondo che si tratta di complessi contenenti o meno il gruppo NH_3 . Per quelli che non contengono NH_3 , si trovano valori di ΔS di formazione piuttosto piccoli e per lo più positivi e quindi il processo di complessazione è essenzialmente determinato dai calori di reazione.

Per i complessi in cui è presente NH_3 coordinata, si hanno in massima parte valori di ΔS negativi e molto più grandi in valore assoluto.

I risultati mettono in evidenza il diverso gioco del solvente nei due casi nonchè l'effetto dei gruppi coordinati sulla rigidità del sistema $\text{Ag(I)}-\text{NH}_3$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D. De Marco, A. Bellomo e A. De Robertis. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 599, (1980).
- 2) D. De Marco, A. Bellomo, F. Licastro e A. Casale. *Ann. Chim.* 74, 617, (1980).
- 3) D. De Marco, A. Bellomo, A. Casale e G. Mauceri. *Ann. Chim.* 74, 447, (1984).

TERMODINAMICA DI FORMAZIONE DI COMPLESSI DELL'Ag(I) -VII.

Sistemi Ag(I)-Tiouree sostituite in metanolo.

Domenico De Marco, Gabriella Mauceri, Antonino Marchese

e

Athos Bellomo.

Istituto di Chimica Analitica, Università di Messina,

Via Dei Verdi, 98100 Messina (ITALY).

In soluzione acquosa la sostituzione degli atomi di H della tiourea determina, nella formazione dei monocoordinati AgL (L =tiouree sostituite)¹⁻⁴, una perdita di stabilità ($-\Delta G$ di formazione) di qualche kcal. mole⁻¹ rispetto al complesso $Ag(SC(NH_2)_2)^+$.

La diversità di comportamento è il risultato di un "effetto esterno", legato al ruolo del solvente che nel caso specifico si traduce in ΔH e ΔS di formazione più positivi per i complessi con tiouree sostituite rispetto a quelli con tiourea.

Questa ricerca è stata condotta per via potenziometrica in metanolo a $\mu = \beta$ e $t = \beta - 45$ °C, utilizzando come indicatore un elettrodo di Ag accoppiato ad un secondo elettrodo di Ag (immerso in KCl acquoso saturo) via un ponte salino a $LiNO_3$ saturo in metanolo. La reversibilità di tale sistema di elettrodi è stata verificata su tutto l'intervallo di temperatura mediante curve potenziale vs $\log |Ag(I)|$.

Sono stati presi in considerazione i seguenti leganti: metil-tiourea, 1,3-dimetil-tiourea, 1,1,3,3-tetrametil-tiourea, etil-tiourea, 1,3-diethyl-tiourea, etilen-tiourea, 1,3-diisopropil-tiourea, allil-tiourea.

In tutti i casi , i dati sperimentali sono consistenti con la formazione graduale di tricoordinati ed in tal senso il comportamento é simile a quello riscontrato in H_2O . Le variazioni di energia libera mostrano però che la complessazione dell'Ag(I) con tiouree sostituite é nettamente più favorita in metanolo che in H_2O . Inoltre diversi leganti alchil-sostituiti formano complessi più stabili della tiourea stessa.

BIBLIOGRAFIA

- 1) A. Bellomo, D. DeMarco, A. DeRobertis. Proc. 2nd Int. Conf. on Appl. Phys. Chem. 173. Budapest.
- 2) Idem. Talanta 20, 1225, (1973).
- 3) O. Enea e G. Berthon-Thermochim. Acta 6, 47, (1973).
- 4) D. DeMarco, G. Mauceri, A. Marchese e A. Bellomo. Atti XII Conv. del Gruppo Naz. di Termodinamica dei Complessi. Udine (1985).

L'INVERSIONE DELL'AZOTO NEI COMPLESSI DELL'ACIDO
CICLOESANDIAMINOTETRAACETICO IN SOLVENTI MISTI
ACQUA-DIOSSANO E ACQUA-DIMETILSOLFOSIDO

Piero MIRTI

Dipartimento di Chimica Analitica
Università di Torino

La cinetica del processo di inversione dell'azoto nei complessi formati dall'acido cicloesandiaminotetraacetico (CDTA) è stata studiata mediante tecnica di risonanza magnetica nucleare in solventi misti acqua-diossano e acqua-dimetilsolfossido a 308 K. Sono stati presi in esame i complessi formati con gli ioni metallici del secondo gruppo e sono stati usati solventi deuterati con grado di deutrazione minimo superiore al 99%.

Lo studio cinetico del processo è stato effettuato esaminando le modificazioni prodotte da una variazione di composizione del solvente sui segnali di risonanza dei protoni dei gruppi acetato; questi infatti danno origine a due doppietti AB (di cui uno spesso ridotto a singoletto) che tendono a formare un solo doppietto quando la velocità di inversione aumenta (1,2).

In figura 1 sono riportati, a titolo di esempio, gli spettri di risonanza del complesso CaCDTA in solventi acqua-dimetilsolfossido di diversa composizione. Situazioni analoghe si riscontrano in acqua-diossano e con i complessi degli ioni stronzio e bario; esse indicano un aumento della velocità di inversione dell'azoto all'aumentare del contenuto di componente organico nel solvente misto.

Questi risultati confermano quanto ottenuto in precedenza nello studio del sistema CdEDTA in acqua-diossano (3) e fanno supporre che la rottura del legame di coordinazione non rappresenti lo stadio determinante la velocità del processo, in quanto sfavorita da una diminuzione di costante dielettrica. E' possibile invece ipotizzare un meccanismo di reazione implicante un intervento diretto del solvente nel sostituire l'atomo di azoto nella sfera di coordinazione.

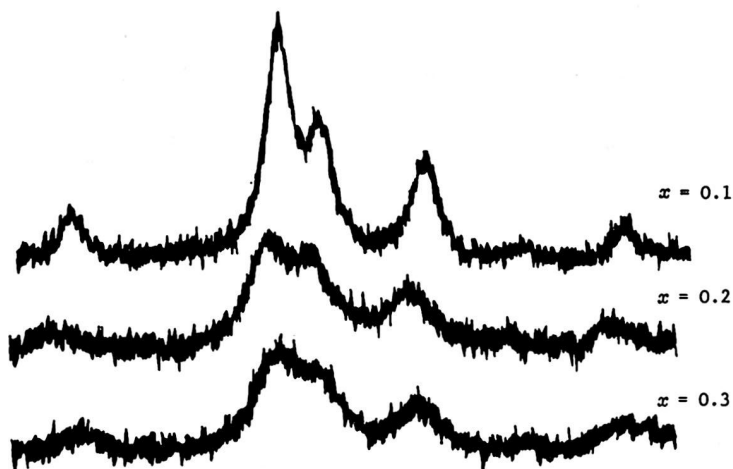


Figura 1. Spettri NMR del complesso CaCDTA in acqua-dimetilsolfossido (x = frazione molare di DMSO nel solvente misto).

1. M.C. Gennaro, P. Mirti e C. Casalino, *Polyhedron*, 1983, 2, 13.
2. P. Mirti, M.C. Gennaro e C. Casalino, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, 53, L257.
3. P. Mirti, *Transition Met. Chem.*, 1984, 9, 357.

COMPLESSI ETEROBINUCLEARI DELLA 5-IDROSSI-L-LISINA CON
Cu(II) E Ni(II) IN SOLUZIONE ACQUOSA

Pier G. Daniele ^a, Alessandro De Robertis ^b, Carmelo
Rigano ^c, Silvio Sammartano ^b

^a Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università, via
Giuria 5, 10125 Torino

^b Istituto di Chimica Analitica dell'Università, via dei
Verdi, 98100 Messina

^c Seminario Matematico dell'Università, viale A. Doria 6,
95125 Catania

L'interesse per leganti polifunzionali che possono complessare più di uno ione metallico attraverso centri che coordinano separatamente, ci ha indotti in passato a studiare il comportamento di L-istidina, istamina, citrato, isoserina, L-carnosina ed L-dopa¹ in presenza di coppie di ioni metallici bivalenti.

In questo lavoro si riportano i risultati ottenuti con la coppia Cu(II), Ni(II) e la 5-idrossi-L-lisina ($[H_2L]^+$, acido 2,6-diammino-5-idrossi-esanoico) che possiede un centro di coordinazione di tipo α -aminoacidico ed un altro di tipo aminoetanologico, utilizzando misure potenziometriche (con elettrodo di vetro) e spettrofotometriche nel visibile, a $t = 7^\circ C$ e $I = 0,15 \text{ mol dm}^{-3}$ ($NaNO_3$).

La tendenza di questo legante a dare complessi in cui sono coinvolti o la regione aminoacidica della molecola o entrambi i centri di coordinazione giustifica l'elevato numero complessi che si formano in soluzione, sia con il Cu(II) con il Ni(II): per ottenere valori attendibili delle costanti di stabilità (Tabella 1) si sono utilizzate molte titazioni potenziometriche, con diverse concentrazioni dei leganti e diversi rapporti di concentrazione. Operando in assenza di entrambi gli ioni metallici si sono anche evidenziate due specie eterobinucleari, la cui percentuale di formazione può raggiungere valori elevati.

Si nota che entrambi gli ioni formano specie (1011, 0111, 22, 0122) con legame di tipo aminoacido ed un complesso 2 o 022-2) nel quale è direttamente coinvolto l'ossidrilico dissociato. Tra le specie a metalli misti, quella

TABELLA 1

Valori delle costanti di stabilità dei complessi di tipo
 $[Cu_p Ni_q L_r H_s]$ a $t=37^\circ C$ e $I=0,15 \text{ mol dm}^{-3}$

p	q	r	s	$\log \beta_{pqrs}$	^a
0	0	1	1	9,462	(8)
0	0	1	2	17,908	(10)
0	0	1	3	19,98	(2)
1	0	1	1	16,578	(14)
1	0	1	0	9,58	(3)
1	0	2	2	31,95	(2)
1	0	2	1	23,46	(4)
2	0	2	-1	14,62	(7)
2	0	2	-2	7,80	(5)
3	0	2	-2	12,31	(6)
0	1	1	2	18,89	(16)
0	1	1	1	13,975	(17)
0	1	1	0	5,39	(6)
0	1	2	2	27,28	(2)
0	1	2	1	18,89	(3)
0	1	2	0	9,68	(3)
0	1	3	0	11,6	(2)
0	2	2	0	13,76	(7)
0	2	2	-2	-4,32	(7)
0	3	2	-2	-0,49	(10)
1	1	2	-2	2,95	(4)
2	1	2	-2	10,40	(7)

^a Tra parentesi l'incertezza valutata come 3σ

predominante, di tipo 112-2, è analoga dal punto di vista stechiometrico alle specie 202-2 e 022-2.

Le misure spettrofotometriche, condotte in via preliminare, hanno fornito gli spettri per i principali complessi binari del Cu(II): sia i valori di λ_{\max} che quelli di ϵ_{\max} sembrano confermare una struttura aminoacidica per i complessi 1011 ed 1022 ed il coinvolgimento della parte aminoetanolica della molecola del legante nella specie 202-2. Gli spettri ottenuti con soluzioni contenenti Cu(II), Ni(II) ed il legante mostrano un significativo spostamento del λ_{\max} verso valori più bassi

che può essere attribuito con buona probabilità alla formazione di specie eterobinucleari.

- ¹ P. Amico, G. Arena, P.G. Daniele, G. Ostacoli, E. Rizzarelli, S. Sammartano, "Environmental Inorganic Chemistry", K.J. Irgolic, A.E. Martell Ed., VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, Florida, USA, p. 285 (1985)

COMPLESSI TERNARI DEL Cu(II) CON ACIDO 3,4-DIIDROSSIFENIL-
PROPIONICO O DOPAMINA ED ALCUNI AMINOACIDI IN SOLUZIONE
ACQUOSA

Pier G. Daniele, Paola Amico, Orfeo Zerbinati, Giorgio
Ostacoli

Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università, via Giu-
ria 5, 10125 Torino

In precedenti lavori si è studiata la formazione di complessi ternari con il Cu(II) di alcuni composti catecolamini-
ci quali la L-dopa¹ (L-3,4-diidrossifenilalanina) o la noradren-
alina² (L-2-amino-1-(3,4-diidrossifenil)etanolo), utilizzando
come secondo legante (B) aminoacidi con catene laterali molto
diverse tra loro. Le caratteristiche dei complessi ternari che
si formano in soluzione dipendono dal gruppo coordinante del
composto catecolico che è coinvolto nel legame ed anche dalla
catena laterale del secondo legante (B).

Qui si riportano i dati relativi ai complessi ternari con il
Cu(II) di due altri composti catecolici, la dopamina ($[H_2A]^+$,
2-(3,4-diidrossifenil)etilamina) e l'acido 3-(3,4-diidrossife-
nil)propionico ($[H_2A]$). Come secondo legante si sono considera-
ti glicina (gly, $[H_2B]^+$), L-alanina (ala, $[H_2B]^+$), L-ornitina
(orn, $[H_3B]^{2+}$), L-lisina (lys, $[H_3B]^{2+}$), L-arginina (arg,
 $[H_2B]^{2+}$), e gli acidi aspartico (asp, $[H_3B]^+$) e glutammico (glu,
 $[H_3B]^+$). Le misure sono state effettuate attraverso determina-
zioni potenziometriche della concentrazione ione idrogeno (con
elettrodo di vetro), a $t=25$ °C ed $I=0,1$ mol dm^{-3} (KNO_3).

I valori delle costanti di stabilità dei complessi ternari
sono riportate in Tabella 1. La stechiometria delle specie tro-
vate suggerisce che la dopamina forma solo complessi misti con
l'intervento del centro catecolico, mentre l'acido 3,4-di-OH-fe-
nilpropionico interagisce anche attraverso il gruppo carbossila-
to. La valutazione dei parametri di stabilizzazione suggerisce
che i complessi ternari di orn, lys ed arg sono sempre i più
stabili, mentre quelli di asp e glu sembrerebbero meno stabili
rispetto alle analoghe specie di gly ed ala; i diagrammi di di-
stribuzione delle specie, che mostrano un'elevata percentuale di
formazione per le specie ternarie, confermano da una parte la
maggiore stabilità relativa dei complessi di orn, lys ed arg, ma

TABELLA 1
 Valori di $\log \beta_{111p}$ per i complessi ternari $[\text{CuABH}_p]$ a
 $t=25^\circ\text{C}$ ed $I=0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (KNO_3)

B	Legante A					
	dopamina		ac. 3,4-di-OH-fenilpropionico			
	p=1	p=0	p=2	p=1	p=0	p=-
gly	-	18,28(2) ^a	-	19,91(5)	14,21(5)	8,0
ala	-	18,25(2)	-	19,99(4)	14,28(6)	8,1
orn	28,17(1)	-	29,63(5)	24,04(5)	18,08(2)	-
lys	28,45(1)	-	29,79(4)	24,21(3)	18,32(2)	-
arg	-	17,78(2)	-	19,28(5)	13,61(5)	7,69
asp	24,0(2)	18,64(2)	24,5(2)	20,69(6)	14,78(9)	8,31
glu	23,68(6)	18,24(2)	24,2(2)	20,09(6)	14,29(5)	7,97

^a Tra parentesi sono riportate le incertezze valutate come 3σ

dall'altra non indicano differenze significative tra gly, ala, asp, glu. Queste diverse indicazioni che emergono a proposito l'acido glutammico ed ancor più per l'acido aspartico possono essere spiegate se si tiene conto che nella formazione dei complessi binari e ternari probabilmente questi due leganti presentano una coordinazione diversa (tridentati e bidentati, rispettivamente).

¹ P. Amico, P.G. Daniele, G. Ostacoli, V. Zelano, Ann. Chim. (Rome), 73, 253 (1983)

² P.G. Daniele, P. Amico, G. Ostacoli, Ann. Chim. (Rome), 74, 105 (1984)

DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DI PIOMBO(II) E' BISMUTO(III) TRAMITE COMPLESSAZIONE CON COLORANTI AZOICI SOLFONATI.

C. Riolo, M. Pesavento

Dipartimento di Chimica Generale - Universita' di Pavia.

R. Biesuz

Istituto Ricerche Sicurezza Industriale - Milano.

Sono state precedentemente riportate le proprieta' complessanti, in soluzione acquosa di varia composizione, di un gruppo di coloranti azoici solfonati, caratterizzati dalla presenza di eterocicli nella parte diazo (Rif. 1, 2, 3). I reattivi considerati sono: acido 1-(tetrazolilazo)-2-idrossinaftalene-3,6-disolfonico (T-azo-R); acido 2-(tetrazolilazo)-1,8-diidrossinaftalene-3,6-disolfonico (T-azo-C); acido 1-(Tiazolilazo)-2-idrossinaftalene-3,6-disolfonico (3,6-disulpho-TAN); acido 2-(Tiazolilazo)-1,8-diidrossinaftalene-3,6-disolfonico (TAAC). Sono stati inoltre considerati due reattivi che non hanno eteroatomi nella parte diazo: acido 2- (p-nitrofenilazo)-1,8-diidrossinaftalene-3,6-disolfonico (Cr-2B) e acido 1-(4-sulfonaftilazo)-2-idrossinaftalene-3,6-disolfonico (Amaranth).

I chelati che si formano con molti ioni di metalli pesanti sono interessanti da un punto di vista analitico per le seguenti ragioni: 1) Essi sono di solito abbastanza solubili da permettere la determinazione spettrofotometrica dello ione considerato direttamente in fase acquosa; 2) I loro spettri sono ben risolti rispetto a quelli dei leganti liberi; 3) Le loro assorbanze molari massime sono sufficientemente alte da permettere una buona sensibilita' ; 4) E' possibile rendere la complessazione selettiva semplicemente variando l'acidita' della soluzione.

Per queste ragioni si e' considerato interessante estendere lo studio degli equilibri di complessazione anche ad altri ioni metallici, oltre a quelli gia' precedentemente considerati, in particolare a quegli ioni che formano complessi in soluzioni acide, e che pertanto da un lato possono essere piu' facilmente determinati in modo selettivo, e dall'altro interferiscono nella analisi degli ioni che formano complessi meno stabili.

Si era notato in un precedente lavoro (Rif. 1) che il bismuto e' una delle poche sostanze che interferiscono nella determinazione spettrofotometrica del rame(II) con 3,6-disulpho-TAN in soluzione a pH=1. E' quindi evidente che esso forma un complesso stabile con questo legante anche in soluzione acida. Inoltre si e' potuto osservare

preliminarmente che il bismuto reagisce anche con tutti gli altri reattivi considerati, escluso il TAAC, formando complessi di varia stabilita' e composizione molare.

Oltre alle reazioni del bismuto si sono studiate anche quelle del piombo(II). Infatti, pur essendo noto che tale ione non e' complessato molto fortemente (Rif. 4) dai leganti qui considerati, tuttavia esso e' molto spesso presente assieme al bismuto in varie leghe, ed e' quindi importante determinare le interferenze reciproche.

In tabella 1 sono riportate le reazioni di formazione, e le relative costanti di equilibrio, dei complessi che si formano, almeno parzialmente, in soluzioni nelle quali si possono trascurare le reazioni di idrolisi dei metalli-ioni considerati, cioe' a pH inferiore a 1 e concentrazioni del metallo-ione inferiori a 10^{-4} M per il bismuto (Rif. 5), e a pH inferiori a 7 e concentrazioni del metallo-ione inferiori a 10^{-3} M per il piombo (Rif. 6).

Come gia' precedentemente osservato per altri ioni, anche nel caso di bismuto e piombo i leganti derivati dal Sale R formano complessi piu' stabili rispetto ai derivati dell'acido cromotropico. Inoltre il bismuto e' chelato molto piu' fortemente dai derivati tetrazolici che da quelli tiazolici, mentre la differenza e' minore nel caso del piombo.

Una determinazione selettiva del bismuto si puo' ottenere nelle seguenti condizioni:
 $C(\text{Bi})=5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$ M; $C(\text{L})=2 \times 10^{-4}$ M; pH=1-2;
 $\lambda=525$ nm. In queste condizioni la assorbanza molare del chelante e' 60 e 156 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a pH=1 e pH=2 rispettivamente, mentre quella del complesso e' circa $1 \times 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (varia in funzione della acidita' della soluzione), e la sensibilita' secondo Sandell e' 0.02 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Tra i cationi interferiscono zirconio, palladio e rame, i quali nelle condizioni suggerite hanno assorbanze molarie di 5.3×10^3 , 3.0×10^3 e $1.2 \times 10^3 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ rispettivamente. Anche il 3,6-disulpho-TAN puo' essere impiegato come reattivo metallocromico, ma le interferenze sono maggiori.

Alcuni anioni interferiscono nella determinazione, quando presenti in concentrazione abbastanza elevata ($5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ M). L'interferenza maggiore e' data nell'ordine da solfato>ioduro>cloruro>solfito>nitrate.

I reattivi riportati in tabella 1 possono naturalmente essere impiegati per la determinazione spettrofotometrica del piombo(II), ma dato che anche nei casi piu' favorevoli bisogna operare in soluzioni aventi pH di circa 6, numerosi ioni interferiscono formando complessi che assorbono all'incirca alla stessa lunghezza d'onda. Tali interferenze risultano notevolmente diminuite operando in presenza di opportuni agenti mascheranti, quali ad esempio ioni cianuro.

Tabella 1

metallo	legante	reazione di complessazione	logK	logKf
Bi	T-azo-R	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{BiL} + 2\text{H}$	1.55	13.53
	3,6-disulpho-TAN	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{BiL} + 2\text{H}$	2.60	10.96
Pb	T-azo-R	$\text{Pb} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{PbL} + \text{H}$	-0.59	8.63
	T-azo-C	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{PbHL} + \text{H}$	-2.49	6.31
	3,6-disulpho-TAN	$\text{Pb} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{PbL} + \text{H}$	-0.55	7.05

Bibliografia

- 1) M. PESAVENTO e T. SOLDI : *Analyst*, 108, 1128 (1983).
- 2) M. PESAVENTO, T. SOLDI e C. BERTOGLIO RIOLO : *Ann. Chim. (Rome)*, 74, 203 (1984).
- 3) M. PESAVENTO, C. RIOLO e R. BIESUZ : *Analyst*, 110, (1985).
- 4) C. RIOLO, M. PESAVENTO e T. SOLDI : *Ann. Chim. (Rome)*, 68, 651 (1978).
- 5) F. GRANER, A. OLIN e L.G. SILLEN : *Acta Chem. Scand.*, 10, 476 (1956).
- 6) A. OLIN : *Acta Chem. Scand.*, 14, 126 (1960).

COMPLESSI DELLO IONE DI OSSORANIO(VI) CON ACIDI
PIRIDINDICARBOSSILICI.

A.L. Magri e A. Napoli

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza",

Gli acidi piridincarbossilici sono estesamente studiati dal punto di vista analitico nella determinazione di vari ioni metallici.

Nel quadro di uno studio sistematico sulle proprietà complessanti dei leganti in questione è stato preso in esame il comportamento dello ione diossoranio(VI) (ione uranile) con gli acidi piridindicarbossilici contenenti uno dei due carbossilici in posizione alfa e ciò allo scopo di valutare l'influenza del secondo gruppo carbossilico sulla stabilità dei complessi.

L'indagine è stata condotta utilizzando la tecnica potenziometrica misurando la concentrazione dello ione idrogeno con un elettrodo di vetro alla temperatura di 25°C ed in mezzo ionico costante, 0,5 M per clorato di sodio.

In presenza di alcuni degli acidi studiati l'ione del metallo dà luogo in ambiente acido alla formazione di un precipitato. Prima della formazione del precipitato i dati sperimentali possono essere spiegati con la formazione di complessi nel rapporto molare metallo-legante 1:1, di cui sono state calcolate le costanti di equilibrio.

L'ordine di stabilità evidenziato è il seguente:

2,6- 2,3- 2,4- 2,5-

Un confronto tra i valori ottenuti permette di concludere che i complessi più stabili sono quelli formati dall'acido dipicolinico (2,6-piridincarbossilico), come d'altra parte era prevedibile a priori a causa della possibilità di formazione di una struttura con due anelli a cinque termini tra l'atomo azoto piridinico e i due gruppi carbossilici.

Gli altri acidi α -piridindicarbossilici formano complessi con l'acido dipicolinico si comportano diversamente e conseguentemente i complessi formati risultano meno stabili.

FLUSSO DI CARICHE AD UN ELETTRODO METALLICO ATTRAVERSO UN MEZZO PERMSELETTIVO: EFFETTO DELLA PRESENZA DI UNA CORRENTE DI MIGRAZIONE NEL DIELETTRICO.

M. Caselli, M. Maestro.

Dipartimento di chimica dell'Università. Via Amendola 173 Bari

Il problema del flusso di cariche ad un elettrodo metallico attraverso un dielettrico permeabile a cariche di un solo segno è stato discusso in lavori recentemente pubblicati. (1-3).

Precedentemente era stato affrontato e risolto il caso limite della distribuzione elettrostatica di carica in una membrana neutra o con carica intrinseca superficiale. (4,5)

Vengono qui discussi i risultati dei calcoli relativi al caso in cui la regione spaziale interessata al flusso sia sede di un campo elettrico.

Alcuni risultati preliminari relativi a questa situazione sono stati oggetto di una recente comunicazione. (6)

Le caratteristiche generali del processo sono le seguenti:

- 1) Il problema presenta, dal punto di vista del trattamento matematico, due condizioni limite relative alle interfasi elettrodo-membrana e membrana-soluzione, nessuna delle quali è all'infinito.
- 2) Il generico ione i^+ , che è solubile unicamente nella soluzione acquosa, può attraversare il dielettrico, solamente attraverso la mediazione di reazioni chimiche di complessazione dello ione ossidato e di decomplessazione del complesso ridotto. Entrambe queste reazioni hanno luogo unicamente alle interfasi e sono quindi caratterizzate da costanti di velocità eterogenee. L'accoppiamento tra le reazioni chimiche è controllato dai processi di flusso di tutte le specie presenti nelle differenti fasi e da una reazione elettrochimica reversibile all'elettrodo.
- 3) La presenza di un campo elettrico non nullo all'interno del dielettrico modifica sostanzialmente il regime di flusso attraverso la presenza di un termine di migrazione. La migrazione modifica la distribuzione spaziale delle specie così che la componente della forza generalizzata corrispondente al gradiente di concentrazione viene modificata.
- 4) Poichè nel dielettrico (diversamente da quanto accade in soluzione) non è presente alcun elettrolita di supporto il flusso di cariche e la corrispondente distribuzione influenza, in linea di principio, il campo elettrico stesso.

Relativamente a questo problema vengono esaminate differenti approssimazioni, da quella di un campo elettrico costante e indipendente dal tempo, a quella di un campo elettrico costante il cui valore viene riaggiustato ad ogni step elementare del calcolo, a quella infine in cui la caduta di potenziale all'interno del dielettrico assume un profilo parabolico. (In quest'ultimo caso l'inversione del sistema di equazioni di flusso trasformato può avvenire solo per via numerica.)

Alcuni esempi relativi ai calcoli effettuati sono riportati nelle figure seguenti.

La Fig. 1 mostra la dipendenza della densità di corrente dal tempo ridotto, per un valore costante della differenza totale di potenziale all'interno del dielettrico.

La Fig. 2 mostra lo stesso tipo di diagramma mantenendo costante la differenza di potenziale al piano di massimo avvicinamento dello ione complessato.

La caduta più rapida della corrente a valori di DV negativi è dovuta ad un caratteristico effetto di "svuotamento" del dielettrico.

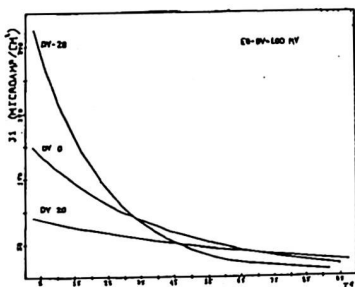


Fig. 2

di flusso, in cui giace il punto rappresentativo del sistema.

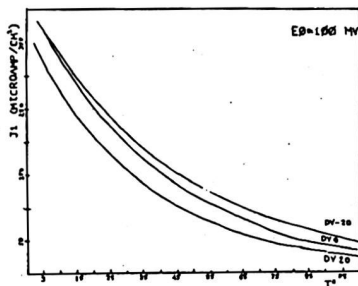


Fig. 1

Tale effetto è più o meno marcato a seconda dei valori relativi dei parametri cinetici e di quelli elettrochimici.

Come risultato di questo svuotamento la densità di corrente può presentare un massimo in funzione del potenziale.

Un esempio è mostrato in Fig. 3. La posizione e la presenza stessa del massimo dipendono dal tempo di elettrolisi e dalla zona della ipersuperficie che ha per dimensioni i parametri cinetici e

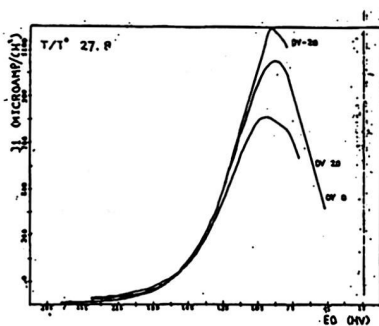


Fig.3

- 1) M. Caselli, M. Maestro: *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 13, BEB 717 (1984)
- 2) M. Caselli, M. Maestro: *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 13 BEB 718 (1984)
- 3) M. Caselli, M. Maestro: *J. Molec. Struct.* 120, 337, (1985)
- 4) M. Caselli, M. Maestro, D. Pareo, A. Traini: *J. membrane Sci.* 16, 77, (1983)
- 5) M. Caselli, M. Maestro, D. Pareo: *Bioelectrochem. and Bioenerg.* 13, 55, (1984)
- 6) M. Caselli, M. Maestro: *Journées d'électrochimie '85. Firenze Maggio 1985*

COMPLESSI DEL COBALTO(III) CON AMMINOACIDI IN SOLUZIONE
ACQUOSA

S. Balzamo, R. Bucci, V. Carunchio, G. Vinci

Dipartimento di Chimica, Università "La Sapienza" - Roma

Nel corso di ricerche riguardanti le reazioni di ossidazione in soluzione acquosa di sali di cobalto(II) in presenza di leganti organici, sono stati esaminati per via spettrofotometrica gli equilibri di formazione dei complessi del cobalto(III) con alcuni amminoacidi.

E' noto che l'alterazione della distribuzione della carica dovuta alla formazione di complessi gioca un ruolo importante sull'attività di alcuni coenzimi contenenti il cobalto quando partecipano a reazioni enzimatiche.

Lo studio del sistema è stato effettuato mediante ossidazione della soluzione con perossido di sodio che consente un'ossidazione più rapida e assicura la necessaria riproducibilità dei dati. L'ossidazione viene fatta a pH 9.2 e successivamente il pH viene aggiustato al valore operativo desiderato mediante HClO_4 .

Per lo studio in soluzione è risultato conveniente operare con rapporti $C_L/C_M \geq 1$, in quanto a rapporti più bassi avviene la precipitazione di un composto, che all'analisi termica fornisce un rapporto semplice minimo L/M pari a 1:1.

Poiché a temperatura ambiente il composto si trasforma rapidamente a causa di riduzione a cobalto(II), la reazione è stata studiata a 5°C .

La scelta dei valori di pH di lavoro è caduta su 2.2 e 4.3, in considerazione dei valori di pK degli amminoacidi. Per la determinazione delle costanti condizionali sono state eseguite misure a rapporti variabili iniziali di concentrazione (C_L/C_M).

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella.

LEGANTE	CONDIZIONI OPERATIVE		SPECIE L/M	β_2 (M^{-2})	ϵ_2 ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
	pH	λ_{max} (nm)			
Glutammina	2.2	530	2:1	$2.4 \cdot 10^5$	97
	4.3	540	2:1	$2.0 \cdot 10^5$	113
Asparagina	2.2	530	2:1	$3.8 \cdot 10^5$	105
	4.3	540	2:1	$2.3 \cdot 10^5$	126
Ac. Glutam mico	2.2	530	2:1	$2.1 \cdot 10^5$	98

La stabilità dei complessi esaminati risulta essere dello stesso ordine, anche se può essere notata una leggera differenza tra la glutammina e l'asparagina, che può dipendere da un'eventuale effetto chelante.

Sono in corso studi riguardanti altri aminoacidi per un più ampio confronto.

AMMINE ALIFATICHE ED AROMATICHE: PROTONAZIONE ED INTERAZIONE CON
CATIONI DI TETRALCHILAMMONIO, Mg^{2+} E Ca^{2+} IN SOLUZIONE ACQUOSA

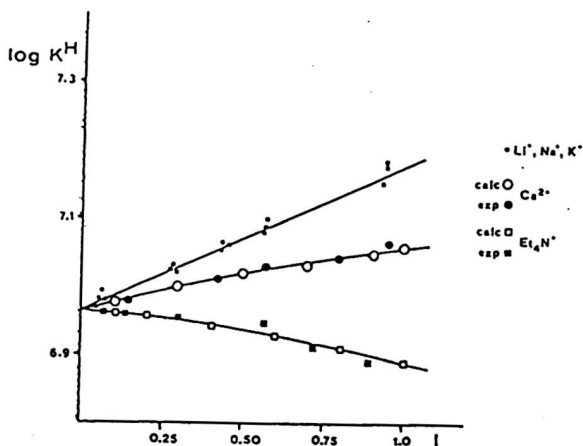
Santi Capone, Alessandro De Robertis, Concetta De Stefano,
Agatino Casale e Silvio Sammartano

Istituto di Chimica Analitica dell'Università, via dei Verdi, Messina

Le ammine, sia aromatiche che alifatiche, formano complessi poco stabili con i metalli alcalino terrosi, mentre sembra non formino del tutto complessi con i metalli alcalini¹⁻³. Per l'etilendiammina viene riportata solo la costante col magnesio³ e per la 1-10 fenantrolina ed il 2,2' dipiridile solo ultimamente sono state riportate le stabilità dei complessi con Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} ⁴ che risultano molto basse (per il primo legante $K=4-35$ e per il secondo $K=0,6-2$, a secondo del metallo, ad $I=0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ e $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$). I due problemi inerenti la determinazione dei parametri termodinamici per tali complessi sono:

i) un corretto approccio sperimentale e di calcolo che tenga conto delle variazioni di forza ionica dovute alle relativamente alte concentrazioni che devono essere usate⁵; ii) la scelta di un opportuno background il cui catione non complessi col legante in studio. Per quanto attiene il primo problema, alcuni di noi hanno studiato la dipendenza dalla forza ionica di un gran numero di sistemi^{5,6} trovando semplici equazioni semiempiriche $\log K = f(I)$ che hanno permesso di operare in condizioni di I variabile. In relazione al secondo problema, si è trovato che i leganti ossigeno-donatori non formano complessi con i cationi dei sali di tetralchilammonio ($K < 0,1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$) ed i leganti azoto-donatori non formano complessi con i metalli alcalini^{4,6}. D'altra parte è noto che i metalli alcalini formano complessi di stabilità misurabile con i leganti carbossilati^{5,8} mentre per i sali di tetralchilammonio sono stati rilevati complessi dell'anione esacianoferrato(II)⁹ e dell'ATP¹⁰.

Allo scopo di esaminare le capacità complessanti delle ammine alifatiche ed aromatiche con i metalli alcalino terrosi (e verificare l'assunzione secondo cui i metalli alcalini non formano alcun complesso) sono stati presi in esame i seguenti leganti: piridina, imidazolo, 2,2' dipiridile, 1-10 fenantrolina, etilendiammina e dietilentriammina. Le misure potenziometriche (elettrodo a vetro, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$ per tutti i sistemi ed inoltre $t=10$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$ per la piridina) sono state effettuate in self-medium ($LiCl$, $NaCl$, KCl , $MgCl_2$ e $CaCl_2$) nell'intervallo $0,06 \leq I \leq 0,9 \text{ mol dm}^{-3}$. Inoltre sono stati presi in considerazione i sali di tetralchilammonio per confrontare le loro eventuali capacità complessanti nei confronti dei leganti azoto-donatori rispetto ad altri



leganti.

Nella Fig. 1 sono riportate, a titolo di esempio, le costanti di protonazione dell'imidazolo in funzione della forza ionica.

$\log K^H$ contro I appare, per i metalli alcalini, chiaramente una retta $\log K^H = \log K^H_0 + c_0 I$ (vedi rif. 4 e 6) con un

valore di $c_0 = 0,21 \pm 0,03$ e non sembra esservi significativa distinzione fra Li^+ , Na^+ e K^+ (ad $I = 0,9 \text{ mol dm}^{-3}$ la massima deviazione è di 0,04 unità log). I valori delle costanti di protonazione in Ca^{2+} ed Et_4N^+ non mostrano un andamento rettilineo e sono significativamente più bassi di quelli ottenuti nelle soluzioni dei metalli alcalini a parità di forza ionica. Interpretando le differenze $\Delta \log K^H = \log K^H (\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+) - \log K^H (\text{Et}_4\text{N}^+ \text{ o } \text{Ca}^{2+})$ come indice di formazione di complessi deboli si ottiene, usando alcune tecniche di calcolo da noi messe a punto^{5,11} e sempre per l'imidazolo, $K(\text{Ca}^{2+}) = 0,68 \pm 0,06$ e $K(\text{Et}_4\text{N}^+) = 0,64 \pm 0,04$ ad $I = 0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ e $t = 25^\circ \text{C}$. La dipendenza dalla forza ionica di tali costanti è esattamente la stessa di quella riscontrata per la protonazione, come previsto dal modello da noi proposto⁴⁻⁸. Il comportamento degli altri leganti presi in considerazione è del tutto analogo a quello dell'imidazolo, sia nei confronti dei metalli alcalino terrosi che nei confronti dei sali di tetralchilammonio.

Due elementi di interesse emergono dal presente lavoro, l'uno

relativo alla possibilità di determinare costanti di complessi deboli delle ammine usando appropriate procedure sperimentali e di calcolo, l'altro relativo alla probabile (la cautela è d'obbligo nel trattare i dati su così deboli interazioni) esistenza di complessi dei cationi di tetralchilammonio, mai sino ad ora rilevati.

Bibliografia

- 1) A.E. Martell e L.G. Sillen, "Stability Constants", Chem. Soc. Spec. Publ. n° 17, London, 1964; n° 25, 1971. D.D. Perrin, "Stability Constants, Organic Ligands", IUPAC Chem. Data, Series n° 22, Pergamon, Oxford, 1979. R.M. Smith e A.E. Martell, "Critical Stability Constants" vol.2, Amines, Plenum, New York, 1975.
- 2) W.A.E. Mc Bryde, "A critical review of equilibrium data for proton and metal complexes of 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridil and related compounds", Pergamon, Oxford, 1978.
- 3) P. Paoletti, Pure Appl. Chem., 56, 491 (1984).
- 4) S. Capone, A. De Robertis, C. De Stefano e R. Scarcellà, Talanta, in stampa.
- 5) P.G. Daniele, A. De Robertis, C. De Stefano, C. Rigano e S. Sammartano, J. Chem. Soc., Dalton Trans., in stampa.
- 6) P.G. Daniele, C. Rigano e S. Sammartano, Talanta, 32, 78 (1984); e riferimenti ivi riportati.
- 7) S. Capone, A. De Robertis, C. De Stefano, S. Sammartano, R. Scarcella e C. Rigano, Thermochem. Acta, 86, 273 (1985); e riferimenti ivi riportati.
- 8) A. De Robertis, C. De Stefano, C. Rigano, S. Sammartano e R. Scarcella, J. Chem. Res., (S) 42 (1985); (M) 629 (1985).
- 9) F. Ferranti e A. Indelli, J. Solution Chem., 3, 619 (1974).
- 10) R. Cali, A. De Robertis, C. De Stefano, R. Purrello, C. Rigano e S. Sammartano, Atti XI Conv. Naz. Termodinamica dei Complessi, Giardini-Naxos, 1984.
- 11) A. De Robertis, C. Rigano e S. Sammartano, Thermochem. Acta, 74, 343 (1984).

COMPORAMENTO DI SOLVENTI TRADIZIONALI
COME SOLUTI IN NITRATI FUSI

Giuseppe Alberto SACCHETTO (*) e Zdeněk KODEJŠ (**)

- (*) Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica ed Analitica dell'Università, via Marzolo 1, 35131 PADOVA
(**) Institute of Inorganic Chemistry ČSAV, Majakovského 24, 160 00 PRAGUE 6

Proseguendo una serie di studi teorici e sperimentali basati su misure di tensione di vapore di soluzioni iperconcentrate di nitrati inorganici e di loro miscele binarie in acqua e in dimetilsolfossido (DMSO) ¹⁻³ è stato recentemente completato lo studio del sistema liquido $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ in un ampio intervallo di concentrazione salina ($0 < x_{\text{sale}} \leq 0.4$), variando la composizione molare delle miscele saline in tutto l'intervallo tra AgNO_3 puro e LiNO_3 puro (e cioè per $0 \leq y_{\text{LiNO}_3} \leq 1$), a temperature comprese tra 320 e 380 K.

Come già ampiamente dimostrato in precedenza, ²⁻³ l'adozione del modello dell'"adsorbimento-solvatazione" ⁴ e di una recente modificazione ² consente di calcolare i valori delle costanti di solubilità K_s^∞ del composto molecolare ("solvente", in questo caso l'acqua) nelle varie miscele saline. Il valore di K_s^∞ per l'acqua in AgNO_3 (liquido sottoraffreddato alle temperature sperimentali) si aggiunge a quelli già determinati con lo stesso metodo per altri nitrati inorganici; nel diagramma di Fig. 1 sono riportati per la temperatura di 373.2 K i valori di $\log K_s^\infty$ per l'acqua in vari nitrati contro i valori del rapporto «carica/raggio» del catione corrispondente (cerchietti). Nello stesso diagramma sono riportati per confronto i valori di $\log K_s^\infty$ del DMSO in alcuni nitrati. ²⁻³ Gli andamenti pressoché lineari ottenuti suggeriscono che per il comportamento di solventi tradizionali disciolti a bassissima concentrazione nei nitrati fusi il fattore determinante è l'interazione catione-dipolo. L'energia di dissoluzione aumenta infatti (in senso negativo) in modo pressoché lineare con il potere polarizzante del catione del nitrato, sia per H_2O sia per DMSO. È da notare inoltre che la solubilità del DMSO è generalmente di circa due ordini di grandezza maggiore di quella dell'acqua; questo fatto è immediatamente comprensibile se si tiene conto del maggior valore del momento dipolare del DMSO e della più forte nucleofilicità (donor number) dell'ossigeno del DMSO.

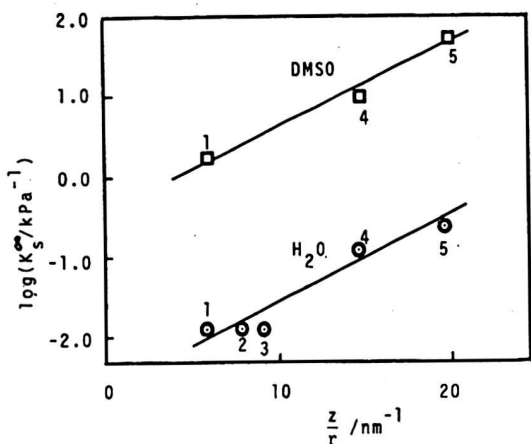


FIG. 1 - Correlazione tra costanti di solubilità K_S^∞ dell'acqua (e del DMSO) in diversi nitrati liquidi (sottoraffreddati) e rapporti (carica/raggio) dei corrispondenti cationi. (1) $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$; (2) Ag^+NO_3^- ; (3) $(\text{Ag}_{0.5}\text{Tl}_{0.5})^+\text{NO}_3^-$; (4) Li^+NO_3^- ; (5) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. ($T = 373.2 \text{ K}$).

I risultati ottenuti per la costante K_S^∞ dell'acqua nelle miscele binarie $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$ (liquidi sottoraffreddati) sono riportati contro la composizione molare della miscela salina nel diagramma di Fig. 2, ancora per la temperatura di 373.2 K. E' evidente l'effetto prodotto dall'idratazione ionica selettiva del catione Li^+ rispetto al catione Ag^+ , che si manifesta soltanto per concentrazioni saline così elevate (hydrous melts) che tutte le molecole del "solvente" risultano praticamente a contatto diretto con gli ioni del sale.⁶ Questo effetto viene razionalizzato sulla base della teoria per l'idratazione ionica selettiva proposta in precedenza⁷ e delle particolari proprietà di miscela del sistema liquido $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$ ben note dalla letteratura.⁸

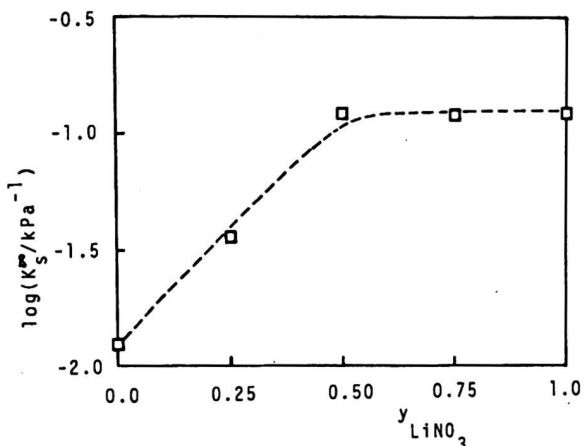


FIG. 2 - Dipendenza della costante di solubilità K_S^∞ dell'acqua in miscele liquide (sottoraffredate) AgNO_3 - LiNO_3 dalla composizione molare della miscela (y_{LiNO_3} = frazione molare di LiNO_3). $T = 373.2 \text{ K}$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G.A. SACCHETTO, G.G. BOMBI e C. MACCA': J. Chem. Thermodynamics, **13**, 31 (1981).
- 2) G.A. SACCHETTO e Z. KODEJŠ: J. Chem. Thermodynamics, **15**, 457 (1983).
- 3) G.A. SACCHETTO e Z. KODEJŠ: J. Chem. Thermodynamics, **16**, 15 (1984).
- 4) R.H. STOKES e R.A. ROBINSON: J. Am. Chem. Soc., **70**, 1870 (1948).
- 5) G.A. SACCHETTO: Atti del IV Congresso Nazionale della Divisione di Chimica Analitica, Urbino, 6-9 settembre 1982, pp. 96-98.
- 6) Z. KODEJŠ e G.A. SACCHETTO: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, inviato per la pubblicazione.
- 7) G.A. SACCHETTO e Z. KODEJŠ: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **78**, 3519 (1982).
- 8) J. RICHTER e S. SEHM: Z. Naturforsch., **27a**, 141 (1972).

FRAZIONE LIPIDICA E CUMARINE NELLA CERA DI LIMONE

G. Goretta¹, M.V. Russo¹, M.R. Festa¹ e J. Laencina Sanchez²¹Dipartimento di Chimica, Università "La sapienza" Roma²C.tro de Edafologia y Biologia Aplicada de Segura, Murcia

La cera di agrumi, un prodotto di scarto del processo di produzione degli oli essenziali, è costituita da un insieme complesso di sostanze, che sono state considerate di scarsa importanza da un punto di vista olfattivo. Essa è prodotta dagli oli essenziali estratti meccanicamente dopo la centrifugazione dell'emulsione acquosa, cioè dopo che l'olio è raccolto in serbatoi, mantenuti ad una temperatura compresa fra 0° e 15°C, per diversi giorni. In questo periodo avviene la chiarificazione dell'olio, con formazione di un deposito solido che costituisce la cera di agrumi. La cera dovrebbe avere una composizione grossolanamente simile a quella del residuo non volatile degli oli essenziali (1), che contiene paraffine, stereoidi, lipidi, triterpenoidi, acidi grassi liberi, cumarine, psoraleni sostituiti e flavoni (2).

Naturalmente la quantità di cera prodotta varia in funzione di diversi parametri come: la varietà del frutto, la stagione di raccolta, il processo estrattivo adottato, la temperatura di chiarificazione ecc.

La quantità di tale prodotto risulta particolarmente abbondante qualora si adottano i processi di decerificazione a -20°C necessari per produrre degli oli deterpenati sempre più richiesti dal mercato internazionale.

Questo sottoprodotto scartato quasi nella sua totalità, fino a qualche anno fa, poichè incontrava scarse applicazioni pratiche, potrebbe essere fonte di particolari sostanze organiche e trovare inoltre utilizzazione pratica per recuperare sostanze aromatiche, come fissatore di aroma in profumeria, nella lucidatura della frutta (al posto delle cere siliconiche), per integrare mangimi animali, come substrato o integratore di substrati per colture batteriche di interesse biotecnologico.

La presente ricerca prende in esame la cera di limone iberico⁽³⁾ e vengono ad essere effettuate determinazioni quali e quantitative di alcune classi di composti : quali gli acidi grassi liberi⁽⁴⁾, le cumarine e i lipidi e per quest'ultima classe è stato messo a punto un metodo analitico rapido per la suddivisione in diverse classi.

Bibliografia

- 1) A.Di Giacomo, Riv. Ital. Lim. EPPOS, LIV, 155 (1972)
- 2) J.F. Fisher and L.A.Trana, J.Agric.Food Chem. 27,1334 (1979).
- 3) A.Liberti, G.Goretti, J.Laencina, M.V.Russo, Atti III Congresso Chim.Anal. Siena 1-4 ottobre 1950 pag. 137
- 4) G.Goretti, A.Liberti, M.V.Russo and J.Laencina Sanchez J. Chrom. 245, 109 (1982).

INFLUENZA DEI DIVERSI GRUPPI FUNZIONALI SULLA SELETTIVITA'
DI FASI POLIMERICHE MICROPOROSE PER GAS CROMATOGRAFIA

GIANRICO CASTELLO e GIUSEPPINA D'AMATO

Istituto di Chimica Industriale, Università di Genova,
Corso Europa 30, 16132 Genova, Italia

Le fasi stazionarie per gas cromatografia costituite da polimeri microporosi (PPB) sono state precedentemente classificate ricorrendo alla determinazione dei ΔI delle sostanze di riferimento di Rohrschneider e Mc Reynolds (1-3). Ciò non solo consente di stabilire un ordine di polarità valido per confrontare tra loro i vari tipi di PPB disponibili (sono stati esaminati i prodotti commerciali Porapak e Chromosorb Century Series) ma permette anche di paragonare il comportamento dei PPB con le fasi per cromatografia gas-liquido maggiormente usate.

Anche se le sostanze di riferimento classiche (etanolo, butanolo, 2-propanone, 2-butanone, nitrometano, benzene, piridina, 1-nitropropano) sono state scelte in modo da rappresentare varie classi di composti organici, il diverso peso molecolare e la differente influenza della porzione alifatica della molecola rende difficile evidenziare l'effetto dovuto al gruppo funzionale caratteristico.

Sono state perciò effettuate analisi sistematiche sui vari PPB di miscele contenenti, oltre alle sostanze di riferimento già elencate, anche CH_3OH , CH_3CHO , CH_3COOH , CH_3CN , CH_3I , CH_3NO_2 , determinando i tempi, i volumi e i indici di ritenzione a varie temperature e calcolando il ΔH_s° di miscela (4).

I risultati hanno permesso di effettuare una prima valutazione della relativa importanza delle forze di dispersione e delle interazioni specifiche soluto/solvente nei vari tipi di PPB, e di valutare l'influenza dei fenomeni di diffusione ed adsorbimento nei pori (che sembrano predominare a bassa temperatura) e di quelli di solubilità reciproca (che aumentano con la temperatura e con il progressivo rammollimento del polimero).

Sono stati anche esaminati gli effetti macroscopici dell'invecchiamento termico dei PPB, mediante esame al microscopio elettronico a scansione di fasi stazionarie nuove e lungamente utilizzate. Si è osservata una apprezzabile frammentazione ed imbrattamento delle sferette sottoposte a maggiori escursioni termiche, ad esempio nell'iniettore del gas cromatografo, ed una graduale occlusione dei pori superficiali, dovuta presumibilmente a deposizione di frazioni altobollenti del campione o a reazione tra le sostanze iniettate ed alcuni tipi di polimeri, principalmente quelli a polarità più elevata (ad esempio Porapak S e T).

Bibliografia

- 1) L.Rohrschneider , J.Chromatogr., 22, 6 (1966).
- 2) W.A.Mc Reynolds , J.Chromatogr. Sci., 8, 685 (1970).
- 3) G.Castello e G.D'Amato , J.Chromatogr., 269, 153 (1983).
- 4) A.N.Korol , J. of H.R.C. & C.C. , 4, 527 (1981).

Proteina-A legata a chelati di Europio

M.A. Bacigalupo, L. Ferrara, G. Meroni, A. Ius

Istituto di Chimica degli Ormoni del C.N.R. - Milano

Nel campo del dosaggio immunologico l'uso dei lantanidi è di crescente interesse. Infatti alcuni chelati di Eu e Tb hanno caratteristiche di emissione tali (stretta e forte banda di emissione intorno a 600 nm e tempo di decadimento eccezionalmente lungo) che permettono di eliminare l'elevato fondo dei fluidi biologici, uno dei maggiori ostacoli all'uso del dosaggio fluorimmunologico (1). Recentemente sono stati effettuati con successo dosaggi fluorimmunologici a risoluzione di tempo di alcune molecole biologiche marcando con chelati di Eu gli anticorpi specifici (2,3). La marcatura degli anticorpi rappresenta un punto chiave di questi metodi poichè bisogna abbinare un soddisfacente rapporto Eu:proteina con il mantenimento della immunoreattività dell'anticorpo. Per evitare di affrontare questo problema per ogni anticorpo che si desidera utilizzare, abbiamo marcato proteina-A da *Staphylococcus aureus* con chelati di Europio. Infatti la proteina-A ha un'affinità molto alta per le IgG di diverse specie; essa si lega rapidamente alla regione Fc senza influenzare la capacità dell'anticorpo di legare l'antigene ed è stata usata nel campo radioimmunologico come tracciante generale per gli anticorpi IgG (4).

I chelati utilizzati sono stati:

- A) 1-(p-ferilisotiocianato)-EDTA-Eu, ottenuto da 1-(p-amminofenil)-EDTA sintetizzato con il metodo di Sundberg (5), per trattamento con tiofosgene e successiva complessazione con EuCl_3 . La coniugazione del chelato di Eu alla proteina-A è stata effettuata in tampone fosfato a pH = 9.
- B) 1-(p-ferildiazo)-EDTA-Eu, ottenuto anch'esso da 1-(p-amminofenil)-EDTA per diazotazione. Dopo complessazione con EuCl_3 viene effettuata la copulazione a pH = 9 su

proteina-A.

In entrambi i casi la proteina-A marcata viene purificata per gel-filtrazione. La fluorescenza dell'Europio è stata letta a $\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$ ($\lambda_{ex} = 345 \text{ nm}$) con β -dichetone chelato (6), ottenuto aggiungendo un forte eccesso di tampone ftalato (pH = 3.2) contenente 2-naftoiltrifluoroacetone, triottilfosfina ossido e Triton X-100.

Misurando la fluorescenza dell'Europio legato alla proteina-A in confronto a quantità standard di EuCl_3 , abbiamo dedotto un rapporto di coniugazione ioni Europio/molecole di proteina pari a 2.5 nel primo caso ed a 3.0 nel secondo caso.

Quindi abbiamo misurato la quantità di proteina-A marcata con Eu capace di inibire al 50% il legame ad IgG immobilizzate su agarosio di una data quantità di proteina-A tritiata, in confronto a proteina-A standard. Le prove sono state condotte misurando la radioattività rimasta legata all'agarosio dopo incubazione in tampone Tris (pH = 8.2) ed eliminazione del surnatante.

Abbiamo calcolato un mantenimento, da parte della proteina-A marcata con Eu, dell'affinità per le IgG pari al $93 \pm 1.8\%$ nel primo caso e pari al $38 \pm 3.0\%$ nel secondo caso.

Queste prove dimostrano che, utilizzando l'isotiocianato come gruppo funzionale reagente sulla proteina, la marcatura con Europio non altera le caratteristiche peculiari della proteina-A nei riguardi delle IgG ed è ragionevole pensare che essa possa essere utilizzata come marcatore generale di anticorpi IgG in dosaggi fluoroimmunologici a risoluzione di tempo.

Questa ricerca è stata finanziata dal Progetto Finalizzato del C.N.R. "Chimica Fine e Secondaria".

Bibliografia

- 1 - E. Soini, H. Kojola, Clin. Chem. 29, 65 (1983)
- 2 - I. Hemmilä, E. Soini, T. Lövgren, Fresenius Z. Anal. Chem. 311, 357 (1982)
- 3 - J.U. Eskola, T.J. Nevalainen, T. Lövgren, Clin. Chem. 29, 1777 (1983)
- 4 - J.J. Langone, J. Immunol. Methods 24, 269 (1978)
- 5 - M.W. Sundberg, C.F. Meares, D.A. Goodwin, C.I. Diamanti, J. Med. Chem. 17, 1304 (1974)
- 6 - I. Hemmilä, S. Dakubu, V.M. Mukkala, H. Siitari, T. Lövgren, Anal. Biochem. 137, 335 (1984)

COMPORAMENTO VOLTAMMETRICO DI COMPLESSI DI RENIO(V) CON BASI DI SCHIFF

U. Mazzi¹, G.A. Mazzocchin², F. Refosco¹, R. Seeber³ e F. Tisato¹

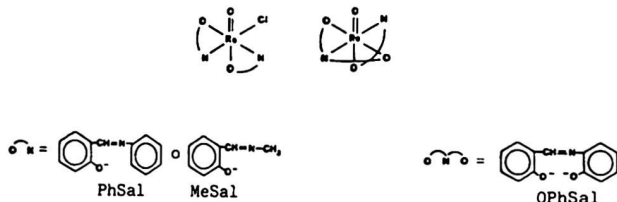
¹ Istituto di Chimica e Tecnologia dei Radioelementi del C.N.R. - PADOVA

² Dipartimento di Spettroscopia ed Elettrochimica dell'Università - VENEZIA

³ Dipartimento di Chimica dell'Università - SIENA

Sono noti dalla letteratura diversi complessi del renio con leganti tipo basi di Schiff [1]; la maggior parte di essi contiene il gruppo ReO^{3+} , che conferisce specifiche proprietà chimiche al complesso. I principali composti di questa classe sono del tipo $\text{ReOCl}(\text{BSB})_2$ e $\text{ReO}(\text{TSB})(\text{BSB})$, dove BSB e TSB sono basi di Schiff bidentate e tridentate, rispettivamente.

Proseguendo una nostra linea di ricerca [2-4], abbiamo intrapreso uno studio delle proprietà redox di composti contenenti il gruppo ReO^{3+} complessato con basi di Schiff, del tipo:



La Figura 1 mostra il responso voltammetrico ciclico ottenuto con un elettrodo di platino su una soluzione di $\text{ReO}(\text{OPhSal})(\text{PhSal})$ in acetonitrile contenente perclorato di tetraetilammonio come elettrolita di supporto.

Il picco A è ottenuto per scansione diretta in direzione catodica partendo da un potenziale iniziale di 0.0 V vs. S.C.E.. Il picco B è un picco di ritorno associato ad A. Il sistema di picchi (reversibile) C/D è registrato con una scansione anodica che parte da un potenziale di 0.0 V vs. S.C.E.. Voltammogrammi molto simili sono ottenuti con soluzioni di $\text{ReO}(\text{OPhSal})(\text{MeSal})$.

Il processo di riduzione avviene, per entrambi i composti, attraverso un meccanismo di tipo E.C., dove ad un trasferimento di carica mono-elettronico reversibile segue una reazione chimica irreversibile

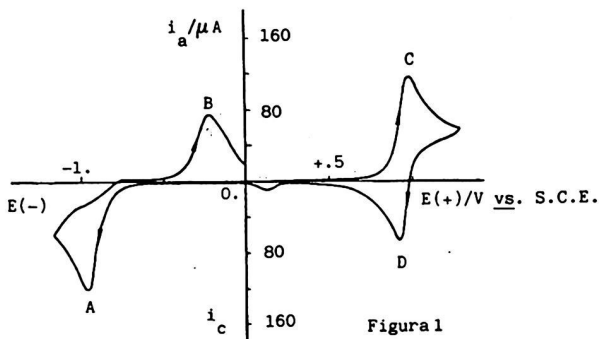


Figura 1

del primo ordine. La natura del meccanismo è stata individuata sulle base di prove cronoamperometriche e voltammetriche a diversa velocità di scansione del potenziale e concentrazione di sostanza elettroattiva. E' stato possibile stimare, ad una temperatura di 25° C, un tempo di semitrasformazione di circa 5 msec. per la specie elettrogenata $[\text{ReO}(\text{OPhSal})(\text{PhSal})]^-$, mentre l'anione $[\text{ReO}(\text{OPhSal})(\text{MeSal})]^-$ risulta all'incirca cinque volte più stabile. I prodotti delle elettrolisi a potenziale controllato sono stati isolati ed indagini preliminari hanno permesso di concludere che la stechiometria dei composti non è alterata e che l'elettrone è localizzato sul gruppo ReO ; non è tuttavia possibile avanzare per ora sicure conclusioni sulla configurazione di questi composti e quindi sul tipo di riarrangiamento che coinvolge i prodotti primari del trasferimento di carica all'elettrodo. Per ossidazione elettrodica, ai potenziali del picco B, del prodotto di riduzione, viene rigenerato quantitativamente il composto di partenza.

Per entrambi i composti il processo di ossidazione è monoelettronico reversibile (sistema di picchi C/D), come deducibile da dati di voltammetria ciclica a diversa velocità di scansione del potenziale e di coulombometria a potenziale controllato. Tuttavia, mentre il prodotto della reazione elettrodica è stabile nella scala dei tempi voltammetrici, durante l'esperienza coulombometrica esso evolve ad un prodotto che, ridotto a potenziali ben più catodici, non rigenera il composto di partenza. Tentativi di identificare la natura di tale prodotto di ossidazione sono in corso.

I composti $\text{ReOCl}(\text{PhSal})_2$ e $\text{ReOCl}(\text{MeSal})_2$, in analoghe condizioni sperimentali, subiscono due successivi processi di riduzione monoelet-

tronici. Per quanto riguarda il processo situato a potenziali meno catodici, la specie elettrogenata risulta stabile nei tempi voltametrici nel caso del prodotto con il legante PhSal, mentre ha un tempo di semitrasformazione di circa 0.2 sec. (a 25° C) quando il composto ha MeSal come legante. In entrambi i casi, nei più lunghi tempi di intervento dell'elettrolisi a potenziale controllato il prodotto del trasferimento di carica subisce una reazione chimica ed il prodotto finale di elettrolisi risulta essere un complesso in cui il metallo è pentacoordinato: il gruppo ReO è coordinato ai due leganti bidentati e la reazione omogenea a valle del trasferimento di carica consiste quindi nell'espulsione dello ione cloruro da parte dell'anione elettrogenato.

Entrambi i composti di renio(V) subiscono un processo di ossidazione monoelettronico reversibile, che porta a prodotti stabili; per elettrolisi a potenziali solo leggermente meno anodici di quelli ai quali sono stati generati, questi prodotti vengono ridotti ai rispettivi composti di partenza.

Sulla base di prove di voltammetria ciclica a diversa velocità di scansione del potenziale è stato possibile ricavare i valori di E_r^* per le coppie redox $[\text{ReO}(\text{TSB})(\text{BSB})]^+ / \text{ReO}(\text{TSB})(\text{BSB})$, $\text{ReO}(\text{TSB})(\text{BSB}) / [\text{ReO}(\text{TSB})(\text{BSB})]^-$, $[\text{ReOCl}(\text{BSB})_2]^+ / \text{ReOCl}(\text{BSB})_2$ e $\text{ReOCl}(\text{BSB})_2 / [\text{ReOCl}(\text{BSB})_2]^-$.

BIBLIOGRAFIA

- 1) U.MAZZI, F.REFOSCO, G.BANDOLI, M.NICOLINI: Transition Met. Chem., in corso di stampa, e riferimenti ivi citati.
- 2) R.SEEBER, G.A.MAZZOCCHIN, E.RONCARI, U.MAZZI: Transition Met. Chem., 6, 123 (1981).
- 3) E.RONCARI, U.MAZZI, R.SEEBER, P.ZANELLO: J. Electroanal. Chem., 132, 221 (1982).
- 4) R.SEEBER, G.A.MAZZOCCHIN, U.MAZZI, E.RONCARI, F.REFOSCO: Transition Met. Chem., 9, 315 (1984).

INFLUENZA DELLA TEMPERATURA SULLE CURVE DI
TITOLAZIONE CONDUTTOMETRICA IN SOLVENTI
NON - ACQUOSI

Carlo PRETI, Lorenzo TASSI e Giuseppe TOSI

Dipartimento di Chimica, Sezione Inorganica, Università di Modena,
Via G. Campi, 183, 41100 Modena.

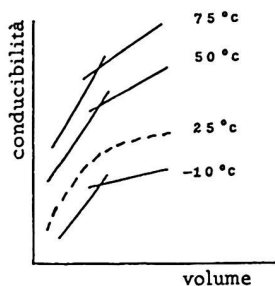
Scopo di questa indagine preliminare è la valutazione dell'influenza della variabile temperatura sulle curve di titolazione conduttometrica acido-base in solventi non-acquosi. Si è scelto come solvente il 2-metossietanolo e come base titolante si è usata la N,N'-difenilguanidina (DPG) in soluzione 0.10M. Sono stati titolati acidi deboli monocarbossilici, fenoli, acidi bicarbossilici e nitrocomposti alifatici ed aromatici, lavorando a diverse temperature nell'intervallo $-10^{\circ}\text{C} \div +75^{\circ}\text{C}$.

Per gli acidi monocarbossilici e fenoli monofunzionali si sono ottenuti risultati analitici soddisfacenti alle diverse temperature di esecuzione e le curve di titolazione presentano generalmente un solo netto punto equivalente. L'andamento globale della curva di titolazione non sembra dipendere significativamente dalla temperatura. Costituiscono eccezione a questa generalità di casi osservati i tre acidi

isomeri mono-nitrobenzoici, per i quali, stranamente, mentre è possibile ottenere buoni risultati a basse come ad alte temperature, non è stato possibile un sia pure modesto fitting conduttometrico a valori prossimi a temperatura ambiente (vedi figura a fianco).

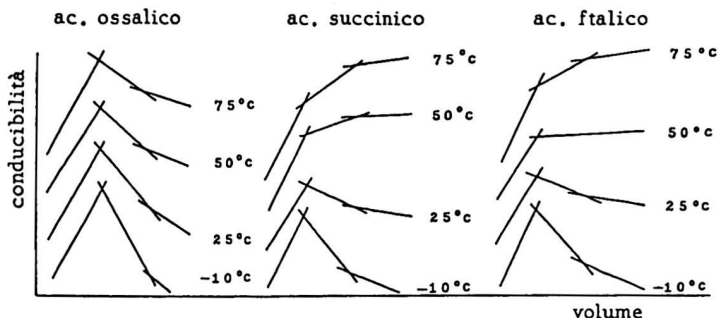
Per gli acidi bicarbossilici la titolazione può fornire curve di conducibilità di differente conformazione: in alcuni solventi certi composti bibasici

danno curve di titolazione ad N con un minimo di conducibilità in corrispondenza del secondo punto equivalente; in altri casi il minimo non è osservato e le curve presentano una conformazione a sedia. La forma delle curve di titolazione è influenzata principalmente dal rappor-



to fra le costanti di acidità, dalla distanza fra i gruppi funzionali, dal potere solvatante del mezzo ovvero dalla sua capacità di formare legami a idrogeno con i soluti, dalla costante dielettrica del solvente, dalle dimensioni della base titolante e dalla temperatura.

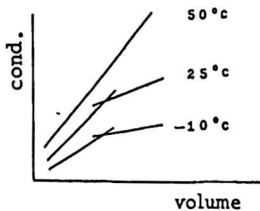
Alcuni esempi significativi di come varia la forma delle curve per effetto della temperatura sono qui riportati:



Per l'acido ossalico la conformazione ad N non è pregiudicata, se non in minima misura, da un aumento di temperatura; tuttavia, relativamente al secondo step, l'incremento della temperatura comporta una diminuzione nel valore assoluto della pendenza della retta.

Nel caso degli acidi succinico e ftalico, invece, per valori di temperatura bassi o prossimi alla temperatura ambiente l'andamento delle curve ricalca il modello visto per l'acido ossalico; per valori superiori di temperatura si osserva il passaggio graduale dalla forma ad N a quella a sedia ed è possibile individuare un intervallo ristretto di temperatura (ad esempio intorno a 50°C per l'acido ftalico) all'interno del quale non è possibile rilevare il secondo punto equivalente.

Per alcuni nitrocomposti diversi quali il nitrometano, il nitrobenzene, il m-dinitrobenzene, la p-nitroanilina, ed altri ancora, è interessante notare che l'aspetto delle curve, quale appare nella figura a fianco, è generalizzabile pressoché a tutti i casi indagati, come pure generale è il fatto di non poter più osservare alcun punto equivalente già



alle medie temperature. Per questi composti è lecito pensare che la temperatura abbia un effetto importante sulla formazione e sulla stabilità dell'addotto che si forma nel corso della titolazione.

Rappresenta eccezione notevole a questo modello di comportamento la comparsa di un secondo punto equivalente per molecole quali il p-nitrofenolo e l'acido p-nitrobenzenseleninico; infatti per questi ultimi composti si è osservato che il secondo punto equivalente a stechiometria acido/base 1:2 è presente con costante ripetitività in tutte le condizioni sperimentali adottate.

Sulla base dei dati sperimentali esposti, appare arduo, al momento, spiegare il diverso comportamento di tutte queste serie di composti, soprattutto in considerazione della varietà di parametri che dipendono funzionalmente dalla temperatura (come, ad esempio, le costanti di dissociazione, la viscosità e la costante dielettrica del solvente, ecc.), i quali tutti concorrono evidentemente a modulare il dato conduttometrico sperimentale.

METODI ELETTROCHIMICI NELL'ANALISI DEL LATTE

Emilio Bottari e Maria Rosa Festa

Dipart. Chimica, Via Mezzocannone 4, Università Napoli

La determinazione dell'acidità totale titolabile e della quantità di ione sodio presente in un latte viene effettuata come analisi di routine per verificarne la genuinità. Esistono limiti abbastanza precisi per tali valutazioni. Un latte che abbia valori al di sopra o al di sotto tali limiti non è genuino, ma ha quasi certamente subito correttivi chimici.

Normalmente la determinazione del sodio ione viene effettuata con un fotometro a fiamma e quella dell'acidità totale titolabile mediante titolazione con NaOH N/9 usando fenolftaleina come indicatore (acidità in gradi Dornic). Le metodiche sopra citate sono tuttavia criticabili per vari motivi. La determinazione dello ione sodio viene effettuata con una drastica diluizione che potrebbe comportare grossi errori di volume.

La titolazione del latte con NaOH N/9 con fenolftaleina presenta ancora maggiori inconvenienti, sia per il piccolo volume di alcali che si deve aggiungere per avere il viraggio dell'indicatore, sia per la difficoltà notevole nel cogliere il giusto punto di viraggio, che risulta comunque troppo soggettivo.

In alternativa vengono qui proposte misure di forza elettromotrice (f.e.m.) delle seguenti celle:

(-) R.E./Soluzione S/NaE.(+) (I°)

(-)R.E./Soluzione S_1 /G.E.(+) (II°)

dove R.E. é un elettrodo di riferimento, NaE. un elettrodo sensibile allo ione sodio, G.E. un elettrodo di vetro sensibile allo ione idrogeno.

Naturalmente la misura della f.e.m. della cella (I°) fornisce dati sul contenuto in ioni sodio nel latte, mentre la misura della f.e.m. della (II°) fornisce dati sull'acidità totale titolabile.

Sono state effettuate misure sotto forma di titolazioni, valutando il punto equivalente con il metodo di Gran⁽¹⁾.

Per la determinazione dello ione sodio il valore del pH del latte é adatto per il funzionamento dell'elettrodo, mentre la presenza dello ione potassio richiede delle correzioni.

I dati sono in corso di elaborazione, tuttavia sembra che é possibile avere una buona correlazione fra i risultati ottenuti con i procedimenti qui proposti e quelli tradizionali. Possibilità di automatizzare il procedimento sono in corso di realizzazione.

(¹) G. Gran, *Analyst*, 77, 661 (1952)

DETERMINAZIONE DI METALLI PESANTI IN BEVANDE COMMERCIALI.
INDAGINE PRELIMINARE PER UNO STUDIO COMPARATIVO TRA LE
TECNICHE DI D.P.A.S.V. E A.A.S..

R. ANDRUZZI, G. MARROSU, A. MONACO e A. TRAZZA
Dipartimento di Ingegneria Chimica - Università "La Sapien-
za e Centro di Elettrochimica e Chimica Fisica delle
Interfasi del C.N.R. - Via del Castro Laurenziano, 7 -
00161 ROMA

Le ricerche condotte negli ultimi anni nel nostro laboratorio, hanno portato alla messa a punto di un nuovo tipo di elettrodo semistazionario a goccia di mercurio, da noi chiamato Long-Lasting Sessile-Drop Mercury Electrode. Tale elettrodo, ampiamente descritto in precedenti lavori (1-5), ottenuto da un semplice capillare polarografico, viene collegato ad una riserva di mercurio autolivellante ed inserito in un sistema comprendente un multipolarografo (AMEL mod. 472/WR), un registratore ed un agitatore elettromagnetico. Il lungo tempo di vita della goccia, stabile anche in presenza di forti agitazioni, l'ampio "range" di potenziale esplorabile, uniti ad un favorevole rapporto segnale/rumore, rendono questo elettrodo particolarmente adatto alla determinazione di metalli in tracce, anche in presenza di matrici complesse.

Nell'ambito di una più vasta indagine riguardante le caratteristiche e le prestazioni del nostro sistema multipolarografo-L.L.S.D.M.E., vengono riportati, in questa comunicazione, i risultati ottenuti nella determinazione di metalli (Zn, Cd, Pb e Cu) in bevande commerciali (bevande gassate, succhi di frutta, vino, birra e grappa).

Le misure, effettuate mediante voltammetria di ridissoluzione anodica ad impulso differenziale, sono state condotte con sequenza (deposizione-quiescenza-ridissoluzione-distacco della goccia) completamente automatica, usando tempi di arricchimento dell'ordine di 30-60 sec., pause di 10-30 sec. e velocità di ridissoluzione di 10-20 mV/sec.

I livelli quantitativi sono stati valutati mediante il metodo dell'aggiunta di standard, effettuando le misu-

re sia direttamente sui campioni, laddove possibile, sia dopo decomposizione degli stessi. Particolare cura è stata riposta nei trattamenti di mineralizzazione le cui procedure sono state controllate mediante test di ritrovamento.

Vengono riportati, nelle figure 1 e 2, i voltamperogrammi relativi ad uno stesso campione di vino registrati prima e dopo il trattamento di decomposizione. Nella fig. 1 sono evidenti i picchi di adsorbimento dovuti alla presenza di sostanze organiche che pregiudicano la determinazione diretta. La fig. 2 si riferisce alla determinazione simultanea di zinco, piombo e rame dopo digestione del campione mediante irradiazione U.V. in presenza di H_2O_2 (6).

I risultati ottenuti hanno accertato che le quantità di Zn, Cd, Pb e Cu nei diversi campioni esaminati si trovano per la maggior parte al di sotto dei limiti relativi a quelli proposti per le acque minerali (7), vale a dire: per lo Zn tra 0,2 e 5,0 ppm, per il Cd tra 0,5 e 4,0 ppb, per il Pb tra 1,0 e 180 ppb e per il Cu tra 0,02 e 2,0 ppm.

Questi dati sono preliminari in quanto è attualmente in corso nel nostro laboratorio, sulle stesse matrici qui prese in considerazione, uno studio comparativo tra la nostra tecnica e quella della spettrometria di Assorbimento Atomico. Alla luce dei risultati sin qui conseguiti, come pure di quelli raggiunti precedentemente (2-5), si può tuttavia proporre il sistema multipolarografo-LLSDME come una valida alternativa anche ad altri sistemi analitici.

- 1) R. Andruzzi and A. Trazza, *Talanta* 28, 839 (1981)
- 2) R. Andruzzi, A. Trazza and G. Marrosu, *Talanta* 29, 751 (1982)
- 3) R. Andruzzi, A. Trazza and G. Marrosu, *Anal. Letters*, 15 (A19), 1565, (1982)
- 4) R. Andruzzi, A. Trazza and G. Marrosu, *Ann. Chim. Rome*, 73 321 (1983)
- 5) R. Andruzzi, A. Trazza and G. Marrosu, *Anal. Letters*, 16 (A11), 853 (1983)
- 6) Direttiva 80/778/CEE: GU n. L 229/11 del 30.8.80
- 7) J. Golimowski, P. Valenta and H.W.Nurnberg; *Z. Lebensm. Unters. Forsch* 168, (1979), 353

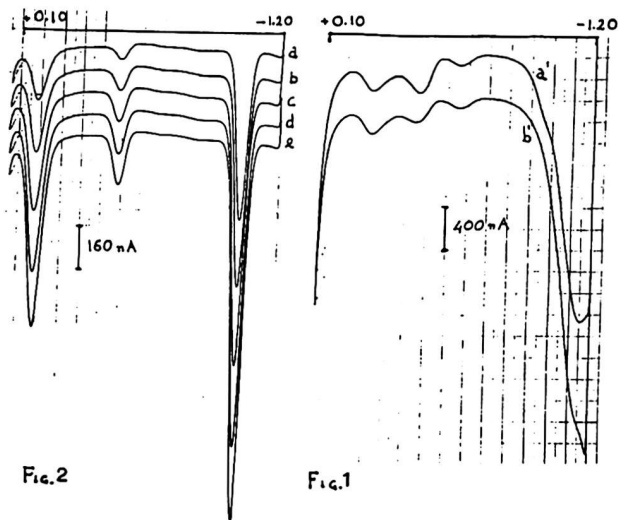


Fig. 2

Fig. 1

Fig. 1 e 2 - Potenziale di deposizione $-1,20V$ vs SCE; tempo di deposizione 30 sec; velocità di agitazione 1000 rpm; tempo di quiescenza 10 sec; ampiezza dell'impulso 50 mV; velocità di scansione 20 mV/sec; $25^{\circ}C$. Curva a) bianco; curva b), come la a) dopo aggiunta di Zn (113,0 ng/l), Pb (17,8 ng/l) e Cu (86,9 ng/l); curva c), come la a) dopo aggiunta di Zn (263,6 ng/l), Pb (41,6 ng/l) e Cu (202,9 ng/l); curva d), come la a) dopo aggiunta di Zn (414,3 ng/l), Pb (65,4 ng/l) e Cu (318,8 ng/l); curva e), come la a) dopo aggiunta di Zn (564,9 ng/l), Pb (89,2 ng/l) e Cu (434,8 ng/l). Le concentrazioni di zinco, piombo e rame nel campione di vino, calcolate dalle rispettive rette di regressione, erano rispettivamente 0,175 ppm, 0,051 ppm e 0,065 ppm. Curva a') bianco ; b') base (effettuata senza deposizione).

ONDE POLAROGRAFICHE DI ADSORBIMENTO: APPLICAZIONI ANALITICHE.

G. SPINI, A. PROFUMO, T. SOLDI FULLE.

Dipartimento di Chimica Generale. Università degli Studi di Pavia.
Via Taramelli 12. Pavia.

La D. P. voltammetria con l' elettrodo di mercurio è stata utilizzata per la determinazione quantitativa di composti organo arsenici in mezzo acido (0.5- 0.1 M di H_2SO_4).
L' acido metil-arsinico, dimetil-arsinico e derivati dell' acido fenil arsonico, danno onde catodiche ed il processo agli elettrodi è stato a fondo studiato(1). In alcuni casi, soprattutto per gli alchil derivati, le onde non sono ben risolte dalla scarica del supporto, tanto che solo in ambiente alcolico con supporto protonante, è possibile la loro determinazione(2).

Nella scansione anodica, partendo da potenziali sufficientemente negativi ($E_1 = -1.2$ Volt/ECS) abbiamo evidenziato uno o due picchi, a seconda delle sostanze, che hanno le caratteristiche di picchi di adsorbimento.

I potenziali dei picchi ($E = -0.4$ e $-0.1 - -0.2$ / ECS) variano con il variare della concentrazione, e la linearità i_p / conc. è limitata in un ristretto range, raggiungendo il segnale rapidamente valori di saturazione.

È stato dimostrato che tali picchi sono dovuti alle arsine corrispondenti formate all' elettrodo ai potenziali negativi. I prodotti ottenuti con $NaBH_4$, infatti, presentano gli stessi picchi di quelli ottenuti per riduzione diretta all' elettrodo. Da soluzioni di arsine dei derivati degli acidi fenil-arsinici con $NaBH_4$, si è evidenziata la notevole depressione della curva di elettrocapillarità rispetto a quella dell' elettrolita supporto.

Analoghi picchi anodici a -0.2 e -0.4 Volt/ ECS si riscontrano per organo composti con doppio legame As=As (arsenobenzolo) senza dover ricorrere a preliminari riduzioni.

La determinazione quantitativa degli acidi fenil-arsinici ed arsenici si esegue con il metodo delle aggiunte ($E_1 = -1.2$ Volt/ ECS) utilizzando il picco meno negativo, ben riproducibile. In caso di presenza di interferenti a questo potenziale si può ricorrere all' altro picco anodico ma a scapito della sensibilità. Con delay 20s, $E_1 = -1.2$ Volt

E_d d' impulso = 20 mV e velocità di scansione di 100 mV/s il limite di determinazione dei vari composti, varia tra 0.1 e 1 mg/l.

La determinazione dei composti con legame As=As è complicata dalla facile rottura del legame da parte dell'ossigeno con la formazione di fenilarsenossidi, dimostrata da alcuni autori (3) e messa in evidenza polarograficamente per la comparsa, quando la soluzione non è deaerata, di un picco anodico a -0.6 Volt/ ECS che aumenta nel tempo, raggiungendo praticamente un valore costante dopo circa 48 ore.

La determinazione dell'arsenobenzolo è possibile solo utilizzando standard preparati giornalmente in soluzione basica precedentemente deaerata e mantenuta rigorosamente sotto azoto. In questo modo il limite di determinazione risulta di 0.1 mg/l con una linearità fino a 8 mg/l.

- 1) A. Watson, G. Svehla-Analyst 100, 486, 573, 564. (1975)
- 2) R. K. Elton, W. E. Geiger- Anal. Chem. 50, 712. (1978)
- 3) H. Y. Kraft, V. V. Katyshkina- Dok Akad. Nauk SSSR. 99, 89. (1954)
C.A. 1955 4233e.

EFFETTO DEL GALLIO NELLA DETERMINAZIONE DELLO ZINCO CON
VOLTAMMETRIA ANODICA.

Giovanni Piccardi e Roberto Udisti

Istituto di Chimica Analitica, Università di Firenze,
via Gino Capponi 9, Firenze.

La formazione di composti intermetallici è una frequente causa di errore nell'analisi di metalli con la voltammetria anodica. Kemula e coll. (1) furono i primi ad individuare questo genere di interferenza nelle determinazioni di rame zinco. In particolare osservarono una diminuzione sensibilità dello zinco in presenza di rame. Il fenomeno è stato successivamente studiato da numerosi autori con differenti conclusioni e recentemente esaminato in questo Istituto (2) con la misura delle costanti di formazione del composto Cu-Zn in mercurio. In presenza di rame e zinco caso molto frequente nei campioni naturali, è possibile ottenere misure accurate della concentrazione del rame selezionando opportunamente il potenziale di preelettrolisi ma la determinazione dello zinco sarà sempre soggetta ad errore per difetto. D'altra parte anche il metodo dell'aggiunta nota non dà garanzie di una maggiore accuratezza. Il problema può essere risolto secondo Copeland e coll. (3) con l'aggiunta di Ga^{3+} alla soluzione da analizzare. In questo caso, infatti, il gallio metallico che si è depositato sull'elettrodo per riduzione forma preferenzialmente con il rame un composto intermetallico. Con la stessa procedura utilizzata per il sistema Cu-Zn è stato studiato il sistema Cu-Ga individuandone i composti $CuGa$ e Cu_2Ga e sono state determinate le rispettive costanti di formazione $k_1=230$, $k_2=1,1$. Con questi dati è così possibile ricavare le condizioni ottimali per una accurata determinazione dello zinco in presenza di rame, condizioni che sono state verificate sperimentalmente su campioni di acque naturali.

E' stato altresì osservato che anche i composti intermetallici di Ni e Co con lo zinco interferiscono nella determinazione di quest'ultimo. Anche in questo caso la

soluzione di Ga^{3+} aggiunta al campione annulla la causa di errore.

La riduzione di Co e Ni nell'elettrolita di supporto tampone acetico pH= 4,6 avviene a potenziali leggermente più negativi rispetto al potenziale dello zinco così che sarà possibile evitare la formazione del composto intermetallico con una opportuna scelta del potenziale di preelettrolisi. Le condizioni più favorevoli sono ricavate da curve neopolarografiche registrate con un AMEL 473+APPLE II messo a punto in questo Istituto.

Bibliografia

- 1) Kemula W., Galus Z. e Kublik Z., Nature (London) 182 (1958) 1228.
- 2) Piccardi G. e Udisti R., in preparazione (1985).
- 3) Copeland T.R., Osteryoung R.A. e Skogerboe R.K., Anal. Chem., 46 (1974) 2093.

TENSAMMETRIA IN SOLVENTI NON ACQUOSI. ELETTROLITI 1,1
VALENTI IN DIOLI ALIFATICI.

G. Borghesani, C. Locatelli, R. Pedriali, F. Pulidori.

Dipartimento di Chimica, Università di Ferrara.

La conoscenza della strutturazione del solvente alla interfase metallo soluzione costituisce uno degli aspetti più discussi recentemente negli studi riguardanti il doppio strato elettrico, non solo in relazione a problemi teorico-modellistici, ma anche per quanto attiene la termodinamica e cinetica dei processi di elettrodo.

I metodi elettrochimici tradizionali di indagine nel settore sono basati sulla misura della capacità differenziale C a vari potenziali e del potenziale di carica zero $E_{\sigma=0}$. Queste grandezze, secondo recenti interpretazioni¹, sembrano dipendere esclusivamente dal comportamento del solvente piuttosto che dalla natura degli ioni presenti all'interfase, in assenza di adsorbimento specifico.

Il presente lavoro riporta misure di capacità differenziale a vari potenziali all'interfase Hg/soluzioni di elettroliti 1,1 valenti in dioli alifatici differenziati per numero di atomi di carbonio e per posizione reciproca dei gruppi OH. La scelta di tali solventi è stata dettata a) buone proprietà solventi nei confronti di composti sia inorganici che organici, b) loro esistenza allo stato liquido in un ampio intervallo di temperatura, c) loro ampia miscibilità con l'acqua e valore intermedio della loro costante dielettrica ($\epsilon \approx 40$). Inoltre il comportamento interfaciale dei solventi protici è stato in genere meno estesamente studiato di quello dei solventi aprotici.

In questa sede sono stati particolarmente esplorati i limiti di applicabilità della tecnica polarografica a.c. con selezione dell'angolo di fase, come metodo rapido per l'ottenimento di dati di capacità assoluti o relativi. Sono stati considerati i sistemi : 1,2 Etandiolo; 1,2 ed 1,3 propandiolo; 1,2 1,3 ed 1,4 Butandiolo contenenti LiClO_4 , NaClO_4 o NaF a varie concentrazioni quali elettroliti superficialmente inattivi.

Misure di riferimento sono state condotte col tradizionale ponte ad impedenza. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli delle corrispondenti soluzioni acquose, come illustra la Fig.1 a titolo di

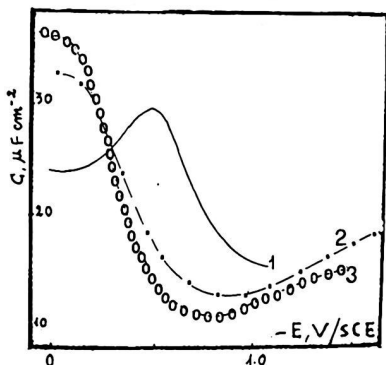


Fig.1- 1) LiClO_4 0.5 M in H_2O .

2) LiClO_4 0.5 M in 1,4 Butandiolo

3) LiClO_4 0.5 M in 1,2 Etandiolo

$f = 20 \text{ Hz}$; $\Delta E = 10 \text{ mV}$; $A = 0.0184 \text{ cm}^2$; $v = 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

esempio. La forma delle curve di capacità, il valore del

minimo di capacità, nonché il valore del potenziale di carica zero sono discussi e tentativamente correlati con la strutturazione interfasale e bulk del solvente².

BIBLIOGRAFIA

- 1) R. PARSONS, *Electrochim. Acta*, **29**, 1563 (1984).
- 2) G. BORGESANI, R. PEDRIALI, I. SCARONI, F. FULIDORI, *J. Solution Chem.*, inviato per la pubblicazione.

DEVELOPMENT OF A NEW BENZYL PENICILLINATE LIQUID MEMBRANE ION - SELECTIVE
ELECTRODE

L. Campanella*, M. Tomassetti* R. Sbrilli**, D. Carrara**

*(Dipartimento di Chimica-Università di Roma "La Sapienza")

** (Servizio Operativo di Sicurezza e Protezione Sanitaria - Regione Lazio
--Sardegna del C.N.R.)

The promising results, obtained by us, in the preparation of liquid membrane electrodes for the determination of species of biological, pharmaceutical and clinical interest, such as nicotinate, benzoate, oxalate, cholate (1,2,3,4), advised us to study the possibility of applying the employed technique to the preparation of an electrode for the determination of benzylpenicillinate ion, of great therapeutical and commercial interest.

In the past years the preparation of an electrode for the penicillin was already tempted, particularly an enzyme electrode, prepared by Papariello and al., immobilizing penicillinase in a thin membrane of polyacrylamide gel moulded around and in intimate contact with a pH glass electrode and another method, developed by Hassan, based on disulphurization with potassium EDTA, at pH 4.5, by using a lead ion-selective indicator electrode, must be cited.

In comparison with the latter one, our approach is surely more direct, it is more cheaper and simple than in the case of an enzyme electrode. The liquid membrane is constituted by different concentration solutions of benzylpenicillinate of benzyldimethylcetylammmonium (BDMCABPh), by us synthetized and characterized (TLC, IR, elemental analysis), in 1-decanol. After several tests the most reliable measurement cell resulted to be:

Ag/ AgCl/ 0.01 M KCl, 0.01 M Potassium benzylpenicillinate // 0.025 M BDMCABPh, 0.025 M BDMCACl, in 1-decanol // Solution under test// saturated calomel electrode; (where BDMCACl = Benzyl dimethylcetyl ammonium chloride). The electrode was completely characterized for its analytical and electrochemical behaviour: response time, sensitivity, slope, linearity range, precision, accuracy. The results are presented below (Tab. 1).

Table 1

Electrode characterization on potassium benzylpenicillinate standard solutions.

- 1) Response time ≤ 15 sec;
- 2) Slope = -0.0533 (± 0.0004) $\Delta V/\Delta \log c$ (at 20 °C)
- 3) Linearity range ($2 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-3}$) mol/l
- 4) Precision of measurements, in this range (as pooled standard deviation %) = 1.2%.
- 5) Accuracy (as found inaccuracy %):

Benzylpenicillinate concentrations (mol/l)	Found inacc. % by direct potentiometry	Found inacc. % by standard addition meth.
$5.66 \cdot 10^{-4}$	+ 1.2% SD% = 1.2	+ 0.8% SD% = 0.7
$1.23 \cdot 10^{-3}$	- 2.1% SD% = 1.3	+ 3.3% SD% = 1.1
$3.05 \cdot 10^{-3}$	- 1.1% SD% = 1.0	+ 2.0% SD% = 0.9

Selectivity coefficients were also determined for the most common anions, by the mixing solution method. A further testing of the electrode is running. The only very weak point seems anyway, the very short life, even if regeneration of the electrode is rapid and easy.

REFERENCES

- 1) L. Campanella, T. Ferri, M. Tomassetti: (C.N.R.) Progetto finalizzato Chim. Fine e Sec. Atti del Conv. "Membrane e processi di membrana", Camigliatello Silano, 3-4/10/1983.
- 2) L. Campanella, L. Sorrentino, M. Tomassetti: *Analyst*, 108, 1490 (1983)
- 3) L. Campanella, L. Sorrentino, M. Tomassetti: *Ann. Chim.* 74, 483 (1984)
- 4) L. Campanella, M. Tomassetti, M. Cordatore: *J. Pharm. Biomed. Anal.* (in Press).

DETERMINAZIONE MEDIANTE HPLC DEI TASSI PLASMATICI E URINARI DI BEZAFIBRATO E DI IDROSSIBEZAFIBRATO

D. Castoldi, V. Monzani, O. Tofanetti

Laboratori di ricerca BBR via S. Uguzzone 5 Milano

E' stato messo a punto un metodo HPLC per la determinazione dei tassi plasmatici e urinari di bezafibrato e di idrossibezafibrato. Il bezafibrato è impiegato come ipolipemizzante nel trattamento delle dislipidemie, l'idrossibezafibrato è uno dei suoi metaboliti; il metodo analitico proposto è dotato di accuratezza, precisione, sensibilità e specificità adeguate all'impiego in ricerche di carattere farmacologico e metabolico.

Il bezafibrato e l'idrossibezafibrato sono estratti dal plasma (1 ml) con etere etilico (6 ml). Ogni campione di plasma è preventivamente arricchito con una adatta quantità di acido clofibrico, utilizzato come standard interno e successivamente acidificato con HCl. Gli estratti eteri sono separati quantitativamente e portati a secco in corrente di azoto. I residui sono ridissolti con 0,2 ml di miscela eluente; per l'analisi cromatografica sono utilizzate aliquote di 20 μ l. I campioni di urina, arricchiti con una adatta quantità di standard interno, sono utilizzati direttamente dopo diluizione con la miscela eluente.

L'analisi cromatografica è effettuata con una apparecchiatura costituita da una pompa (Waters 6000A) e da un rivelatore spettrofotometrico (Waters 450) focalizzato a 230 nm. I campioni sono iniettati con un campionatore automatico Wisp 710 B (Waters); il calcolo dei risultati è effettuato con il metodo dello standard interno (acido clofibrico) utilizzando un registratore calcolante SP4270 (Spectraphysics). Le condizioni di analisi sono le seguenti: colonna Lichrospher RP 18 10 μ m (Merck), fase mobile: tampone fosfato 0,01M pH 3.5/metanolo (40/60), flusso 1/ml minuto. Nelle condizioni sperimentali descritte la sensibilità del metodo è di 25 ng/ml per il plasma e 200 ng/ml per le urine sia per il bezafibrato che per l'idrossibezafibrato. Le curve di calibrazione sono lineari fino a 2 μ g iniettati di bezafibrato e di idrossibezafibrato. La validità del metodo è stata verificata somministrando a 4 volontari sani 400 mg di bezafibrato e determinando i tassi plasmatici e urinari di bezafibrato e di idrossibezafibrato. E' stato trovato che mentre il bezafibrato è presente in quantità rilevanti nel plasma e nelle urine, l'idrossibezafibrato è presente solo a livelli molto modesti nei liquidi biologici.

Bibliografia

1. R. Ende, J. Chromatogr., 154, 261 (1978).
2. U. Abshagen, W. Bablok, K. Koch, P. D. Lang, H.A.E. Schmidt, M. Senn, H. Stork, Eur. J. Clin. Pharmacol., 16, 31 (1979).

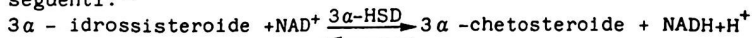
ANALISI DEGLI ACIDI BILIARI MEDIANTE CROMATOGRAFIA LIQUIDA
AD ALTA RISOLUZIONE E RIVELAZIONE ENZIMATICA BIOLUMINESCENTE

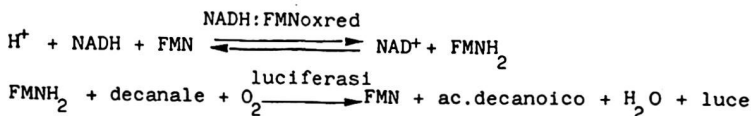
A.Roda, S.Ghini, S.Girotti, B.Grigolo, G.Carrea, A.L.Piacentini, P.
Simoni.

Istituto di Scienze Chimiche, Facoltà di Farmacia,
Università di Bologna- *Istituto di Chimica degli Ormoni,
C.N.R., Milano-

Gli acidi biliari (AB) sono steroidi acilici caratterizzati da una funzione acida nella catena laterale e dalla presenza di 1 - 3 gruppi ossidrilici nello steroide. Tali gruppi funzionali inducono nella molecola la presenza di un bilancio idrofobico-idrofilico, e piccole modificazioni della catena, dell'orientamento e del numero di ossidrili cambiano sostanzialmente tale proprietà. Inoltre tali AB nell'organismo sono presenti in forma di acido libero ($pK_a=5$), coniugati con glicina ($pK_a=3.1$) e con taurina ($pK_a=0$). La presenza di una funzione acida con diverso pK_a fa sì che in un intervallo di pH 0-6 essi possono essere presenti in soluzione con un diverso grado di ionizzazione. La cromatografia liquida ad alta risoluzione (HPLC) in fase inversa è una tecnica idonea per una buona separazione di tutti gli AB sfruttando il diverso carattere lipofilo di tali molecole, il loro diverso grado di ionizzazione e la loro alta solubilità in metanolo o acetonitrile e relativamente bassa solubilità in acqua.

Un problema riguarda la rivelazione degli AB, poichè tali molecole non presentano funzioni con un elevato assorbimento molare inoltre vi è differenza tra l'assorbimento degli AB liberi e quello degli AB coniugati con glicina e taurina. Allo scopo di mettere a punto un sistema HPLC idoneo a misurare gli AB in diversi liquidi biologici e a bassa concentrazione, abbiamo sviluppato una nuova metodica analitica basata sull'utilizzo di un detector enzimatico bioluminescente. Un enzima specifico per tutti gli AB, la 3α -idrossisteroide deidrogenasi (3α -HSD) è stata immobilizzata in tubi di nylon (1mm d.i.) e separatamente in un'altra spirale di nylon sono stati immobilizzati due enzimi bioluminescenti: luciferasi batterica e NADH:FMN ossidoriduttasi, dando così origine allo schema di reazioni seguenti: ²





La luce emessa, proporzionale all'acido biliare, viene misurata con un luminometro. Al fine di rendere le condizioni di analisi idonee per i tre enzimi (pH, percentuale di fase organica, forza ionica, flusso) è stato progettato ed utilizzato lo schema di flusso riportato in figura 1:

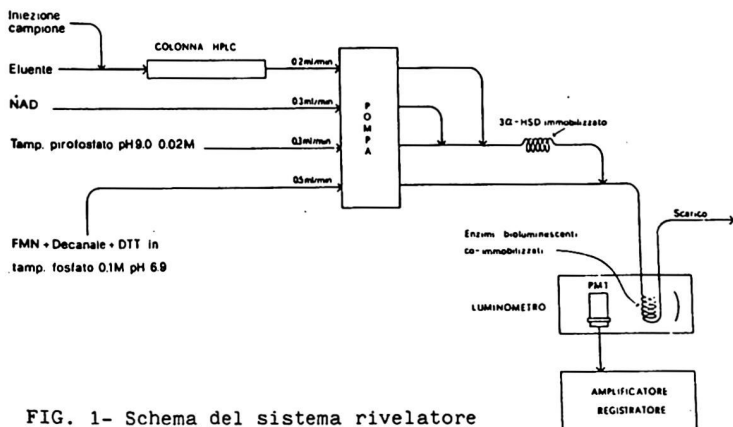
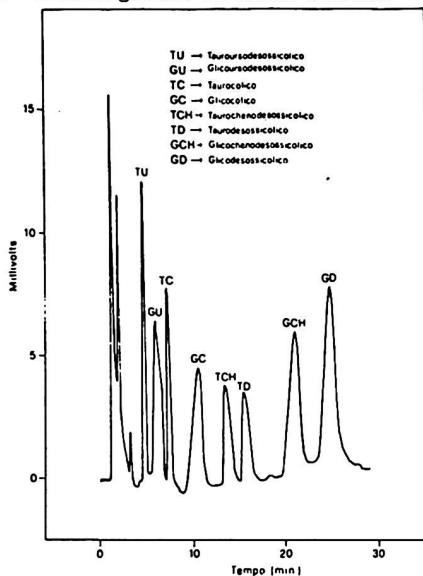


FIG. 1- Schema del sistema rivelatore bioluminescente applicata all'HPLC.

Esso è collegato direttamente all'"out-flow" della colonna cromatografica e prevede una serie di diluizioni del campione. Come fase mobile è stata utilizzata una miscela costituita da acetonitrile/ H_2O (30/70, pH 5), poichè si era visto che il metanolo induceva una notevole inibizione nella attività degli enzimi bioluminescenti. Si è utilizzata una colonna C-18 della lunghezza di 25 cm con un flusso di 0,2 ml/min. In tali condizioni è possibile ottenere una buona risoluzione in circa 15 min di almeno 8 AB fisiologici con un numero di piatti teorici di circa 8000.

FIG. 2- Cromatogramma di acidi biliari



Rispetto alla rivelazione spettrofotometrica a 200 nm la sensibilità è aumentata di circa 500 volte, ottenendo un limite di rivelabilità di 10 pmoli. La risposta al detector è risultata uguale per tutti gli AB analizzati. La vita del detector è limitata a poche analisi ed è necessario ogni 15 campioni sostituire le spirali contenenti gli enzimi. Tale metodica risulta essere adeguata per una analisi quali-quantitativa degli AB nel siero e nell'urina, dove sono presenti in concentrazione molto bassa (μM) e risulta essere una valida alternativa a metodiche immunologiche che presentano ancora problemi di specificità e riproducibilità.

Bibliografia

- 1) R. ALDINI, A. RODA, A.M. MORSELLI, G. CAPPELLERI, E. RODA, L. BARBARA: *J. Lipid Res.*, 23, 1167 (1982)
- 2) A. RODA, S. GIROTTI, S. GHINI, B. GRIGOLO, G. CARREA, R. BOVARA: *Clin.*, 30, 206 (1984)

MESSA A PUNTO DI UN METODO IMMUNOCHEMILUMINESCENTE PER IL DOSAGGIO DI STEROIDI PLASMATICI E SALIVARI

A. Roda, S. Girotti, A. Piacentini, S. Lodi*, S. Preti*.

Istituto di Scienze Chimiche, Facoltà di Farmacia, Università di Bologna.*Servizio di Fisiopatologia della Riproduzione, Università di Bologna.

I metodi attualmente disponibili per il dosaggio degli steroidi di importanza diagnostica sono essenzialmente quelli radioimmunologici¹, sensibili ma costosi, legati all'utilizzo di attrezzature particolari con problemi di smaltimento e rischi per l'operatore.

Tra i metodi proposti più di recente in alternativa al RIA (metodi immunoenzimatici, enzimatici amplificati immunoenzimatici fluorescenti o luminescenti) pochi soddisfano ai requisiti di sensibilità e accuratezza richiesti.

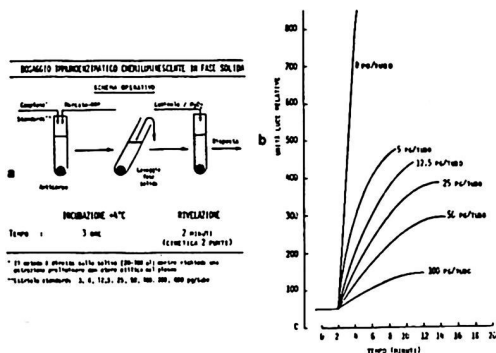
Il buon parallelismo tra i livelli salivari (frazione libera) e quelli plasmatici dimostrato per la maggior parte degli steroidi, permette di utilizzare la saliva come materiale biologico ideale per i test dinamici, con possibilità di eseguire campionamenti multipli non invasivi per il paziente, ma richiede la disponibilità di tecniche tali da rilevare concentrazioni di steroidi 10-20 volte inferiori a quelle ematiche?

Anche nel caso degli acidi biliari si rende necessario l'utilizzo di una tecnica altamente sensibile nel monitoraggio di alcune condizioni patologiche (malassorbimento) in cui i livelli ematici si abbassano drasticamente rispetto ai valori normali.

In risposta a tali esigenze di elevata sensibilità, sicurezza, bassi costi, viene qui descritta la messa a punto di un metodo immunoenzimatico chemiluminescente in fase solida, applicato al dosaggio diretto di numerosi steroidi, sia nel plasma che nella saliva.

Il metodo si basa su un principio competitivo: lo steroide contenuto nel campione compete con il derivato steroideo marcato con Perossidasi per un numero limitato di siti anticorpali immobilizzati su di una macrofase solida. Raggiunto l'equilibrio la fase solida viene lavata e l'attività enzimatica del complesso antigene-anticorpo viene misurata con tecnica chemiluminescente (Luminolo/H₂O₂) come schematizzato in figura 1.

FIG. 1- Dosaggio immunoenzimatico chemiluminescente in fase solida.



La coniugazione dei derivati steroidei con Perossidasi è stata realizzata mediante il metodo delle anidridi miste. Gli anticorpi policlonali specifici (frazione IgG) sono stati adeguatamente immobilizzati su fase solida (sferette di polistirene, 6.4mm) per assorbimento fisico al fine di realizzare un legame massimo con il tracciante enzimatico del 40-60%.

I risultati ottenuti sono stati confrontati con le metodiche RIA ed EIA come riportato in tabella 1:

TABELLA 1 - Confronto tra i metodi colorimetrico (EIA), luminescente e radioimmunologico (RIA) per l'analisi degli steroidi.

Steroide	Colorimetria			Luminescenza			RIA		
	Sensibilità pg/tubo	RSD %	Recupero %	Sensibilità pg/tubo	RSD %	Recupero %	Sensibilità pg/tubo	RSD %	Recupero %
Progesterone	10	8-11	98-102	5	9-11	96-101	10	6-9	95-101
Testosterone	3	6-9	96-104	1	9-12	100-104	2	8-10	100-105
Estradiolo	20	8-12	97-102	2	10-12	96-100	10	9-12	97-101
Cortisolo	9	9-13	98-102	5	8-10	100-104	10	7-11	96-102
CCA	10	7-9	96-98	1	7-11	98-104	100	7-10	98-102
CCDCA	20	6-9	97-101	5	6-10	97-103	100	8-11	97-103

CCA = Acido Colico

CCDCA = Acido Chenodesossicolico

RSD = Deviazione standard relativa

Il metodo immunoenzimatico chemiluminescente per il dosaggio degli steroidi è risultato essere specifico, preciso e sensibile.

La sensibilità, espressa come concentrazione minima risultante in una risposta pari a 2 volte la deviazione standard, è 10-20 volte migliore rispetto all'EIA. La specificità del metodo, espresso come % di reazione crociata con altri steroidi strutturalmente simili, è soddisfacente essendo anche nei casi peggiori inferiore al 10%.

L'accuratezza del metodo è stata valutata aggiungendo diverse quantità di steroide (50-1000 pg) al siero ed è risultata per tutti gli steroidi esaminati fra 95 e 105%.

La precisione, calcolata sia "tra saggi" che "nel saggio", è risultata buona presentando una RSD inferiore al 10%.

Tutti i reattivi sono estremamente stabili semplificando i problemi del decadimento radioattivo presentato da traccianti quali ^{125}I , in particolare la stabilità dell'anticorpo immobilizzato è di 6 mesi e quella del tracciante enzimatico indefinita.

La metodica analitica presenta numerosi vantaggi:

- Il metodo è diretto, senza trattamenti ed estrazioni preliminari;
 - L'uso di una fase solida permette di avere un sistema libero da contaminanti ed interferenze;
 - La strumentazione utilizzata è estremamente semplice e di costo limitato, inoltre si elimina l'uso di prodotti radioattivi;
 - I reattivi sono facilmente reperibili e di facile preparazione in un normale laboratorio;
 - L'intervallo di applicazione è molto ampio, accoppiato ad una elevata sensibilità e ad una buona correlazione con i valori ottenuti con i metodi EIA e RIA.
- Anche dal confronto tra livelli salivari e sierici con i metodi RIA e luminescente si ottiene una buona correlazione ed in particolare nel caso dell'Estriolo in gravidanza si è notato un perfetto parallelismo tra livelli plasmatici e salivari.

Bibliografia

- 1) G.E. ABRAHAM: Acta Endocrinol., 74, 183, (1974)
- 2) A. RODA, S. GIROTTI, S. LODI, S. PRETI: Talanta, 31, 895, (1984)

ANALISI DI β -BLOCCANTE E DIURETICO IN ASSOCIAZIONE
MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA DERIVATA.

C.VETUSCHI, G.RAGNO (Dipartimento Farmaco-Chimico. Università di Bari)

P.MAZZEO (Dipartimento di Chimica. Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali. Università dell'Aquila)

A.MAZZEO-FARINA (Laboratorio di Chimica del Farmaco dell'Istituto Superiore di Sanità. Roma)

L'oxprenololo o 1-isopropilammino-3-[2-(2-propenilossi)fenossi] 2-propanolo è un farmaco β -bloccante ampiamente usato, generalmente come cloridrato, nel trattamento dell'ipertensione, dell'angina pectoris e delle aritmie cardiache.

Il Clortalidone o 2-cloro-5-(2,3-diidro-1-idrossi-3-ossido-1H-indol-1-il)benzensolfonammide è un noto farmaco diuretico somministrato per via orale da solo o associato, in formulazione farmaceutica, con il prodotto precedente.

Nel presente lavoro vengono proposti dei metodi di determinazione dei due farmaci in forme farmaceutiche, basati sull'impiego della spettrofotometria di assorbimento nell'ultravioletto.

Lo spettro ordinario della miscela delle due sostanze non permette la determinazione indipendente dei singoli componenti, per la sovrapposizione a 274 nm dei relativi massimi di assorbimento. Tale spettro può essere utilizzato, tuttavia, per la determinazione della composizione di una miscela, realizzando un rapido procedimento di esclusione di uno dei due costituenti.

Il secondo massimo del Clortalidone a 284 nm non è utilizzabile a fini quantitativi, giacché esso appare come una spalla nello spettro ordinario della miscela anche quando i due componenti sono a valori di concentrazione tra loro paragonabili.

La spettrofotometria derivata, invece, utilizzata nell'intorno di detto massimo, ha consentito la messa a punto di un metodo analitico rapido, accurato e preciso per la determinazione contemporanea dei due farmaci.

Vengono riportati tre differenti procedure analitiche che utilizzano in vario modo la tecnica spettrofotometrica:

Metodo A (Impiego dello spettro ordinario e di uno spettro in derivata).

Della soluzione etanolica contenente i due farmaci vengono eseguiti lo spettro di assorbimento di ordine zero e uno spettro in derivata seconda, terza o quarta.

La concentrazione di Oxprenololo è ricavabile dalla misura di opportuni dislivelli negli spettri in derivata. Le relazioni lineari tra dette misure e le corrispondenti concentrazioni di Oxprenololo risultano espresse da altrettante equazioni, ricavate mediante analisi regressionale dei dati risultanti dall'esame di opportune soluzioni campione contenenti i due farmaci.

La concentrazione di Clortalidone si può ricavare dal valore dell'assorbanza nello spettro ordinario della miscela a 274 nm, sottraendo il contributo dovuto all'Oxprenololo presente alla concentrazione determinata.

Tale metodo fornisce risultati accurati e precisi (coefficiente di variazione compreso tra $\pm 0,5$ e $\pm 1,3$ % per un numero minimo di 5 misure). Le determinazioni di Oxprenololo, eseguite utilizzando i

diversi spettri derivati sopra indicati, sono tra loro confrontabili per accuratezza.

Metodo B *(Impiego di un solo spettro in derivata)*

Viene utilizzato lo spettro di assorbimento in derivata quarta della soluzione etanolica dei due farmaci, correlando con equazione opportuna, ricavata mediante analisi regressionale dei dati ottenuti da soluzioni campione, il rapporto tra le concentrazioni delle due sostanze con il rapporto tra due determinati dislivelli nello spettro.

Dal valore del rapporto è possibile, nota la concentrazione di Oxprenololo determinata come descritto nel metodo precedente, risalire alla concentrazione di Clortalidone.

I risultati ottenibili con questo metodo, pur essendo caratterizzati da un grado di precisione analogo a quello dei due altri metodi, non risultano altrettanto soddisfacenti per quanto riguarda l'accuratezza.

Metodo C *(Impiego del solo spettro ordinario)*

E' basato sulla determinazione dell'assorbanza a 274 nm di una soluzione etanolica contenente i due farmaci prima e dopo passaggio su una resina cationica che fissa quantitativamente l'Oxprenololo; quest'ultimo può anche venire totalmente recuperato per eluizione con NaOH o HCl, in etanolo, ed eventualmente rideterminato per lettura diretta.

Gli errori sono compresi tra 0,2 e 1,5 %; il coefficiente di variazione tra $\pm 0,2$ e $\pm 0,5$ % per un numero minimo di 5 misure.

Le metodiche proposte vengono applicate con successo all'analisi di forme farmaceutiche contenenti i due principi attivi.

L'ISOTACOFRESI CAPILLARE:

Un metodo analitico ad alta risoluzione per la separazione di composti farmaceutici.

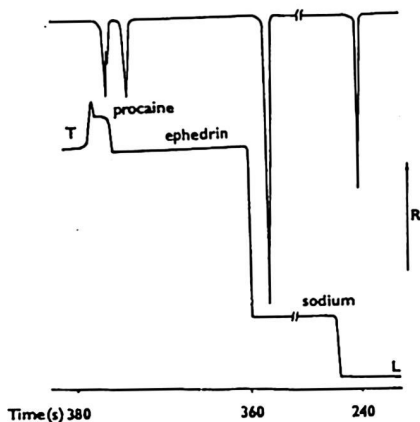
S. FANALI e L. OSSICINI - Istituto di Cromatografia C.N.R. Area della Ricerca di Roma Casella Postale 10 - 00016 Monterotondo Scalo (Roma)

F. FORET and P. BOCEK - Institute of Analytical Chemistry Czechoslovak Academy of Sciences, 611 42 BRNO (Czechoslovakia)

Tra i metodi di separazione che offrono i requisiti di rapidità di analisi ed alta risoluzione sta conquistando interesse una recente tecnica: l'istacofresi. E' una tecnica elettroforetica per la separazione di sostanze ionogene in soluzione (1). La teoria dell'isotacofresi si basa sulla funzione di Kohlrausch che mette in relazione la concentrazione di due ioni, in contatto tra loro e soggetti ad un campo elettrico, con le loro mobilità effettive. La mobilità del "leading", L è sempre maggiore di quella del "terminating", T; quella del campione è intermedia tra L e T. Dopo un certo tempo si raggiunge uno stato di equilibrio e da questo momento gli ioni si muoveranno con la stessa velocità separandosi in zone a concentrazione omogenea con una netta linea di confine. Dall'isotacofrogramma, rappresentato da tanti gradini quante sono le specie chimiche separate, si possono ottenere informazioni qualitative e quantitative (altezza e ampiezza dei gradini rispettivamente) (2). Inoltre è possibile lavorare con solventi organici e determinare ioni in traccia(3).

L'isotacofresi capillare è stata usata per la separazione di diverse classi di composti come proteine, aminoacidi, peptidi, acidi organici, ioni metallici, vitamine, antibiotici (1,2,4,5).

Scopo della presente ricerca è l'utilizzazione dell'isotacofresi capillare per lo studio di sostanze di interesse farmaceutico. E' stata studiata la separazione di cationi inorganici in una soluzione per dialisi contenente Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} (cloruri e acetati) in concentrazione 5 - 0,07 - 0,05 - 0,05 moli/litro rispettivamente e la determinazione di Na^+ , efedrina e procaina in una preparazione farmaceutica "Solutan", per il trattamento della bronchite contenente oltre alle sostanze analizzate anche essenze oleose e saponine. I risultati quantitativi sono stati buoni ed i tempi di analisi ridotti (30 e 6 minuti rispettivamente). Nella presente comunicazione sarà inoltre illustrata la possibilità di utilizzare la tecnica nel: 1) separare ioni inorganici e organici 2) analizzare matrici complesse senza laboriosi pre-trattamenti.



Analisi di un campione di "Solutan" diluito 180 volte
 6 μ l; LE: 2,8 mM ammonio acetato + acido acetico pH=4,9
 TE: 5 mM acido acetico; I = 25 μ A

BIBLIOGRAFIA

- 1) P. Bocek, Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg - New York, 1981, 131
- 2) F.M. Everaerts, J.L. Beckers and Th.P.E.M. Verheggen, Isotachopheresis, Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York, 1976
- 3) H. Yoshida and Y. Hiram, J. Chromatogr., 298, 243 (1984)
- 4) V. Dolnik, P. Bocek, L. Siskova and J. Korbl J. Chromatogr., 246, 340 (1982)
- 5) R. Roben and K. Rubach, in C.J. Holloway (Editor), Analytical and Preparative Isotachopheresis, De Gruyter, Berlin - New York, 1984, p. 109

CARATTERIZZAZIONE DI STUPEFACENTI DI ORIGINE VEGETALE ATTRAVERSO I LORO
CONTENUTI DI ELEMENTI DETERMINATI MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO
ATOMICO CON CAMPIONAMENTO DI SOSPENSIONI CARBONIOSE

FRANCESCO FAGIOLI, CLINIO LOCATELLI, LUCA SCANAVINI

Laboratorio di Chimica Analitica, Dipartimento di Chimica
Università di Ferrara, Via L. Borsari 46
44100 FERRARA (Italy)

SILVIO LANDI

Laboratorio di Chimica Agraria, Dipartimento di Chimica
Università di Ferrara, Via L. Borsari 46
44100 FERRARA (Italy)

GIOVANNA BERTI DONINI

Istituto di Medicina Legale e delle Assicurazioni
Università di Ferrara, Via Fossato di Mortara 64/b
44100 FERRARA (Italy)

Lo scopo di questa ricerca è da un lato una ulteriore conferma della validità del metodo della sospensione carboniosa per quanto riguarda il trattamento di matrici organiche solide complesse di origine vegetale in relazione alla determinazione analitica degli elementi, e dall'altro è un tentativo di caratterizzare stupefacenti di origine vegetale attraverso i loro contenuti in elementi sia a livello di elementi maggiori, minori, tracce ed ultratracce. Per quanto attiene il primo aspetto del problema, già in alcuni lavori precedenti è stata dimostrata la validità del metodo della sospensione carboniosa per la preparazione di campioni solidi organici relativamente alla determinazione analitica di Ca, Mg, K, Mn, Zn, Cu, Fe, Pb, Cd sia con atomizzazione in fiamma (1,2) che in fornetto di grafite (3), in relazione soprattutto alla diversa composizione organica della matrice, che, come è noto, rende il problema della preparazione del campione particolarmente vario e complesso (4). L'altro aspetto della problematica riguarda il tentativo di stabilire, attraverso la determinazione analitica di un certo numero di elementi

caratteristici di interesse, l'eventuale identità di partite di stupefacenti in circolazione tra gli spacciatori ed in uso ai tossicodipendenti. Questo è un aspetto particolare di una problematica più generale che riguarda l'identificazione del luogo di provenienza del materiale in circolazione nel mercato clandestino, già affrontata mediante la tecnica di attivazione neutronica (5).

Sono state prese in considerazione 10 partite di resina di Cannabis Sativa var. Indica, in sequestro giudiziale, sulle quali è stata studiata la determinazione di Ca, Mg, K, Mn, Fe, Zn, Cu in relazione soprattutto all'effetto matrice. Vengono riportati i risultati analitici correlati dai parametri caratteristici quali precisione, accuratezza e limiti di rivelabilità.

Vengono altresì riportati dati statistici inerenti il contenuto degli elementi studiati, in relazione alle partite prese in considerazione.

Bibliografia

- 1) F. FAGIOLI, S. LANDI, C. LOCATELLI, C. BIGHI, *Analyt. Lett.* **16**(A4), 275 (1983).
- 2) F. FAGIOLI, S. LANDI, *Analyt. Lett.* **16**(A17&18), 1435 (1983).
- 3) F. FAGIOLI, S. LANDI, C. LOCATELLI, C. BIGHI, inviato per la stampa (*Atomic Spectroscopy*).
- 4) T.T. GORSUCH, "Destruction of Organic Matter", Pergamon Press, Inc., New York, **39** (1970).
- 5) A. BRANDONE, E. MAROZZI, M. MONTAGNA, *Riv. Merceol.* **23**(III), 307 (1984).

CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE AD ALTA EFFICIENZA (HPTLC) DI PROSTAGLANDINE E LEUCOTRIENI

Paolo BRUNO, Maurizio CASELLI, Angela TRAINI

Dipartimento di Chimica, Università di Bari, Via G. Amendola, 173
70126 BARI.

Le prostaglandine, i trombossani e i leucotrieni sono acidi grassi idrossilati insaturi, tutti derivati dell'acido arachidonico. Questi composti, presenti in tutti i fluidi biologici e in tutti gli organi e tessuti del corpo umano, costituiscono una importante classe di prodotti naturali (eicosanoidi), dei quali è riconosciuta la notevole influenza su quasi tutti i processi fisiopatologici e in particolare sul controllo della pressione sanguigna e l'ipertensione, sulla mediazione del dolore e dell'infiammazione, sul controllo cardiovascolare associato alla aggregazione piastrinica, sui processi riproduttivi, sulla secrezione gastrica e nei processi di differenziazione cellulare (1).

Lo studio di questa capitale attività biologica degli eicosanoidi è di grande interesse nel campo bio-medico, tuttavia non poche sono le difficoltà che si incontrano nell'isolare e dosare questi composti nelle matrici biologiche dove i livelli di concentrazione sono molto bassi.

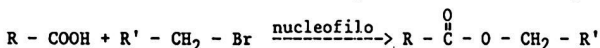
Vari metodi di estrazione e dosaggio sono riportati in letteratura ma la maggior parte di questi sono complicati, poco accurati e richiedono tempi lunghi di analisi con apparecchiature spesso molto costose(2-6).

In una recente nota (7) abbiamo riportato un metodo veloce, semplice, sensibile e accurato che utilizza la tecnica della cromatografia ad alta efficienza su strato sottile (HPTLC) con rivelazione densitometrica in "situ" per la separazione e determinazione quantitativa di prostaglandine di uno stesso gruppo PGE₁ e PGE₂ in presenza di prostaglandine di altri gruppi PGA₁ e PGA₂.

Il metodo di visualizzazione degli spots, che sfrutta la fluorescenza indotta delle prostaglandine (8) ci ha permesso di rilevare e dosare le prostaglandine PGF_{2α} e PGE₂ in campioni di siero di soggetti che presentavano una reazione asmatica ritardata, dopo esposizione a persolfati alcalini. Il limite di rilevabilità della metodica, 1 ng/ml, sebbene 10 volte più sensibile rispetto al limite di rilevabilità di altri metodi di visualizzazione degli spots, è ancora relativamente alto se si tiene presente che nella maggior parte delle situazioni biologiche gli eicosanoidi sono prodotti nel range di concentrazione che va dai picogrammi ad alcuni nanogrammi.

Poichè il limite di rilevabilità e il range di linearità aumentano di vari ordini di grandezza quando si effettuano misure di fluorescenza di composti resi fluorescenti mediante reazione di derivatizzazione, nel nostro laboratorio è in fase di studio la preparazione di derivati fluorescenti degli eicosanoidi con tentativi di separazione e dosaggio in "situ" mediante misure di fluorescenza degli stessi.

Gli eicosanoidi presentano nella molecola vari gruppi funzionali che potrebbero subire reazioni di derivatizzazione; noi abbiamo focalizzato l'attenzione sul gruppo carbossilico, comune a tutti, per la preparazione di esteri derivati fluorescenti, secondo la reazione generale:



I primi risultati sembrano incoraggianti in quanto la reazione di esterificazione con il 4-Bromo-methyl-7-methoxycumarina appare semplice, veloce e può essere usata per scopi quantitativi.

Bibliografia

- 1) "Simposio sulle prostaglandine", vol.14(4), Ed. Piccin, Padova (1983)
- 2) J.F. Holland, C.C. Sweeley, R.E. Trush, R.E. Teets, M.A. Bieber, Anal. Chem. 45, 308 (1973)
- 3) H. Muller, R. Mongovious, H.W. Seyberth, J. Chromatogr. 226, 450 (1981)
- 4) L. Baczynskij, D.J. Duchamp, J.F. Zierserl, U. Axen, Anal. Chem. 45, 479 (1973)
- 5) D.E. Van Order, S.R. Dilley, Prostaglandins 5, 137 (1974)
- 6) K.D. Luitjens, W. Funke, P. Rawer, J. HRC & CC 4, 137 (1981)
- 7) P. Bruno, M. Caselli, C. Garappa, A. Traini, J. HRC & CC 7, 595 (1984)
- 8) C.L. Gantt, L.R. Kizlaitis, D.R. Thomas, G. Greslin, Anal. Chem. 40, 2190 (1968)

DETERMINAZIONE DEL PROGESTERONE NEL SIERO MEDIANTE HPLC
DOPO PURIFICAZIONE SU MATRICE SOLIDA

R. Curini,[▲] G.D'Ascenzo,^{▲▲} A. Laganà,[▲] A. Marino,[▲] A.M. Tarola[▲]

▲▲Dipartimento di Scienze Chimiche Università di Camerino

▲Dipartimento di Chimica Università di Roma

I dosaggi analitici del progesterone nel sangue o nel siero sono generalmente usati in campo clinico per studi sul ciclo ovarico. Negli ultimi anni si sono resi disponibili diversi Kits per la determinazione radioimmunologica o per analisi competitive proteiche del progesterone.

L'utilizzazione di materiale radioattivo, l'alto costo delle attrezzature e soprattutto il fatto che molto frequentemente i dati analitici risultano sovrastimati rende tale metodo, anche se largamente utilizzato a livello ospedaliero, di critica utilizzazione.

La cromatografia liquida (HPLC) con rivelatore nell'ultravioletto dell'ultima generazione, offre la possibilità che tale dosaggio venga effettuato con una strumentazione ormai ampiamente utilizzata in molti laboratori clinici.

Dato che il progesterone è presente nel siero a livello di pochi nanogrammi per millilitro, l'utilizzo dell'HPLC con detector UV è legato alla possibilità di dosare un campione sottoposto ad opportuna purificazione.

Per il clean-up di fluidi biologici un notevole progresso è stato realizzato con l'introduzione della "solid phase extraction", tecnica basata sull'estrazione di soluti per mezzo di solidi adsorbenti di varia natura.

In tale maniera è possibile ottenere un arricchimento dell'analita in esame e l'eliminazione della maggior parte delle interferenze presenti nei fluidi biologici, considerando le bassissime concentrazioni da determinare.

In questo lavoro si è quindi valutata una tecnica di purificazione basata su di un materiale adsorbente (CarbopakB) già utilizzato nel nostro laboratorio per l'isolamento di sostanze esogene ed endogene da matrici biologiche.

Lo schema di purificazione è il seguente: 1 ml di siero viene diluito con 9 ml di una miscela H_2O/CH_3OH (4/6).

Questa diluizione è sufficiente per rompere il legame

progesterone-proteine. La miscela così risultante viene purificata attraverso una colonna impaccata con 250 mg di Carbopak B. Successivamente la colonna di purificazione viene eluita con 10 ml di H_2O , 15 ml di CH_3CN e 1 ml di una miscela $CH_3CN/CHCl_3$ (7/3).

Il progesterone viene quindi eluito dalla colonna con 4.5 ml di una miscela $CH_3OH/CHCl_3$ (1/9). La fase mobile di raccolta viene concentrata a secco a $50^\circ C$ sotto flusso di azoto. Ripresa con 50 μl di CH_3OH e una aliquota di 25 μl viene iniettata nel cromatografo il cui rivelatore è posizionato ad una lunghezza d'onda pari a 242 nm. La colonna cromatografica utilizzata per la separazione è una C_{18} 5 μ 25-0.46 cm della SUPELCO.

I recuperi analitici nell'intervallo di concentrazione d'interesse clinico sono maggiori del 95% con una buona precisione "within-day" e "day-to-day" (coefficiente di variazione nell'intervallo 9.6-3.8% e 3.0-4.3%). Il limite di rivelabilità dell'intera procedura analitica è 0.5 ng/ml. Circa 60 sostanze fra steroidi e farmaci sono stati valutati quali potenziali interferenti.

Infine il metodo in oggetto è stato paragonato mediante analisi per regressione lineare con un comune metodo radioimmunologico.

CONFRONTO DI DUE NUOVI METODI (TG ED NMR) PER LA DETERMINAZIONE DELLA PERCENTUALE DI ACQUA CONTENUTA IN SUBSTRATI VEGETALI SOLIDI (SEMI).

L. Campanella*, G. De Angelis*, M. Delfini**, M. Tomassetti*.

* (Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza")

** (Istituto di Chimica e Tecnologia Radioelementi CNR - Padova)

Il fenomeno della germinazione dei semi richiede un elevato livello di idratazione, perchè i processi metabolici collegati possano aver luogo; è perciò molto importante conoscere il livello di idratazione di semi precedentemente seccati. Un elevato numero di semi di comuni specie vegetali, di interesse alimentare, è ormai in commercio in diverse confezioni (bustine, sacchetti, etc.). Il controllo della percentuale di acqua, contenuta in questi semi, è quindi un problema di importanza merceologica, oltre che analitica. Naturalmente questo controllo può essere fatto, in maniera piuttosto grossolana, calcolando la perdita in peso, di notevoli quantità di queste sostanze, riscaldate a determinate temperature. Questo metodo ha tuttavia lo svantaggio di richiedere una quantità di campione non indifferente (anche in considerazione dell'esigua quantità di semi contenuta nelle confezioni commerciali), inoltre è sempre necessaria la preventiva conoscenza della temperatura di riscaldamento da adottare per le diverse specie vegetali. Anche l'applicazione del classico metodo di Karl-Fischer non è agevole, poichè il completo rilascio dell'acqua, contenuta nei semi, può essere difficoltoso e richiedere tempi troppo lunghi. Tenendo conto di precedenti ricerche (1,2), in cui la percentuale di acqua contenuta in diverse matrici commerciali allo stato solido (specialità farmaceutiche, ecc.), è stata da noi determinata con molta accuratezza e precisione, usando la termoanalisi, abbiamo pensato che anche questo problema potesse essere

risolto in maniera rapida ed agevole sottoponendo a termogravimetria piccoli campioni (≈ 10 mg) di semi secchi, contenuti in diverse confezioni commerciali. Sono state perciò effettuate una serie di termogravimetrie in aria dinamica (100 ml min^{-1}), (velocità di riscaldamento = $10^\circ\text{C min}^{-1}$), dei semi di alcune delle specie vegetali più coltivate e commercializzate (semi di lattuga, basilico, prezzemolo, pomodoro, carota, cavolo cappuccio). L'analisi delle curve termogravimetriche TG e DTG, tra 20 e $(160-180)^\circ\text{C}$, elaborata con il software in dotazione del sistema Mettler TC10 - TA Processor, ha fornito una serie di dati, relativi alla perdita di umidità di questi campioni, con buona ripetibilità (SD% non superiore al 2,5%).

A questo punto è sorta la necessità di confrontare questi dati con quelli derivabili da altre metodiche analitiche; poichè negli ultimi anni sono stati pubblicati una serie di lavori (3), nei quali è mostrato come, per mezzo dei tempi di rilassamento NMR T_1 (spin-reticolo) e T_2 (spin-spin), è possibile ottenere informazioni circa la quantità e lo stato fisico dell'acqua contenuta in campioni biologici intatti (4), o in altri substrati solidi di interesse merceologico (farine, salse, ecc.), si è pensato di applicare questo metodo di analisi agli stessi campioni vegetali (semi) già analizzati termogravimetricamente. I dati ottenuti fino a questo momento con i due metodi, pur non potendo essere ancora considerati definitivi, mostrano già un accordo accettabile ($2 \leq \Delta\% \leq 15$) e potranno essere migliorati con l'affinamento dei metodi.

In definitiva questa ricerca ha evidenziato la possibilità di effettuare il controllo dell'acqua nei substrati vegetali in esame con due metodi strumentali estremamente diversi, ma con risultati in discreto accordo. I vantaggi dell'NMR sembrano soprattutto legati alla possibilità di ottenere anche informazioni qualitative sul tipo di acqua legata. Gli svantaggi sono connessi essenzialmente al costo dell'apparecchiatura e al non rapido tempo di analisi. I vantaggi della termogravimetria, oltre al costo relativamente non elevato dell'apparecchiatura ed alla rapidità e facilità

dell'analisi, possono essere anche individuati in ulteriori informazioni, riguardanti il campione, che la prosecuzione della scansione termica, oltre i limiti di temperatura citati, può fornire: ad esempio, registrando i termogrammi fino a temperature dell'ordine di (600-700)°C, è stato già possibile ottenere dati molto accurati circa la quantità di ceneri dei campioni vegetali esaminati, dato, anche questo, molto richiesto, sia per scopi merceologici che per fini analitici, in varie ricerche di carattere botanico.

Bibliografia

- 1) M. Tomassetti, L. Campanella, G. D'Ascenzo, *Thermochim. Acta*, 78, 235 (1984).
- 2) M. Tomassetti, L. Campanella, P. Cignini, G. D'Ascenzo, *Thermochim. Acta*, 84, 295 (1985).
- 3) E. Brosio, E. Chiacchierini, F. Conti, C. Lintas, S. Sykora, *Riv. Soc. It. Sci. Alim.* 7, 309 (1978).
- 4) A. Di Nola, E. Brosio, F. Manes, M. Delfini, *Biophys. Chem.* (in press).

Composti di coordinazione di interesse biologico.
Proprietà termiche di alcuni composti ottenuti per reazione tra ioni di metalli bivalenti e imidazolo o suoi derivati.

R. Curini^{*}, G. D'Ascenzo^{*}, G. De Angelis^{*}, A. Laganà^{*}, A. Marino^{*} e A. Tarola^{*}

Dipartimento di Scienze Chimiche-Università di Camerino^{*}
Dipartimento di Chimica-Università La Sapienza- Roma *

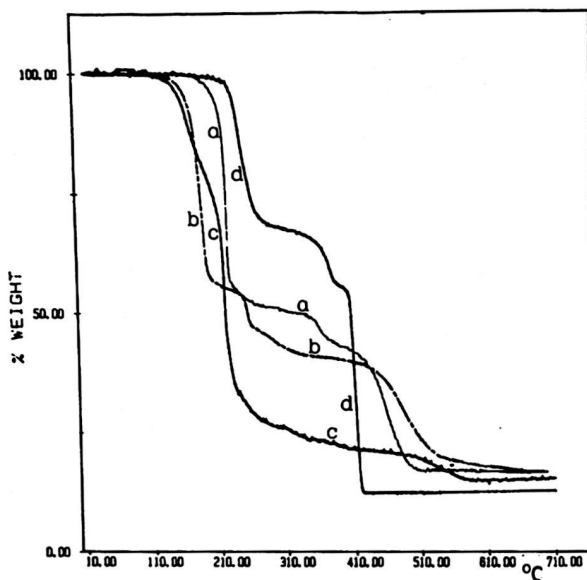
L'imidazolo, specialmente come frazione molecolare dell'istidina, ed il benzimidazolo, particolarmente come 5,6-dimetilderivato, si comportano come legandi verso ioni di metalli di transizione in una serie di molecole di notevole importanza biologica, ivi incluso il ferro-eme, la vitamina B₁₂ ed i suoi derivati, nonché diverse metalloproteine come emoglobina, mioglobina, citocromo C ecc.

L'anello imidazolico compare anche nell'istamina di cui sono ben note le implicazioni nelle patologie allergiche. Pertanto per delucidare il ruolo degli ioni metallici in questi sistemi è importante conoscere approfonditamente le proprietà di coordinazione dell'imidazolo e dei suoi derivati.

Tenendo poi conto che le allergie comportano anche fenomeni di formazione di complessi fissili, e quindi di complessi spesso allo stato solido, si è ritenuto opportuno, come primo stadio, indagare sulle proprietà dei composti di coordinazione allo stato solido ottenuti per reazione tra ioni metallici bivalenti e imidazolo o derivati imidazolici, studio che sarà poi esteso alle molecole con carattere antiistaminico, notoriamente usate nelle terapie anti-allergiche. Scopo del presente studio è quello di indagare sulle proprietà termiche di composti di coordinazione del tipo Me(L)₂(NO₃)₂ ove Me = Co(II), Ni(II), Cu(II); L = imidazolo, N-metilimidazolo, 2-metilimidazolo, 4-metilimidazolo, benzimidazolo, istamina e pirazolo.

I composti di coordinazione sono stati preparati per reazione in mezzo alcolico tra metallo nitrato e legando. Sono state ottenute e comparate le curve termogravimetriche relative a serie omogenee di composti aventi come variabili di volta in volta lo ione metallico o il legando.

Prima interessante considerazione è quella relativa al $\text{Cu}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ che contrariamente a quanto riportato in letteratura ove viene formulato come $\text{Cu}(\text{Im})_4(\text{NO}_3)_2$, 2Im presenta un andamento caratteristico del $\text{Cu}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ simile peraltro a quelli del $\text{Co}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ e del $\text{Ni}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ che come tali vengono formulati in letteratura. Tale comportamento è confortato dal fatto che nel caso del $\text{Cu}(\text{II})$, così come in quello del $\text{Co}(\text{II})$ e del $\text{Ni}(\text{II})$ gli spettri IR mostrano delle bande di media intensità a 712 e a 826 cm^{-1} e una banda molto intensa a 1380 cm^{-1} tipiche delle frequenze ν_4 , ν_2 e ν_3 del nitrato, il che è indice che l'anione non è coordinato nel complesso. Ancora, la scomparsa della vibrazione $\delta(\text{NH})$ a 1449 e la sua comparsa a $1412-1420 \text{ cm}^{-1}$ e lo shift della vibrazione di stretching dell' N-H da 3480 a circa 3300 indicano che tutti gli imidazoli presenti appaiono nella sfera di coordinazione. Analizzando le curve termogravimetriche relative a serie omogenee si rileva ad esempio che per quanto concerne la serie $\text{Me}(\text{Im})_6(\text{NO}_3)_2$ si ha una scala di stabilità termica $\text{Ni}(\text{II}) \approx \text{Co}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$; per quanto concerne la serie $\text{Cu}(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2$, Fig.1, si ha una scala di stabilità termica benzimidazolo > imidazolo > pirazolo > N-metilimidazolo. Tutte le scale di stabilità termica relative alle diverse serie analizzate sono state correlate con le caratteristiche spettroscopiche (IR e riflettanza) dei singoli complessi e discusse in funzione dei parametri variabili della serie dei legandi: basicità del legando, potere accettore elettronico π , potere accettore elettronico σ , ingombro sterico nonché delle caratteristiche dello ione centrale.



Curve termogravimetriche di composti di coordinazione
aventi rapporto M/L = 1:4

- a) Cu(II)-imidazolo
- b) Cu(II)-pirazolo
- c) Cu(II)-N-metilimidazolo
- d) Cu(II)-benzimidazolo

Velocità di riscaldamento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Atmosfera aria (100
ml min^{-1})

CONFRONTO TRA LE FASI STAZIONARIE C₁₈ E CN
PER LA PREDIZIONE DEI COEFFICIENTI DI PARTIZIONE OTTANOLO-ACQUA
MEDIANTE HPLC IN FASE INVERSA.

M.C.Pietrogrande, G.Blo, C.Bighi.

Istituto di Chimica - Cattedra di Chimica Analitica
Universita' di Ferrara.

Uno dei metodi piu' comuni per predire i coefficienti di partizione tra n-ottanolo ed acqua (log P) e' quello di utilizzare misure di ritenzione in sistemi LC in fase inversa. La fase stazionaria di colonne per HPLC finora piu' ampiamente utilizzata per questo scopo e' stata la apolare Octadecilsilice (C₁₈); in questo lavoro se ne confronta il comportamento con quello della fase polare Cianopropilsilice (CN). La scelta di queste due fasi stazionarie e' dovuta al fatto che esse rappresentano gli estremi di polarita' e di forza di ritenzione fra tutte le fasi inverse commercialmente disponibili (1).

Questo studio e' stato realizzato su una serie di benzodiazepine, farmaci ad azione ansiolitica ed ipnotico-sedativa. Per ogni composto su ognuna delle due colonne si sono determinati piu' valori di log k' a diverse composizioni (φ) della fase mobile: metanolo e tampone fosfato a pH 7.4. Utilizzando la linearita' della relazione tra $\log k'$ e φ e' possibile estrapolare il valore log k'_w corrispondente all'eluizione con il solo tampone e pertanto direttamente correlato con il coefficiente di partizione tra tampone e fase stazionaria.

Si e' evidenziato che per ogni composto i valori di ritenzione sulla fase CN sono circa 1/2 di quelli misurati sulla fase C₁₈: questa relazione e' in accordo con il diminuire della ritenzione in fase inversa all'aumentare della polarita' della fase stazionaria (1).

I valori di log k'_w, estrapolati sia da misure su C₁₈ che su CN, mostrano una buona correlazione con i valori log P nel sistema n-ottanolo-acqua (2):

$$\log k'_w \text{ CN} = 0.971 (\pm 0.0768) + 0.346 (\pm 0.0300) \log P \quad (i)$$

n=14 r=0.958 s=0.097 F=133.12

$$\log k'_w \text{ C}_{18} = 1.558 (\pm 0.1361) + 0.804 (\pm 0.0532) \log P \quad (ii)$$

n=14 r=0.975 s=0.172 F=228.49

La validita' di queste correlazioni extratermodinamiche indica che in questo caso le fasi apolari dei tre sistemi di partizione considerati (CN, C₁₈, n-ottanolo) sono da considerarsi simili: nella partizione con acqua sono presenti infatti lo stesso tipo di interazioni.

A conferma del comportamento di ritenzione simile dei soluti studiati sulle diverse fasi stazionarie, e' verificata la buona correlazione:

$$\log k'_w \text{ CN} = 0.143 (\pm 0.1611) + 0.481 (\pm 0.0490) \log k'_w \text{ C}_{18}$$

n=12 r=0.952 s=0.0764 F=96.46

Il coefficiente dell'equazione (i) minore di quello dell'equazione (ii) dimostra che il sistema di partizione CN-acqua e' meno sensibile alle variazioni di lipofilia del soluto rispetto al sistema C₁₈-acqua; tale comportamento e' prevedibile dato che diminuendo il carattere lipofilo della fase non acquosa diminuisce l'energia richiesta per il trasferimento di un soluto apolare tra le due fasi (3).

E' interessante notare che solo per i valori di ritenzione sulla fase CN la relazione tra $\log k'_w$ e $\log P$ migliora in modo statisticamente significativo se si considerano separatamente i composti che contengono un gruppo OH e quelli che non lo contengono. La ritenzione su questa fase si dimostra determinata pertanto oltre che da interazioni solvofobiche anche da interazioni specifiche soluto-fase stazionaria particolarmente forti con il gruppo OH.

Sono state verificate anche le relazioni lineari tra $\log P$ ed altri dati ricavati dalle misure in HPLC: sia la correlazione con la pendenza della retta $\log k'_w - \varphi$, sia quella piu' pratica con il valore di $\log k'$ ad una determinata composizione della fase mobile sono risultate ugualmente valide per le due colonne. Entrambe queste relazioni, come gia' verificato in letteratura (4), sono significativamente peggiori di quelle con $\log k'_w$.

- 1) P.E.Antle, A.P.Goldberg and L.R.Snyder, J.Chromatogr., 321 (1985) 1.
- 2) G.L.Biagi, A.M.Barbaro, M.C.Guerra, M.Babbini, M.Gaiardi, M.Bartoletti and P.A.Borea, J.Med.Chem., 23 (1980) 183.
- 3) A.Leo, C.Hansch and D.Elkins, Chem.Rev., 71 (1971) 525.
- 4) J.L.Thus and J.C.Kraak, J.Chromatogr., 320 (1985) 271.

ANALISI GAS CROMATOGRAFICA DI ALOGENODERIVATI ALIFATICI :
SENSIBILITA' E LINEARITA' DEL RIVELATORE A CATTURA DI ELET-
TRONI IN FUNZIONE DELLA STRUTTURA.

GIANRICO CASTELLO e TOMASO C. GERBINO

Istituto di Chimica Industriale, Università di Genova,
Corso Europa 30, 16132 Genova - Italy.

L'analisi di tracce di alogenoderivati alifatici derivanti da contaminazione delle acque o dalle operazioni di disinfezione mediante cloro, ipoclorito o biossido o biossido di cloro riveste notevole importanza data la supposta azione mutagena o cancerogena di tali composti. Le ricerche svolte finora si sono prevalentemente orientate sulle tecniche di campionamento ed analisi dei cosiddetti trialometani (THM : CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3), e di alcuni dei solventi clorurati più usati industrialmente (trielina, perclo-roetilene, metilcloroformio, etc.).

La determinazione quantitativa di questi composti viene normalmente effettuata usando la tecnica dello standard esterno, in quanto non sono finora ben stabiliti i rapporti tra struttura della molecola e risposta del rivelatore a cattura di elettroni (ECD). A causa della notevole differenza di sensibilità dell'ECD ai vari composti clorurati, le possibili sovrapposizioni ed interferenze dei picchi e le eventuali errate identificazioni possono portare a gravi errori analitici. L'uso crescente di altri composti clorurati, che possono divenire anch'essi contaminanti ambientali, nonché la possibilità di reazioni di scambio tra cloro ed altri alogeni, aumenta il rischio di interferenza e rende perciò necessaria la messa a punto di metodi analitici più precisi di colonne più selettive.

E' stata condotta una ricerca sistematica per determinare le condizioni gas cromatografiche di separazione di alogenoderivati alifatici e contenenti uno o più atomi di alogeni diversi (Cl, Br, I), mediante analisi su fasi stazionarie a diversa polarità, pure o miscelate. Inoltre, è sta-

ta determinata la sensibilità e la linearità di risposta dell' ECD (Ni 63 asimmetrico con alimentazione ad impulsi gas vettore azoto) sia per stabilire quale correlazione esista tra il tipo ed il numero di atomi di alogeno e la efficienza di cattura, sia per misurare, per ogni composto, l'intervallo in cui la linearità del rivelatore consente l'uso di tecniche quantitative basate sulla normalizzazione e sulla determinazione preliminare di fattori di correzione.

In generale, la linearità del tipo di rivelatore usato é soddisfacente, estendendosi su diversi ordini di grandezza della concentrazione (10^3 - 10^5) ed é poco dipendente dalla variazione dei parametri analitici. Il riconoscimento dei picchi in base ai valori di ritenzione e l'uso di fattori di correzione precalcolati (particolarmente vantaggiosi nel caso di elaborazione automatica dei dati) risulta quindi possibile nell' intervallo di concentrazioni idonee alla valutazione di eventuali fenomeni di inquinamento.

Bibliografia essenziale

- J.J.Rook, J.Amer. Water Works Assoc., 68, 168 (1976).
- G.Castello, T.C.Gerbino, S.Kanitz, J.Chromatogr., 247, 263 (1982).
- D.A.Miller, E.P.Grimsrud, Analyt. Chem., 51, 851 (1979).
- E.D.Pellizzari, J.Chromatogr., 98, 323 (1974).
- G.Castello, G.D'Amato, J.Chromatogr., 54, 157 (1971).

IMPIEGO DI COPOLIMERI DELLO STIRENE IN COLONNE PER HPLC.

A.Betti, G.Blo, S.Coppi, C.Bighi

Istituto di Chimica - Cattedra di Chimica Analitica
Università di Ferrara

E' ormai noto come le fasi stazionarie in fase inversa siano altamente efficienti e versatili per una notevole varietà di separazioni. I problemi che insorgono nell'uso delle classiche "silica-bonded" sono altrettanto ben noti: la stabilità della fase stazionaria, a valori di pH alti e bassi, é notevolmente compromessa a causa della idrolisi del legame silossanico ($\text{pH} < 2$) e della possibile dissoluzione della silice ($\text{pH} > 7$); la presenza di gruppi silanolici residui compromette inoltre la separazione di composti polari per i quali i picchi di eluizione possono risultare fortemente codati.

La ricerca di materiali di impaccamento alternativi ha condotto allo studio di polimeri organici, in particolare polimeri dello stirene-divinilbenzene a diverso grado di cross-linking (1,2,3).

Nel presente lavoro si è preso in esame come fase stazionaria per la cromatografia liquida ad alta pressione, il Chromosorb 101, un polimero del tipo sopra menzionato che è stato oggetto di studio da parte nostra in fase gassosa (4,5,6,7). Presenta un'area superficiale di circa $50 \text{ m}^2/\text{g}$, una struttura porosa sufficientemente rigida e una buona capacità adsorbente nei confronti dei composti organici (8).

Le particelle di dimensioni opportune sono state ottenute per macinazione in un mulino a palle e successiva sedimentazione. Durante le operazioni di sedimentazione le dimensioni delle particelle sono state controllate al microscopio e, mediante l'impiego del Coulter Counter, è stata ottenuta la distribuzione percentile delle particelle per la frazione finale di polimero utilizzata per im-

paccare una colonna in acciaio (150 x 4.1 mm), con il metodo "slurry", sotto pressione. La colonna impaccata è stata condizionata alternando flussi di metanolo ed acetone fino a valori di pressione costanti.

Lo studio della "performance" della colonna è stato condotto determinando alcuni parametri cromatografici quali l'altezza equivalente del picco teorico, la permeabilità e la simmetria dei picchi.

Sono stati inoltre misurati i fattori di capacità di diversi composti organici.

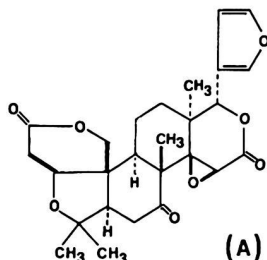
- 1) D.P. LEE, J.H. KINDSVATER, *Anal. Chem.*, 52, 2425, (1980).
- 2) R.G. BAUM, R. SAETRE, F.F. CANTWELL, *Anal. Chem.*, 52, 15, (1980)
- 3) M. UCHIDA, T. TANIMURA, *J. Chromatog.*, 138, 17, (1977).
- 4) S. COPPI, A. BETTI, G. BLO, C. BIGHI, *J. Chromatog.*, 267, 91, (1983).
- 5) A. BETTI, S. COPPI, G. BLO, C. BIGHI, *Annali di Chimica (Roma)*, 74, 345, (1984).
- 6) S. COPPI, A. BETTI, *J. Chromatog.*, in stampa.
- 7) A. BETTI, S. COPPI, C. BIGHI, *The A.J.P. Martin Honorary Symposium*, Urbino, 27-31 Maggio 1985.
- 8) "Chromosorb Century Series Porous Polymer Supports", Johns-Manville, Denver, Co, U.S.A.

ESTRAZIONE E PURIFICAZIONE DELLA LIMONINA PER HPLC PREPARATIVO E SUA DETERMINAZIONE NEI SUCCHI DI ARANCE.

Ennio BOUSQUET, N. Alfredo SANTAGATI e Giuseppe ROMEO

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di Catania - V.le A. Doria, 6 - Catania.

La limonina è un dilattono triterpenoide (A) presente nei semi, nell'albedo e nelle pellicole di varie specie



di citrus sotto forma di un precursore δ -monolattone di sapore non amaro, l'acido limonoico. Quest'ultimo, dopo la spremitura, ciclizza per azione enzimatica o acida dando luogo alla formazione della struttura dilattonica della limonina.¹⁻⁴

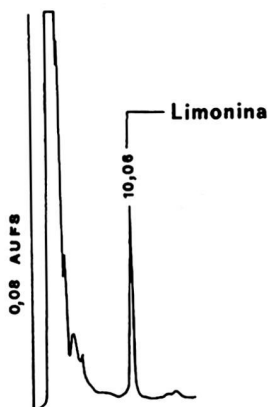
Nell'ambito di tale problematica, ci è sembrato interessante indagare sul contenuto di limonina nei succhi di arance e valutarne le variazioni di concentrazione in relazione al tempo intercorso dalla spremitura.

Lo standard di limonina è stato ottenuto per estrazione dai semi di pompelmo e per successiva purificazione dell'estratto in HPLC preparativo. I dati analitici confermano l'elevato grado di purezza della limonina ottenuta.

La determinazione della limonina è stata effettuata utilizzando un cromatografo liquido Kontron LCS 620, collegato a un detector UVIKON 722 LC a lunghezza d'onda variabile, fissata a 207 nm, e un Computer ANACOMP 220.

L'ottimizzazione della separazione cromatografica è stata realizzata utilizzando la fase ternaria isopropanolo-ep-tano-metanolo (12/11/2 %v) con un flusso di 1,2 ml/min e come colonna una Hypersil CN.

Il limite di rivelabilità è di 40 ppb. Viene riporta-to in figura un tipico cromatogramma di separazione di limonina in succo di arance.



BIBLIOGRAFIA

- 1) O.H.EMERSON: Food Technol., 3, 248 (1949).
- 2) A.K.BALLS: Food Technol., 3, 96 (1949).
- 3) V.P.MAIER, G.O.BEVERLY: J.Food Sci., 33, 488 (1968).
- 4) V.P.MAIER, S.HASEGAWA e E.HERA: Phytochemistry, 8, 405 (1969).

ESTRAZIONE E DETERMINAZIONE PER VIA GAS-CROMATOGRAFICA DI FORMALDEIDE RESIDUA IN PRESIDI MEDICO-CHIRURGICI.

A. PROFUMO, M. PESAVENTO, C. RIOLO BERTOGLIO.

Dipartimento di Chimica Generale. Università degli Studi di Pavia.
via Taramelli 12. Pavia.

La formaldeide viene utilizzata in autoclavi funzionanti a bassa temperatura e pressione per la sterilizzazione dei materiali usati nel settore clinico ospedaliero per scopi diagnostici e terapeutici. Sono note le attività irritanti ed allergogene di tale sostanza e la pericolosità per l' uomo è soprattutto inerente alla via respiratoria. Di conseguenza il Ministero della Sanità ha suggerito, con una sua circolare, di ridurre l' esposizione alla formaldeide laddove tale sostituzione sia tecnologicamente possibile e la sua eliminazione laddove tale operazione sia possibile. Poichè d' altra parte la sterilizzazione dei presidi medico-chirurgici è una pratica assolutamente necessaria, è chiara l' importanza della valutazione del contenuto residuo di formaldeide nel materiale sterilizzato o, meglio ancora, della quantità di formaldeide che può essere ceduta nell' utilizzo di tali materiali. Per tale valutazione si sono messe a punto le condizioni ottimali per l' estrazione della formaldeide residua; infatti, poichè i materiali presi in considerazione in questo lavoro si riferiscono a presidi medico-chirurgici, essenzialmente cateteri e sondini; si è avuto cura di eseguire prove di cessione in condizioni che più si avvicinassero a quelle di utilizzo, operando l' estrazione sia con acqua sia con soluzione fisiologica (0.9% NaCl), a temperatura ambiente e a 37° C, con agitazione e senza. Si è inoltre valutata l' influenza del tempo di estrazione sulla quantità di formaldeide ceduta, riscontrando che tale valore rimaneva costante dopo circa 24 ore di estrazione. Per la determinazione quantitativa si è usato il metodo gas-cromatografico, per l' applicazione del quale è stato necessario trasformare la aldeide nel suo derivato fenilidrazone. A questo metodo, già usato (1, 2) abbiamo apportato alcune modifiche per poterlo applicare con rapidità e sicurezza e per poter ottenere dati sempre riproducibili anche con quantità minime di tale sostanza (20 - 30 ng/cm² di materiale). In un primo tempo si è usato come standard interno l' antracene, secondo quanto consigliato in un precedente lavoro (2). Avendo però notato che la soluzione di antracene cambiava il suo titolo nel tempo, causa la sua dimerizzazione (3), abbiamo rivolto la nostra attenzio-

ne ad un nuovo standard interno. La scelta è caduta sul 9-CN-Antrace ne; infatti, anche se pure quest' ultimo puo' dimerizzare, il processo avviene in modo del tutto trascurabile alle concentrazioni da noi usate (100-200 $\mu\text{g/ml}$), soprattutto se le soluzioni sono fatte reagire preferenzialmente con l' ossigeno piuttosto che con un' altra molecola dello stesso (4).

Si sono trovate le condizioni ottimali per procedere a tale operazione arrivando alla conclusione che la quantità di formaldeide ceduta dai presidi medico-chirurgici dipende dalla natura dei materiali usati e dalla loro porosità. La quantità rilasciata è comunque dell' ordine dei $\mu\text{g/cm}^2$ (da 0.1 a 6 $\mu\text{g/cm}^2$), che puo' essere considerata irrilevante da un punto di vista tossicologico.

- 1) Kallio H., Linko R.R., Kaitarante J., - J. Chrom. _ (65, 355, 1972.
- 2) Hoshika Y., Takata J., - J. Chrom. 120, 379, 1976.
- 3) Fritzsche - J. Prakt. Chem. 101, 333, 1867.
- 4) Cowan D. O., Drisko R. L., - Elements of organic photochemistry.

SINTESI DI UNA NUOVA FASE PER HPLC IDONEA ALLA RISOLUZIONE
DI COMPOSTI DI NATURA BIOLOGICA

V: Carunchio, A.M. Girelli, A. Messina
Dipartimento di chimica, Università degli Studi " La Sapienza ", P.le Aldo Moro 5, 00185 ROMA

M.Sinibaldi
CNR, Istituto di Cromatografia Area della Ricerca di Roma,
0016 Monterotondo Stazione

Sono state studiate la preparazione e le proprietà di un nuovo tipo di supporto per HPLC, che consiste in gel di silice microparticolata, ricoperta con un polimero idrofilo naturale : il chitosano. La letteratura riguardante l'impiego di questo polimero per la separazione di sostanze di natura organica è limitata allo strato sottile (1,2,3) mentre non ne risulta noto l'impiego in HPLC.

L'indagine è stata condotta studiando l'influenza dei vari parametri quali pH, forza ionica e polarità della fase mobile sulla separazione, al fine di trovare le migliori condizioni operative.

Tale fase è risultata efficace per la separazione di alcuni nucleotidi, di alcuni aminoacidi e di alcuni dipeptidi. Per i primi il processo di ritenzione si basa prevalentemente su di un meccanismo di scambio ionico, mentre per gli altri la ritenzione aumenta in funzione della percentuale di fase organica impiegata.

Soddisfacenti separazioni (figure 1 e 2) sono state ottenute mediante eluizione isocratica, anche se non si è raggiunta un'alta efficienza, a causa delle difficoltà di impaccamento della colonna.

E' stato inoltre studiato come le caratteristiche strutturali dei composti in esame influenzino il processo di ritenzione, in modo da ottenere informazioni necessarie per applicazioni del supporto ad altre eventuali separazioni di molecole più complesse, quali proteine e polinucleotidi.

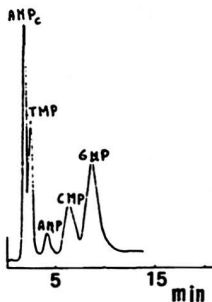


Fig 1: Cromatogramma di una miscela di nucleotidi monofosfati. Eluente: Fosfato di sodio 0.05 M (pH=4.5)/Acetonitrile (45/55) (v/v). Flusso: 1 ml/min; $\lambda = 254$ nm

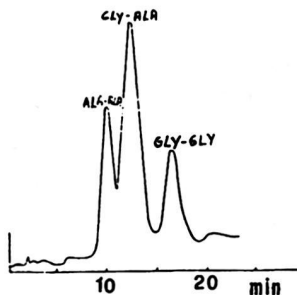


Fig.2: Cromatogramma di una miscela di tre dipeptidi. Eluente: Fosfato di sodio 0.005 M (pH=4.5)/Acetonitrile (30/70) (v/v). Flusso: 1.4 ml/min; $\lambda = 200$ nm

Bibliografia

- 1) K.Nagasawa, H.Waranake, J. Chromatogr., 48, 408 (1970)
- 2) R.Muzzarelli, Tanfani, Separ. Sci. Technol., 13, 869 (1978)
- 3) L.Lepri, G.Desideri, R.Muzzarelli, J. Chromatogr. 139, 337 (1977)

L'UTILIZZAZIONE DEL FOSFOTUNGSTATO DI AMMONIO NELLA CROMATOGRAFIA LIQUIDA IN COLONNA DI COMPOSTI ORGANICI

P.G.Desideri, L.Lepri e L.Checchini

Istituto di chimica analitica dell'Università di Firenze

Una nuova fase stazionaria costituita da silice ricoperta con fosfotungstato di ammonio è stata utilizzata per la separazione di composti organici polari mediante H.P.L.C.

Per la preparazione della fase stazionaria è stata utilizzata silice di 10μ sulla quale è stato fatto precipitare il fosfotungstato di ammonio. Il prodotto così ottenuto è stato purificato sfruttando la diversa velocità di sedimentazione, in una colonna riempita con isopropanolo, delle particelle di silice ricoperta con lo scambiatore rispetto a quella delle particelle dell'eccesso di fosfotungstato di ammonio.

La fase stazionaria così purificata è stata impaccata utilizzando il metodo "slurry" e l'apparecchiatura della Hoechst.

Sulla colonna così ottenuta sono stati studiati amminoacidi e peptidi eluendo con soluzioni acquose di fosfato ammonico e di acido fosforico a differenti pH.

Per le misure è stato utilizzato un cromatografo liquido Perkin-Elmer serie 3B collegato con un integratore della serie Mega della Carlo Erba.

I primi risultati ottenuti hanno permesso di mettere in evidenza: 1) la fase stazionaria proposta funziona come uno scambiatore ionico ed è stabile nel tempo; 2) esiste una stretta correlazione fra gli andamenti osservati su strato sottile e in colonna; 3) esiste una relazione quantitativa fra il volume di ritenzione in colonna ed il corrispondente valore di R_f osservato sullo strato.

La relazione è la seguente:

$$V_R = V_M + \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \frac{A_m}{A_s} V_S$$

Dai dati ottenuti è stato possibile ricavare $V_M = 1,69$ e $\frac{A_m}{A_s} V_S = 2,28$.

Sulla base di questi dati e del valore di $\frac{A_m}{A_s}$ sperimentalmente determinato su strato sottile è possibile prevedere a priori il comportamento in colonna di un qualsiasi composto organico di cui sia noto il valore di R_f .

DETERMINAZIONE SPETTROFOTOMETRICA DI CEFALOSPORINE CON UN METODO AL BLU DI MOLIBDENO.

Basilio Morelli

DiPartimento di Chimica. Università di Bari.

Le cefalosporine sono antibiotici a largo spettro resistenti alle beta - lattamasi batteriche che agiscono per inibizione della sintesi della parete batterica. Il nucleo di base è l'acido 7-amino cefalosporanico.

Svariati metodi (1-5) sono stati usati per la loro determinazione.

Il presente lavoro è basato sull'osservazione che alcune cefalosporine, in acido solforico, riducono il molibdato a blu di molibdeno, il quale può essere sfruttato per la determinazione spettrofotometrica di questi antibiotici.

Uno studio sistematico ha permesso di individuare i fattori che influenzano la reazione e ottimizzare le condizioni:

- a) 'Temperatura'. La reazione procede molto lentamente a temperatura ambiente. L'assorbanza massima si ottiene riscaldando i campioni a 91.5 C per circa 15 min.
- b) 'Concentrazione di acido solforico'. La sensibilità è massima in ac. solforico 10 M.
- c) 'Concentrazione del reagente'. La concentrazione ottimale di molibdato nel campione è 10%.

La legge di Beer è seguita da tutte le cefalosporine fino a 25-30 µg/ml, a 670 nm.

In tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti utilizzando prodotti puri per analisi.

La procedura è applicabile anche alla determinazione di cefalosporine in prodotti farmaceutici: Polvere per iniezioni e pillole. Nessun trattamento preliminare è richiesto nel caso delle iniezioni: in tabella 2 sono riassunti i risultati sperimentali. Viceversa, molti degli eccipienti usualmente presenti nelle pillole interferiscono con la determinazione, per cui è necessaria una estrazione preliminare dell'antibiotico con metanolo. In tabelle 3-4 sono riportati alcuni risultati sperimentali.

TABLE 1

Determination of Cephalosporins (Laboratories Reference Materials) by the Molibdate Method

Cephalosporin	Regression Equation*	Correlation Coefficient	Detection Limit** ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
Cephaloridine	$A = -0.003 + 0.0543 C$	0.9956	1.16
Cefadroxil	$A = -0.005 + 0.0866 C$	0.9990	0.31
Cephalothin Na	$A = -0.007 + 0.1244 C$	0.9971	0.28
Cephalexin	$A = -0.001 + 0.0904 C$	0.9999	0.28
Cephapirin Na	$A = -0.002 + 0.0666 C$	0.9969	1.11
Cefotaxime Na	$A = 0.001 + 0.0433 C$	0.9908	0.83

* A = absorbance at 670 nm (1-cm cells); C = concentration ($\mu\text{g ml}^{-1}$)

** Number of standard specimens n=15; level of significance p=0.01 (99% probability)

TABLE 2

Determination of Cephalosporins (Powder for Injections) by the Molibdate Method

Cephalosporin / Trade Name	Regression Equation*	Correlation Coefficient	Detection Limit** ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
Cephaloridine/Ceporin (Glaxo)	$A = -0.003 + 0.0548 C$	0.9963	1.16
Cephapirin Na/Brisporin (Berlifar)	$A = 0.002 + 0.0663 C$	0.9984	1.11
Cefotaxime/Clnforan (Roussel)	$A = 0.001 + 0.0434 C$	0.9996	0.83
Cefazolin Na/Totacef (Bristol)	$A = -0.001 + 0.0630 C$	0.9976	0.86
Cefazolin Na/Cefamezin (Carlo Erba)	$A = 0.001 + 0.0630 C$	0.9976	1.07
Cefacetrile Na/Celospor (Ciba-Geigy)	$A = 0.002 + 0.0750 C$	0.9992	0.83
Cefoxitin Na/Mefoxin (Merk, Sharp, Dohme)	$A = -0.006 + 0.0719 C$	0.9999	0.22
Cefuroxime Na/Curoxim (Glaxo)	$A = -0.001 + 0.0962 C$	0.9999	0.12
Cefuroxime Na/Kesint (Proter)	$A = -0.003 + 0.0943 C$	0.9998	0.25
Cefuroxime Na/Cefumax (Locatelli)	$A = -0.001 + 0.0946 C$	0.9996	0.44
Ceftizoxime/Eposerin (Carlo Erba)	$A = -0.003 + 0.0363 C$	0.9999	0.12
Cefamandole Nafate/Mandokel (Eli Lilly)	$A = 0.003 + 0.0583 C$	0.9985	0.30
Cephalexin Na/Cepo (Glaxo)	$A = -0.003 + 0.0906 C$	0.9998	0.28

* A = absorbance at 670 nm (1-cm cells); C = concentration ($\mu\text{g ml}^{-1}$)

** Number of standard specimens n=15; level of significance p=0.01 (99% probability)

TABLE 3
 Replicate Determination on a Single Sample
 of Ceporex Tablets (Cephalexin, Glaxo)

Antibiotic Taken ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Antibiotic Found ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	
16.2	16.3	16.1
	16.3	16.1
	16.2	16.2
	16.2	16.3
	16.1	16.2
Mean = 16.20		
SD = 0.0816		
CV = 0.50%		

TABLE 4
 Replicate Determinations on a Single Sample
 of Ceporex Tablets (Cephalexin, Glaxo)

Antibiotic Taken ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Antibiotic Found ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	
15.0	15.0	15.0
	15.0	15.0
	15.1	15.1
	15.1	15.1
	15.0	15.0
Mean = 15.04		
SD = 0.0516		
CV = 0.34%		

BIBLIOGRAFIA

- 1) M.A. Abdalla e A.G. Fogg, *Analyst*, 107, 213, 1982.
- 2) G. Decristoforo e F. Knauseder, *Anal. Chim. Acta.*, 163, 73, 1984.
- 3) K. Tsuji e J.K. Robertson, *J. Pharm. Sci.*, 65, 400, 1976.
- 4) A.F. Heald, C.E. Ita e E.C. Schreiber, *J. Pharm. Sci.*, 65, 768, 1976.
- 5) J.A. Squella, L.J. Nunez-Vergara e E.M. Gonzalez, *J. Pharm. Sci.*, 67, 1466, 1978.

M.G. Costa, A. Desideri, P. Manzelli

"L'acqua: un corso di scienze integrate".

-Organizzato dal Gruppo Università /Scuola del Dipartimento di Chimica della Università di Firenze per la classe V dell' I.T.I. "Tullio Buzzi" di Prato Firenze. Anno Scolastico 1984/85.

L' integrazione delle scienze e' una metodologia sviluppata di recente nell'ambito della ricerca educativa.

In particolare, possiamo notare che il rinnovamento dell'insegnamento delle scienze non puo' essere una semplice somma dei nuovi avanzamenti specialistici della ricerca scientifica.

Infatti, la formazione a differenza della informazione, necessita la esplicitazione preventiva di un progetto di integrazione culturale, relativo alle concezioni fondamentali a cui l'avanzamento delle ricerche fa riferimento, dal quale possano essere correlati, per deduzione logica, i settori specialistici che presentano carattere di innovazione scientifica e tecnologica.

Nel caso del corso di scienze integrate sul tema dell'acqua la esplicitazione del programma di integrazione ha coinvolto docenti e studenti in un dibattito attorno alla scelta del tema che coinvolge grandi problemi presenti e futuri, la cui importanza e' molto sentita nell'area industriale pratese.

Il successivo programma di seminari tenuti da esperti si e' articolato nei seguenti argomenti: "Ricerca Educativa e Scienze Integrate", "La storia evolutiva delle conoscenze sull'acqua", "Caratteristiche termodinamiche dell'acqua", "Struttura dell'acqua", "Risorse idriche-(zona industriale di Prato)", "Acque potabili", "Acque nell'industria-(con speciale riferimento alla ind. tessile)", "Acque minerali".

Il lavoro eseguito dagli studenti e' consistito prima da uno studio delle caratteristiche del fiume Bisenzio di Prato, fatto mediante ricerca bibliografica e documentaria e quindi dalla esecuzione di una documentazione fotografica dello stato del fiume. Successivamente e' stata eseguita tutta una serie di analisi fisiche e chimiche delle acque prelevate dal fiume, per accertare lo stato di inquinamento e confrontarlo con i dati reperibili degli anni precedenti.

A conclusione del lavoro e' stato realizzata una dispensa dei seminari registrati e dei dati collezionati.

Il lavoro complessivo e' infine stato presentato dagli studenti ad un dibattito conclusivo tenuto alla presenza dei relatori dei seminari integrativi al programma di esame.

INDICE DEGLI AUTORI

AMICO P.	153
ANDRUZZI R.	185
ARUGA R.	113
ASCOLI MARCHETTI F.	77
BACIGALUPO M.A.	174
BALZAMO S.	162
BARBENI M.	115
BATTINI L.	107
BECCARIA A.M.	134
BELLITTO L.	53
BELLOMO A.	146
BENEDETTI E.	141
BENINCASA M.	109
BERTI DONINI G.	209
BETTI A.	225
BETTI M.	48
BIGHI C.	39, 101, 221, 225
BLO G.	221, 225
BOCEK P.	207
BOMBI G.G.	73
BONTEMPELLI G.	30, 33, 42
BORDONALI C.	11
BORGHESANI G.	192
BOTTALICO A.	56
BOTTARI E.	94, 183
BOUSQUET E.	227
BOVARA R.	82
BRECCIA A.	82
BROCCO D.	89
BRUNO P.	211
BUCCI R.	96, 162
CAMPANELLA L.	58, 111, 194, 215
CAMPI E.	113
CAPODAGLIO G.	38, 75
CAPONE S.	164
CARATI A.	118
CARDARELLI E.	111
CARRARA D.	194
CARREA G.	82, 198
CARTONI G.P.	109
CARUNCHIO V.	96, 162, 231
CASALE A.	164
CASELLI M.	159, 211
CASOLI A.	107
CASTELLO G.	172, 223
CASTINO M.	70

CASTOLDI D.	197
CATALDI T.R.I.	79,126
CERNIA E.	5
CESCON P.	38,75
CHECCHINI L.	233
CIAVATTA L.	36
COCCIOLI F.	109
COLCMBINI M.P.	53
COPPI S.	225
COSTA M.G.	237
COZZANI I.	53
CURINI R.	213,218
D'ALESSIO A.	141
D'AMATO G.	172
D'ASCENZO G.	213,218
D'ULIVO A.	45
DANIELE P.G.	150,153
DANIELE S.	30,42
DE ANGELIS G.	215,218
DE MARCO D.	144,146
DE ROBERTIS A.	150,164
DE STEFANO C.	164
DELFINI M.	215
DESIDERI A.	237
DESIDERI P.G.	233
DESIMONI E.	64
DI MARINO M.	77
DLASK V.	121
DONAZZOLO R.	50
DONDI F.	101
FAGIOLI F.	39,209
FANALI S.	207
FERRARA L.	174
FERRI T.	111
FESTA M.R.	170,183
FIORANI M.	30
FORET F.	207
FORINA M.	70
FRACHE R.	85
FUOCO R.	45,48
GANZERLI VALENTINI M.T.	132
GENNARO M.C.	104,124
GERBINO T.C.	223
GHINI S.	82,198
GIRELLI A.	96

GIRELLI A.M.	231
GIROTTI S.	82,198,201
GORETTI G.	170
GRIGOLO B.	198
GRIMALDI R.	61
GROSSI R.	111
IUS A.	174
JASIONOWSKA R.	94
KAHIE´ Y.D.	101
KODEJS Z.	167
LAENCINA SANCHEZ J.	170
LAGANA´ A.	213,218
LANDI S.	209
LANTERI S.	70
LEARDI R.	70
LEONE G.	129
LEPRI L.	233
LIBERTI A.	22
LICASTRO F.	144
LOCATELLI C.	39,192,209
LODI S.	201
MACCA´ C.	73
MAESTRO M.	159
MAGGI L.	132
MAGNO F.	33
MAGRI A.L.	158
MAGRI´ A.D.	96
MALITESTA C.	64,67,138
MANGIA A.	107
MANZELLI P.	237
MARASSI R.	77
MARCHESE A.	144,146
MARCOMINI A.	50
MARIANI E.	61
MARINO A.	213,218
MARROSU G.	185
MASCINI M.	58
MATTIVI F.	118
MAUCERI G.	144,146
MAZZEO FARINA A.	204
MAZZEO P.	204
MAZZI U.	177
MAZZOCCHIN G.A.	42,177
MAZZUCOTELLI A.	85

MENTASTI E.	104,121,124
MERONI G.	174
MESSINA A.	231
MILLER J.N.	8
MIRTI P.	99,148
MONACO A.	185
MONZANI V.	197
MORELLI B.	234
MORET I.	75
MORSELLI L.	118
NAPOLI A.	158
OMARINI S.	16
ORIO A.A.	50
OSSICINI L.	207
OSTACOLI G.	153
PALLESCHI G.	58
PALMISANO F.	79,126
PALMISANO N.	129
PAPOFF P.	45,48
PARIS V.	61
PAVONI B.	50
PEDRIALI R.	192
PELIZZETTI E.	115
PEROSA D.	33
PESAVENTO M.	86,155,229
PETRONIO B.M.	111
PIACENPINI A.L.	82,198,201
PICCARDI G.	190
PIETROGRANDE M.C.	221
POGGI G.	134
PORTA V.	124
PORTO R.	94
POSSANZINI M.	92
PRAMAURO E.	115
PREDIERI G.	107
PRETI C.	180
PRETI S.	201
PROFUMO A.	86,188,229
PULIDORI F.	192
PUPELLA A.	111
RAGNO G.	204
REFOSCO F.	177
REMELLI M.	101
RESCHIGLIAN P.L.	101
RIGANO C.	150
RIOLO C.	155,229
RIVIERE J.C.	64

RODA A.	82,198,201
ROMEO G.	227
ROTATORI M.	89
RUSSO M.V.	137,170
SABBATINI L.	67,138
SACCHETTO G.A.	167
SAMMARTANO S.	150,164
SANTAGATI N.A.	227
SANTUCCI R.	77
SARZANINI C.	104,124
SRILLI R.	194
SCANAVINI L.	209
SCARANO E.	28,137.
SCARPONI G.	38,75
SEEBER R.	177
SIMONI P.	198
SINIBALDI M.	231
SOLDI T.	86,188
SONNANTE G.	129
SPINI G.	188
STELLA R.	132
TAPPA R.	89
TAROLA A.M.	213,218
TASSI L.	180
TIRAVANTI G.	129
TISATO F.	177
TOFANETTI O.	197
TOMASSETTI M.	58,194,215
TORSI G.	126
TOSI G.	180
TRAINI A.	211
TRAZZA A.	185
UDISTI R.	190
UGO P.	30,42
VERACINI C.A.	53
VETUSCHI C.	204
VINCI G.	162
VISCONTI A.	56
WILD R.K.	18
WILMERS M.	15
ZAMPONI S.	77
ZANETTE M.L.	33
ZELANO V.	99
ZERBINATI O.	153

FINITO DI STAMPARE
NELLE ARTI GRAFICHE FAVIA
BARI, SETTEMBRE 1985