

### 31. Decio VITA. — Microdosaggio cromatico dell'arsenico.

Sul microdosaggio dell'arsenico esiste una vasta letteratura che, iniziata col procedimento fondamentale di Marsh, si è poi venuta via via evolvendo, attraverso l'interessamento di numerosi sperimentatori e le modifiche da essi praticate.

E' del 1942 un lavoro di I. Bellucci e A. Casini sul microdosaggio dell'arsenico, ottenuto ossidando in soluzione iodo-iodurata di lieve normalità l'idrogeno arsenicale prodotto con la tecnica consueta <sup>(1)</sup>.

Sono meno recenti invece i procedimenti che si propongono la determinazione anche quantitativa dell'arsenico ricorrendo anzichè alla formazione del noto specchio del metalloide, al manifestarsi di speciali colorazioni che, sotto l'azione dell'idrogeno arsenicale, assumono alcuni sali metallici, e, più praticamente, alcune cartine imbevute di essi.

Basti ricordare il procedimento di Gutzeit <sup>(2)</sup>, e quello di Treadwell e Comment <sup>(3)</sup>, al nitrato d'argento, quello pure di Gutzeit <sup>(4)</sup>, e quelli di F. Hefti <sup>(5)</sup>, di C. R. Sanger e O. F. Black <sup>(6)</sup>, di Flückiger <sup>(7)</sup>, e Lehmann <sup>(8)</sup>, al cloruro mercurico, e quello infine in cui al posto di cartine imbevute d'una soluzione di cloruro mercurico si usano cartine imbevute d'una soluzione di bromuro dello stesso metallo.

Può subito dirsi che il procedimento al bromuro mercurico, le cui modalità di esecuzione sono descritte in vari testi <sup>(9)</sup>, eccelle su quello al cloruro per una maggiore sensibilità del fenomeno cromatico, che per-

(1) Gazz. Chim. Ital., 72, 381 (1942).

(2) TREADWELL, Chimica anal., Vallardi, Milano, 3<sup>a</sup> ediz., I (1905).

(3) TREADWELL, op. citata, 4<sup>a</sup> ediz., II (1929).

(4) VILLAVECCHIA, Tratt. chim. an. appl., U. Hoepli, Milano, 3<sup>a</sup> ediz., I (1936).

(5) TREADWELL, op. citata, 4<sup>a</sup> ediz., II (1929).

(6) TREADWELL, op. citata, 4<sup>a</sup> ediz., II (1929).

(7) Arch. Pharm., 3, 27 (1889).

(8) TREADWELL, op. citata, 3<sup>a</sup> ediz., I (1905).

(9) ROSENTHALER, « Toxikologische Mikroanalyse », Gebrüder Borntraeger, Berlino (1935); Hand. der Lebensm. Chem., 7, 349, Berlino (1938); Pharmacopoeia of the United States, 11, Mack Printing Company, Easton, Pa. (1936); AUTENRIETH-ROJAHN, « Quant. Chem. Analyse », 6<sup>a</sup> ed., T. Steinkopff, Dresden und Leipzig (1939).

mette di rendere visibili quantità di arsenico che non sarebbero svelate col ricorso al sublimato.

In alcune prove comparate, infatti, eseguite lavorando con modalità invariate, e facendo uso di solo zinco leggermente platinato, senza intervento di altri acceleratori, si è potuto constatare come le colorazioni che una certa quantità di arsenico produce con le cartine al bromuro sono molto più intense di quelle che si ottengono con le cartine al cloruro mercurico.

Il metodo al bromuro mercurico è quindi preferibile a quello al cloruro. Esso permette di apprezzare anche la colorazione prodotta da un millesimo di milligrammo, ( $\gamma$ ), di arsenico, ed è pertanto di una sensibilità molto accentuata.

In questa nota si vuole tuttavia affermare la possibilità di intensificare ancora la sensibilità del metodo, che si attua con procedura variabile nei dettagli, ma che può essere riassunta nel modo seguente.

In un barattolino, A, della capacità di circa 45 cm<sup>3</sup> si pone la soluzione contenente l'arsenico allo stato bivalente (ridotto, se necessario, in tale stato, mediante, p. es., solfato di idrazina), lo zinco, (5 g), e l'acido solforico diluito da 1 a 10, (25 cm<sup>3</sup>), destinati a mettere in libertà l'idrogeno attraverso la nota reazione.

Lo zinco deve essere preventivamente sottoposto a una leggera platinatura, per agevolare e regolare la produzione dell'idrogeno. La platinatura si fa immergendo lo zinco in poca acqua contenente una goccia di cloruro platinico al 10 %, tenendovelo fino a imbrunimento, e quindi lavandolo un paio di volte.

Il barattolino è chiuso con tappo di gomma forato, il quale porta un imbutino cilindrico, B, lungo circa 10 cm, del diametro di mm. 20, pieno di cotone idrofilo imbevuto di soluzione di acetato di piombo, e quindi strizzato fino a completo sgocciolamento e successivamente dipanato. Questo cotone deve tamponare il passaggio dell'idrogeno arsenicale per effetto della sua quantità, non per quello di un ispessimento della sua massa in un punto qualsiasi dell'imbuto.

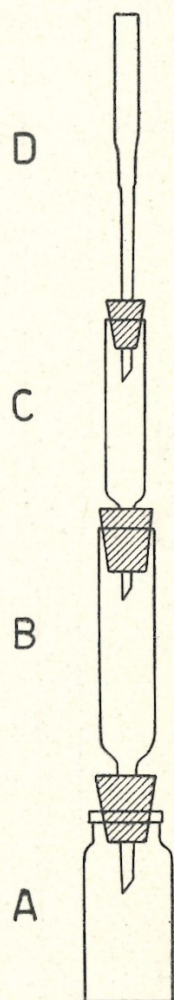
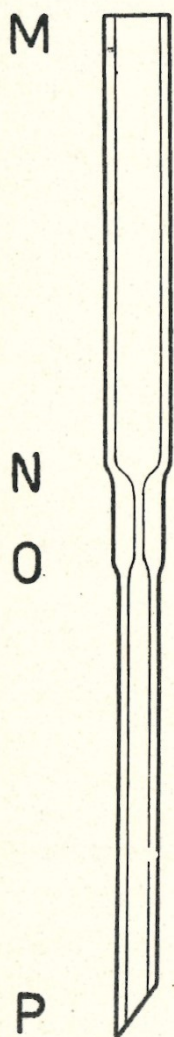


FIG. 1.

L'imbuto è chiuso a sua volta da un tappo di gomma forato, che porta un imbutino cilindrico, C, lungo circa 8 cm, del diametro di mm 15, che contiene due rotoli di carta bibula, uno dei quali, quello in basso, è imbevuto di 10-12 gocce di acetato di piombo, mentre quello in alto è asciutto.

L'imbutino cilindrico C è chiuso con tappo di gomma forato (meglio



se queste giunture sono di vetro smerigliato), che porta un tubicino, D, lungo complessivamente 13 cm. Questo tubicino ha una porzione inferiore, OP, della lunghezza di 6 cm, e del diametro esterno di mm 5, una strozzatura, o un breve tratto, NO, di canna capillare, e una porzione superiore, MN, che, nelle esperienze di cui in questa nota si riferiscono i risultati, è stata schiacciata in forma tabulare, della lunghezza di 6 cm, con lume di mm  $1 \times 6$ .

In quest'ultima porzione del tubicino, che va usato asciutto, si introduce la listerella di carta reattiva, che può avere le dimensioni di cm  $5 \times 0,5$ .

Occorrono tanti barattolini quanti sono i campioni da esaminare, oltre quelli necessari alla esecuzione dei saggi con quantità note di arsenico, che servono a formare la scala di confronto. Per questa scala si useranno quantità crescenti di arsenico, p. es. mg 0,0025, 0,0075, 0,0100, 0,0125, 0,0150 fornite da volumi corrispondenti di una soluzione titolata di recente.

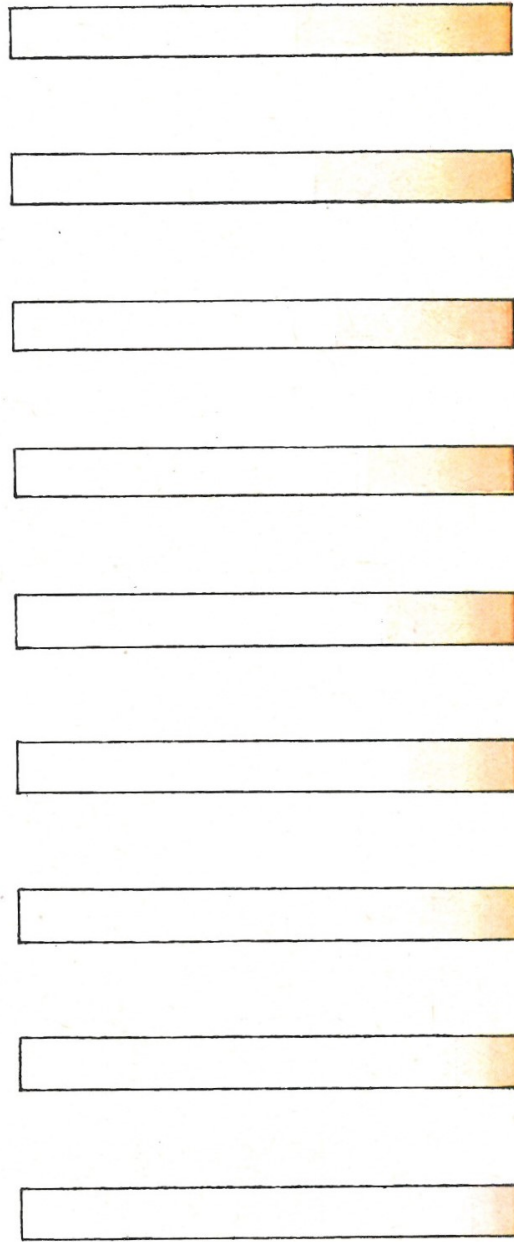
I testimoni scalari ed il saggio in bianco indispensabile per controllare la purezza dei prodotti, dovranno essere sottoposti a tutti i trattamenti che devono subire i campioni in esame, prima di essere, in parallelo con questi, sottoposti all'azione dell'idrogeno nascente.

Tutti i barattolini in cui avviene la reazione fra zinco e acido solforico devono essere immersi in un bagno di acqua fredda, per mitigare la reazione fra acido e metallo, e ciò perchè uno svolgimento tumultuoso dell'idrogeno impedisce una graduale colorazione delle cartine reattive. La giusta temperatura del bagno (circa  $25^\circ$ ), si può ottenere con l'uso di blocchetti di ghiaccio.

Per azione dell'idrogeno arsenicale le cartine al bromuro mercurico assumono nel lembo inferiore una colorazione che dal citrino

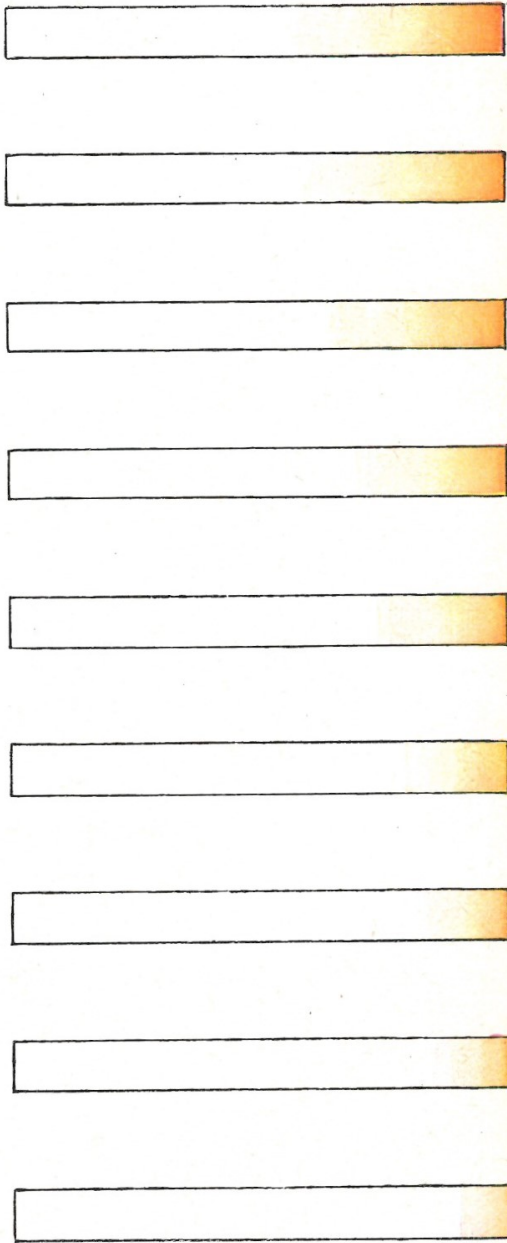
## MICRODOSAGGIO CROMATICO DELL'ARSENICO

*cartine esposte alla  
luce durante l'espe-  
rienza*



*quantità di arsenico  
esprese in  $\gamma$*

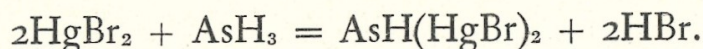
1,0 2,5 5,0 7,5 10,0 12,5 15,0 17,5 20,0



*cartine sottratte alla  
luce durante l'espe-  
rienza*

pallido, per 1 o 2 millesimi di mg, si intensifica fino all'arancio carico, per 15-20 γ.

Questa colorazione è dovuta a un derivato dell'arsina, che si forma secondo la relazione:



Nel termine di un'ora le colorazioni sono abbastanza consolidate per procedere alle operazioni di confronto.

*Batteria di microgeneratori di idrogeno attrezzata  
pel dosaggio cromatico dell'arsenico*

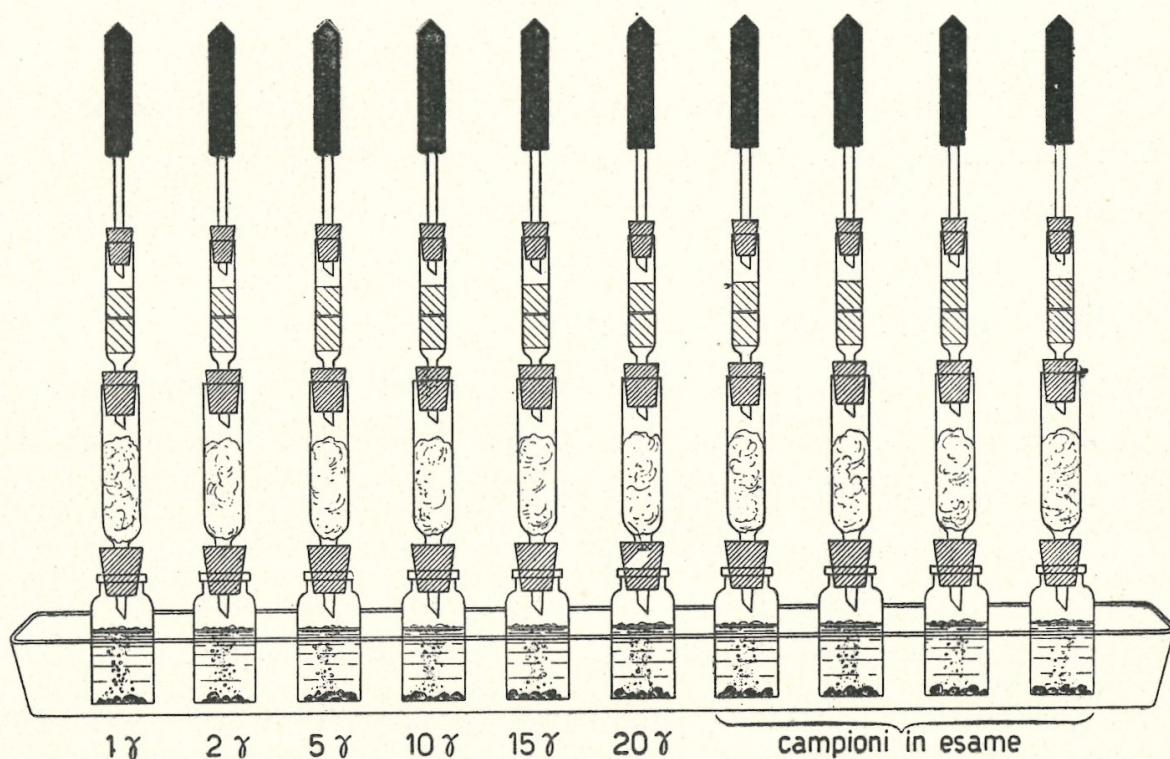


FIG. 3.

Il saggio in bianco non deve accusare nessuna colorazione.

Il colore delle cartine al bromuro non è prodotto esclusivamente dall'idrogeno arsenicale. Solfiti, iposolfiti, ed altre sostanze che possono liberare idrogeno solforato, hanno la proprietà di ingiallire le cartine al bromuro. La colorazione prodotta dall'acido solfidrico si differenzia da quella prodotta dall'arsina, perchè non tende all'arancio e illividisce più facilmente; ma essa indurrebbe in errore simulando la colorazione determinata da piccole dosi d'arsenico.

E' per eliminare quest'inconveniente che si ricorre all'acetato di piombo, il quale fissa l'acido solfidrico eventualmente presente, nonchè

quello che si produce per azione dell'idrogeno nascente sull'acido solforico, come si può constatare dalla colorazione bruna che assume la porzione inferiore del cotone imbevuto di acetato di piombo.

Si pone qui ovviamente il quesito se non sarebbe possibile eliminare l'intervento nocivo dell'acido solfidrico che si forma per riduzione dell'acido solforico, usando, invece del solforico, l'acido cloridrico.

Tale sostituzione sarebbe utilissima, perchè, oltre escludere una causa d'errore, permetterebbe la eliminazione dell'imbutino pieno di cotone idrofilo, e questo significherebbe una riduzione del volume inerte dell'apparecchio, con intensificazione dell'attività reattiva.

Purtroppo la sostituzione non offre alcun vantaggio, perchè se si usa acido cloridrico, abolendo i filtri imbevuti di acetato di piombo, le cartine reattive si colorano in giallo anche in assenza di arsenico.

Ricorrendo all'acetato di piombo, invece, il saggio in bianco risulta perfetto.

Nel metodo al bromuro mercurico non si può usare il cloruro stannoso, che trova impiego come acceleratore nel metodo al cloruro, perchè malgrado l'intervento dell'acetato di piombo, le cartine, anche nel saggio in bianco, assumono una vivace colorazione giallo-arancio.

Riguardo all'idrogeno fosforato, le colorazioni eventualmente causate dalla sua presenza possono essere svelate dalla loro inalterabilità di fronte all'ammoniaca, che invece imbrunisce quelle prodotte dall'arsenico.

Ciò premesso, e venendo alla parte essenziale di questa nota, occorre ricordare come i vari sperimentatori abbiano rilevato che le colorazioni ottenute su le carte reattive si conservano bene al buio e all'asciutto, mentre si alterano per azione della umidità e della luce, subendo una degradazione del colore ed un imbrunimento.

Nel corso delle esperienze già ricordate si è potuto constatare che l'azione essenzialmente dannosa è quella della luce, mentre quella della umidità può essere completamente eliminata adottando l'avvertenza di introdurre nell'imbutino C un rotolino (quello superiore), di carta bibula asciutta.

Circa l'azione della luce è innegabile che essa tende ad affievolire e alterare la colorazione, e ciò, come si è detto, è risaputo.

Qui si vuole però precisare qualche cosa di più, e cioè che l'azione della luce deve considerarsi dannosa non solo su le colorazioni già formate, ma altresì, come del resto è logico, su quelle in formazione; per modo che se non si proteggono dalla luce le cartine reattive nell'atto del loro colorarsi, esse, a saggio compiuto, mostrano una colorazione meno vivace di quella che si sarebbe ottenuta se le cartine fossero state protette dall'azione della luce durante l'esecuzione dell'esperimento.

Questo fatto è messo in evidenza dalla unita tavola nella quale sono riprodotte le colorazioni ottenute in due serie di esperienze, perfettamente identiche per quantità di arsenico, e per ogni altro elemento o modalità accessoria, nella prima delle quali però le cartine reattive sono state esposte alla luce durante l'esperienza, mentre nella seconda serie le cartine sono state protette con una guaina di carta nera calata su la estremità tabulare del tubicino di svolgimento.

Si vede facilmente che la intensità di colorazione della prima serie è notevolmente minore di quella della seconda, così che la tinta corrispondente a 10  $\gamma$  della prima serie può essere piazzata fra 5 e 7  $\gamma$  della seconda.

Si potrebbe osservare che in fondo tale inconveniente non ha importanza effettiva, perchè, siccome l'apprezzamento quantitativo dell'arsenico si fa per confronto con i testimoni costituenti la scala, ottenuti con le stesse modalità di esecuzione, le tinte risultano tutte affette di un errore proporzionale, che, nel confronto, si compensa.

Ciò è vero senza dubbio, ma è pure vero che se il colore giallo viene in parte distrutto dalla luce nell'atto del suo formarsi, quando esso colore, derivando da minime quantità di arsenico, abbia appena la intensità di una sfumatura, allora esso, in seguito alla sua distruzione, prodotta dalla luce, non ha nemmeno il tempo di manifestarsi; e non si rendono visibili quelle piccole quantità di arsenico che si manifesterebbero invece se le cartine fossero difese dall'azione della luce.

Questo è stato infatti confermato dalla esperienza, eseguendo saggi in presenza di mg 0,0002 di arsenico.

Quando la cartina reattiva era indifesa dalla luce, essa rimaneva perfettamente bianca. Quando invece era protetta dalla guaina nera assu-

meva una colorazione citrina debole, ma nettamente apprezzabile. Se la guaina nera si calava sul saggio esposto alla luce, si poteva rilevare in esso, molto tenue, naturalmente, in ragione della brevità della protezione su saggio in gran parte esaurito, un accenno a colorarsi.

Si può affermare per conseguenza che proteggendo le cartine reattive al bromuro mercurico contro l'azione della luce, non solo si ottengono colorazioni più vivaci, ma si rende possibile il rivelarsi di minori quantità di arsenico, fino a raggiungere 2 decimi di  $\gamma$ .

Circa le cartine al bromuro, diversi sono i procedimenti suggeriti per la loro preparazione. Nel corso delle odierne esperienze esse sono state preparate come segue.

Lavorando al buio, in una soluzione al 10% di bromuro mercurico in alcole di  $95^\circ$  si è immerso un foglio di carta bibula liscia, quindi si è appeso a uncini di vetro, lasciando colare la soluzione esuberante e allontanando con bacchetta di vetro le gocce raccolte in basso. L'asciugamento avviene in 20 minuti. Si è ripetuta l'operazione sei volte, imbevendo quindi complessivamente sette volte la carta.

Dal foglio asciutto, lavorando ora alla luce, si sono tagliate due bande laterali, della larghezza di 2 cm, e si sono eliminate, come quelle in cui l'imbibizione del sale, per effetto della maggiore evaporazione marginale del solvente, può non essere omogenea con quella del restante foglio.

Il foglio è stato quindi diviso in tante strisce orizzontali dell'altezza di circa 5 cm, segnando in ogni striscia, con una o più linee a lapis, lunghe quanto la striscia, la parte superiore. Ogni striscia è stata quindi suddivisa in tante striscioline larghe 5 mm, perpendicolarmente alle linee segnate a lapis.

In tal modo, usando in una esperienza le striscioline aventi lo stesso numero di segni a lapis, si hanno cartine nelle quali si può ritenere omogenea l'imbibizione del sale, anche di fronte all'inevitabile scolamento avvenuto durante la essiccazione.

I segni a lapis servono a ricordare qual'è la parte alta delle cartine, e quali cartine si possono usare per una stessa esperienza.

# RIASSUNTO

Si mette in evidenza come nel microdosaggio dell'arsenico, mediante cartine al bromuro mercurico, si ottiene una maggiore sensibilità proteggendo le cartine dall'azione della luce durante la esecuzione della esperienza.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

---