

85. Nicolò GANDOLFO. — Ricerca e determinazione di piccole quantità di anidride solforosa.

Riassunto. — Viene descritto un metodo cromatico di ricerca e determinazione di quantità di anidride solforosa vicine al micron; esso è basato sulla colorazione rosso-mattone che si forma per azione del gas su cartine reattive al nitroprussiato di zinco ammoniacale.

Per la sua praticità e sensibilità l'A. esporrà in una nota successiva l'utilità della sua applicazione alle sostanze alimentari ed a quei prodotti chimici i cui saggi di purezza ne impongono la ricerca.

Résumé. — On décrit une méthode chromatique de recherche et de dosage de quantités d'anhydride sulfureux approchant du micron; cette méthode est basée sur la coloration rouge brique qui se forme par l'action du gaz sur des papiers réactifs au nitroprussiate de zinc ammoniacal.

En raison des avantages pratiques et de la sensibilité de cette méthode, l'A. traitera dans un prochain mémoire de l'utilité de son application aux denrées alimentaires ainsi qu'aux produits chimiques pour lesquels les essais de pureté exigent la recherche de l'anhydride sulfureux.

Summary. — A chromatic method is described for the detection and determination of quantities of sulphur dioxide approximating a micron; the method is based on the brick-red coloration produced by the action of the gas on test papers of ammoniated zinc nitroprusside.

Owing to the practicalness and sensitiveness of this method, the A. will set forth in a next paper the utility of its application to foodstuffs and chemical products for which the prescribed tests for purity involve a procedure of detection or determination of sulphur dioxide.

Zusammenfassung. — Es wird eine chromatische Methode beschrieben, die den Nachweis und die Bestimmung von Schwefeldioxydmengen ermöglicht, die dem Mikron nahe stehen. Diese Methode beruht auf einer durch die Einwirkung des Gases erzielten, ziegelroten Färbung des Ammoniak-zinknitroprussid-Reagenspapiers.

Da diese Methode sehr empfindlich und praktisch ist, wird der Verfasser in einer weiteren Mitteilung die Nützlichkeit ihrer Anwendung

bei Nahrungsmitteln und chemischen Produkten, deren Reinheitsprüfung es benötigt, darlegen.

La ricerca e la determinazione dell'anidride solforosa o delle sostanze che possono comunque generarla, ha particolare importanza dal punto di vista igienico-sanitario per il suo uso quale antifermentativo e decolorante di molte sostanze alimentari. Essa partecipa inoltre alla preparazione di diversi prodotti chimici, dove la sua ricerca fa parte logicamente dei rispettivi saggi di purezza.

Soltanto per alcuni alimenti (vini e sciroppi di frutta) precise disposizioni di legge ne tollerano entro determinati limiti piccole quantità; in questo caso quindi è della massima importanza avere la possibilità di applicare un metodo di determinazione quantitativa che dia garanzia di precisione e sensibilità e si mostri nello stesso tempo di rapida e facile esecuzione. Negli altri casi, i requisiti del metodo acquistano ancora maggiore importanza, occorrendo una sensibilità tale da svelare talvolta quantità infinitesimamente piccole del gas.

Diversi sono i metodi esistenti in letteratura in merito, è necessario a noi rivolgere l'attenzione a quelli cromatici che possono realmente portare al più facile e sicuro riconoscimento di quantità di anidride solforosa al disotto del milligrammo.

Sfruttando l'azione riducente dell'anidride solforosa, i diversi procedimenti di ricerca negli alimenti si fondano principalmente sulla variazione di colore della fucsina, del verde malachite, del nitroprussiato di zinco, dei sali ferrici e specialmente di cartine contenenti Jodio libero. Altri, preferiscono trasformare prima l'anidride solforosa in idrogeno solforato od acido solforico ed identificare poi questi ultimi con i soliti procedimenti.

Interessante fra tutti è però il metodo elaborato da G. Alesi ⁽¹⁾, basato sulla scomparsa della colorazione azzurra di una cartina amido-jodurata per azione del gas liberato mediante svolgimento di anidride carbonica nel materiale medesimo. Il pregio di tale procedimento sta nell'evitare: il riscaldamento della soluzione per lo spostamento dell'anidride solforosa, lo svolgimento di anidride carbonica da un Kipp o da una bombola (gene-

(¹) Industria italiana delle conserve alimentari, n. 3 (1936).

randosi essa in seno alla stessa soluzione), gli errori di apprezzamento delle colorazioni di cartine amido-jodurate contenenti una quantità di Jodio libero troppo forte rispetto a quella di anidride solforosa da svelare. Mediante questi ed altri accorgimenti tale A. dà in effetti la possibilità di compiere la ricerca in poco tempo consentendo una sensibilità grande; è riuscito a svelare ancora mg 0,0147 di anidride solforosa in g 10 di sciroppo.

Per la letteratura riguardante i vari metodi di ricerca basati sui principi considerati rimando per ora al lavoro di detto A. che li ha sperimentati e giustamente vagliati.

Per ora descriverò semplicemente il procedimento utile al pratico riconoscimento di quantità di anidride solforosa vicine al millesimo di milligrammo; in seguito, in una seconda nota, la sua applicazione alle sostanze alimentari ed a prodotti chimici vari.

Il metodo è basato sulla reazione al nitroprussiato di C. Boedeker ⁽²⁾ e cioè sulla colorazione rossa che dà un solfito trattato con nitroprussiato di sodio aggiunto di solfato di zinco ed ammoniaca. I corpi attivi in tale reazione sono il solfito ed il nitroprussiato di zinco che si forma ed il composto colorato è un prodotto di addizione facilmente dissociato rispondente alla formula $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot \text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$. J. Fages Virgili ⁽³⁾, in due note consecutive, studia i particolari della reazione; E. Eegriwe ⁽⁴⁾ la applica con successo preferendo ricorrere alla preparazione di cartine reattive precedentemente usate da J. Ferer Hernández ⁽⁵⁾. F. Taradoire ⁽⁶⁾ considera infine l'azione nociva del cloruro e bromuro di zolfo ed indica il sistema per ovviare all'inconveniente.

Modificando opportunamente il sistema di preparazione delle cartine e seguendo un procedimento particolarmente rapido e semplice, ho potuto aumentare la sensibilità del metodo in modo tale da giustificare l'utilità della presente nota e di quella successiva.

Tenendo in particolare conto la semplicità del procedimento di allontanamento del gas solforoso dalla soluzione, esso può essere applicato age-

⁽²⁾ Ann., 117, 193 (1861).

⁽³⁾ Compt. rend., 134, 1143 (1902); Z. Anal. Chem., 45, 409 (1906).

⁽⁴⁾ Z. Anal. Chem., 65, 182 (1925).

⁽⁵⁾ Chem. Ztg., 35, 425 (1911).

⁽⁶⁾ Bull. Soc. Chim., 8, 856 (1941).

volmente anche nel caso degli alimenti dove è consentita la presenza di quantità di anidride solforosa dosabili per via volumetrica.

Lavorare su quantità piccole dell'elemento può talvolta riuscire utile per ridurre le cause di errori dovute alla presenza dei suoi costituenti, specie agli effetti dello spostamento dell'anidride solforosa combinata. La precisione dei risultati evita un errore che potrebbe risultare in tal caso di una certa entità, dopo i rispettivi calcoli percentuali.

Operando su soluzioni di solfito o bisolfito sodico a titolo noto, sono riuscito a svelare ancora mg 0,0005 ($\frac{1}{2}$ micron) di anidride solforosa. L'operazione di riconoscimento dura pochi minuti, avviene a freddo ed il gas solforoso è convogliato sulle cartine reattive mediante semplice gorgogliamento nella soluzione di aria, proveniente da una comune soffieria. In tal modo, vengono eliminati oltre che gli inconvenienti prima ricordati, anche quello dell'immissione nella soluzione di altre sostanze, nel caso di svolgimento di anidride carbonica in seno ad essa.

La colorazione che si ottiene non presenta però una stabilità tale da evitare la valutazione per confronto con altre avute, contemporaneamente e nelle medesime condizioni di operazione, con quantità di anidride solforosa note. La scala cromatica acclusa riproduce il tono delle colorazioni che si hanno con quantità di SO_2 comprese tra mg 1 e mg 0,001; essa potrà essere utile nel caso di un apprezzamento non scrupoloso; in caso contrario la batteria di bottigliette rappresentata nella fig. 2 permette di realizzare un preciso confronto che annulla anche quegli errori soggettivi di valutazione cromatica.

PREPARAZIONE DELLE CARTINE

In una capsulina di porcellana della capacità di circa cm^3 30 si versano cm^3 10 di una soluzione contenente g 1 di nitroprussiato di sodio, preparata al momento, e successivamente g 0,6 di solfato di zinco disciolti in precedenza in altri cm^3 10 di acqua distillata. Si forma istantaneamente un precipitato di nitroprussiato di zinco color rosa carnicino $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Si discioglie questo in ammoniaca fatta gorgogliare nella soluzione, si immerge quindi rapidamente nella soluzione limpida una striscia di carta da filtro, meglio di carta asciugante per tampone da scrittoio, di cm 5×15 . Si fa asciugare a temperatura non superiore a 40°C .

Per aumentare la sensibilità delle cartine (di cm $0,5 \times 5$ ciascuna), ritagliate dalla parte centrale della striscia, è consigliabile esporle ai vapori di ammoniaca, immediatamente prima dell'inizio del gorgogliamento dell'aria nella soluzione, specialmente per quantità di anidride solforosa al di sotto del decimo di mg. Le prove fatte per prepararle in modo diverso hanno portato a risultati non soddisfacenti, comprese quelle tendenti al imbibire la striscia di carta con soluzione ammoniacale del nitroprussiato di zinco separato e lavato in precedenza per filtrazione. Il lieve eccesso di nitroprussiato di sodio catalizza la reazione di colorazione.

Le cartine così preparate si mantengono efficienti per qualche tempo, specie se mantenute in essiccatore ed al riparo della luce, ma data la semplicità di preparazione è consigliabile rinnovarle al momento dell'uso.

Per una uniforme e graduale distribuzione della colorazione sulla cartina reattiva consiglio anche di usare un tubo come quello rappresentato nella fig. 1 (tubo C), con strozzatura capillare centrale e sfasatura nella parte destinata a contenere la cartina. Esso è stato usato da D. Vita ⁽⁷⁾ per il microdosaggio dell'idrogeno arsenicale con cartine al bromuro mercurico ed in seguito da me stesso per lo stesso scopo ⁽⁸⁾.

DESCRIZIONE DEL PROCEDIMENTO

Come già ricordato in precedenza, passerò qui alla descrizione del metodo che con soluzioni acquose di solfito o bisolfito sodico mi ha condotto a risultati veramente soddisfacenti agli effetti della sensibilità. Non escludo che se applicato agli alimenti e specie ad alcuni di essi, esso possa non mantenere tale sensibilità. Dalle prime prove sperimentali posso però dire che nella maggior parte dei casi il suo uso è da preferire ai procedimenti usuali. Come risulterà dalla nota successiva, le lievi modifiche apportate per la ricerca dell'anidride solforosa in alcuni alimenti, non faranno scomparire infatti i suoi pregi fondamentali basati principalmente sulla praticità, nel caso di determinazioni quantitative di aliquote di gas solforoso superiori al decimo di mg, e sulla sensibilità, nel caso di ricerche di quantità inferiori.

⁽⁷⁾ Ann. chim. applicata, 35, 223 (1945).

⁽⁸⁾ Questi Rendiconti, 9, 989 (1946).

Ed ecco la descrizione particolareggiata del procedimento che va seguito in ogni suo particolare se si vogliono riprodurre i risultati da me ottenuti:

in una bottiglia di Woulf da cm^3 150 circa (fig. 1) vengono versati cm^3 10 di acido cloridrico diluito 1:1 e quindi cm^3 30 di acqua distillata, mediante l'imbutino a rubinetto A posto in uno dei tre fori della boccetta. Si collega il tubo di gorgogliamento B con il rubinetto di una soffieria a funzionamento elettrico; si mette nella parte alta del tubo C la cartina reattiva preparata in precedenza secondo le modalità descritte, si fa passare in esso dell'ammoniaca gassosa e si pone nel foro centrale della bottiglia di reazione. Per ritardare l'indebolimento del tono della colorazione delle cartine ad opera della luce, è utile l'uso di una guaina di carta nera simile a quella usata da D. Vita ⁽⁹⁾ nel caso del dosaggio cromatico dell'idrogeno arsenicale. Dall'imbutino A si mette quindi nel liquido il volume della soluzione di solfito o bisolfito (cm^3 5) e successivamente altri cm^3 5 di acqua distillata. Il volume contenuto nella boccetta è così di cm^3 5 ; la quantità di acqua distillata varierà a seconda del volume contenente il solfito.

Si mette in azione la soffieria onde iniziare il gorgogliamento dell'aria nella soluzione in esame; solo nel caso di quantità di anidride solforosa inferiori al decimo di mg è conveniente che esso proceda in maniera piuttosto rapida fin dall'inizio, negli altri casi l'aumento dovrà essere graduale.

La scala cromatica di confronto inclusa nella presente nota può essere utile nel caso di un apprezzamento approssimato della quantità di anidride solforosa. Dovendo procedere invece ad una sua esatta determinazione è necessario ripetere la prova con la batteria di bottigliette di reazione rappresentata nella fig. 2, tutte identiche alla prima; mentre in una (meglio in due) di esse sarà posto il liquido in esame, nelle altre, volumi di una soluzione di solfito sodico contenenti quantità di anidride solforosa vicine a quella corrispondente alla colorazione ottenuta nel saggio orientativo. Il gorgogliamento dell'aria avverrà contemporaneamente in tutte e sei le bottigliette e la sorgente sarà sempre la stessa soffieria; basta collegare al tubo di gomma inserito nel rubinetto di essa un tubo

⁽⁹⁾ Loc. cit.

di vetro a sei gambi uniti ai diversi tubi di gorgogliamento per mezzo di altra gomma. Mediante pinzette serragomma a vite è facile regolare il desiderato gorgogliamento in tutte e sei le bottiglie.

Le soluzioni usate sono state ottenute diluendo opportunamente una soluzione al 0,5% di bisolfito sodico titolato immediatamente prima secondo il metodo jodometrico; esse sono state titolate di volta in volta data la facilità di abbassamento del titolo. Naturalmente il numero delle bocchette di reazione della batteria potrà essere aumentato se si vuole riprodurre una scala cromatica di confronto più completa. L'imbutino a rubinetto A, il tubo di gorgogliamento B ed il tubo di reazione C sono collegati ai rispettivi tre fori della boccetta mediante tappetti di gomma forati a perfetta tenuta; sarebbe indubbiamente meglio se si provvedesse alla chiusura con giunture a smeriglio.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. 7 ottobre 1948.

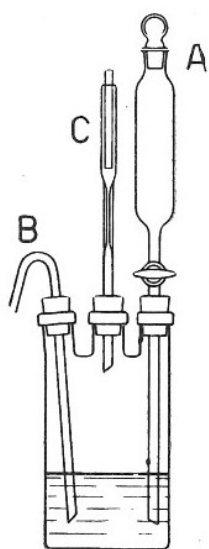


Fig. 1

Boccetta di reazione per ricerca cromatica
di micro-quantità di anidride solforosa.

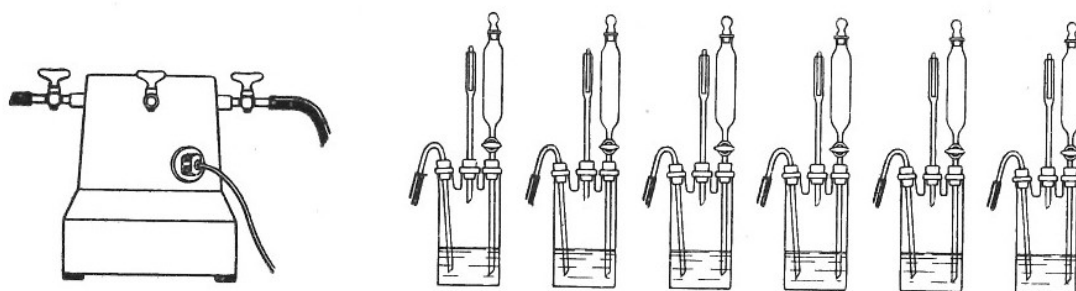


Fig. 2

Batteria di boccette di reazione per micro-determinazione
di anidride solforosa.

MICRODOSAGGIO CROMATICO DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA

