

77. G. GUALANDI e G. MORISI. — Determinazione polarografica di tracce di zinco nei vetri neutri.

Riassunto. --- Si descrive un metodo polarografico rapido per la determinazione di tracce di zinco nei vetri utilizzando direttamente la soluzione proveniente dalla disgregazione del vetro stesso.

La presenza degli ioni Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zr^{++++} , Cu^{++} , Pb^{++} , non influenza la determinazione dello zinco.

Résumé. --- On décrit une méthode polarographique rapide pour la détermination de traces de zinc dans le verre. Avec cette méthode on utilise directement la solution qui provient de la disgrégation du verre.

La détermination du zinc n'est pas influencée par la présence des ions: Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zr^{++++} , Cu^{++} , Pb^{++} .

Summary. — A fast method of the polarographic determination of zinc in glasses of high hydrolitic resistance is described.

The presence of the ions Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zr^{++++} , Cu^{++} , Pb^{++} , does not interfere with the determination of zinc.

Zusammenfassung. — Eine rasche Methode für die polarographische Zinkbestimmung in den Gläsern ist beschrieben.

Mit dieser Methode haben wir die aus der Glasloslösung stammende Lösung angewendet.

Die Anwesenheit der Ionen Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Mn^{++} , Zr^{++++} , Cu^{++} , Pb^{++} , hat nicht die Zinkbestimmung beeinflusst.

Il problema della determinazione delle piccole quantità di zinco che si possono trovare nei vetri neutri, può essere risolto con l'impiego di due metodi di elevata sensibilità: l'analisi colorimetrica o quella polarografica.

Tuttavia quando è richiesta una particolare rapidità dell'analisi,

la mancanza di specificità dei metodi colorimetrici e le conseguenti lunghe e delicate separazioni preliminari, portano ad escludere l'utilizzazione di tale tipo di analisi a vantaggio del metodo polarografico, che per la sua selettività, precisione e speditezza è stato, del resto, già impiegato per questo scopo.

E' stato infatti descritto da VANDENBOSH ⁽¹⁾ un procedimento per la determinazione polarografica nel vetro di calcio, bario, zinco, piombo, alluminio, sodio e potassio. Per tutti questi elementi però si prevedeva solo il caso in cui essi fossero presenti in quantità rilevanti. In particolare si consideravano vetri il cui tenore di zinco era dell'ordine del 10%.

In un lavoro più recente MECARELLI, NOVACIC e ANASTASI ⁽²⁾ hanno descritto un metodo per la determinazione nel vetro di tracce di rame, piombo, zinco e ferro. Dopo la separazione del ferro, alla soluzione proveniente dalla disgregazione del vetro, veniva aggiunto idrato di ammonio fino ad una concentrazione circa 0,5 M in $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$, e si otteneva sviluppo dell'onda polarografica dello zinco fra $-1,3$ e $-1,4$ volt.

La convenienza già notevole del metodo sarebbe quindi divenuta particolarmente attraente se, nel caso in cui fosse da determinarsi il solo zinco, si fossero trovate delle condizioni che permettessero una analisi precisa utilizzando direttamente la soluzione proveniente dalla disgregazione del vetro e senza richiedere una separazione preliminare degli altri ioni comunemente presenti nel vetro neutro.

Nel metodo che è stato messo a punto e che qui è descritto si sono ottenute queste condizioni con l'impiego come elettrolita base di una soluzione tampone di acetato alcalino a pH 4,6, al quale viene aggiunta direttamente una piccola porzione della soluzione di disgregazione.

In una soluzione base di questo tipo infatti lo zinco dà un'onda ben definita con un potenziale di semigradino di $-1,02$ volt verso l'elettrodo a calomelano saturo, mentre gli ioni comunemente presenti nel vetro neutro (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Al^{+++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Mn^{++}), ed anche altri (Cu^{++} , Pb^{++} , Cr^{+++} , Co^{++} , Zr^{++++}), si comportano come segue:

Na^+	non dà onda	Co^{++}	non dà onda
K^+	» » »	Zr^{++++}	» » »
Ca^{++}	» » »	Fe^{+++}	potenziale di semigradino > 0
Ba^{++}	» » »	Cu^{++}	» » » $= -0,02$
Al^{+++}	» » »	Pb^{++}	» » » $= -0,41$
Fe^{++}	» » »	Cr^{+++}	» » » $= \begin{cases} -1,40 \\ -0,82 \end{cases}$
Mn^{++}	» » »		

MATERIALI E METODI

SOLUBILIZZAZIONE DEL VETRO.

La disgregazione del vetro è stata seguita secondo il metodo suggerito da WEBSTER e LYLE (³). Circa un grammo di polvere di vetro viene trattata in crogiuolo di platino con 0,5 ml di HNO_3 (65%), 5 ml di HClO_4 (60%) e 15 ml di HF (40%). Si concentra fino a piccolo volume su bagno di acqua. Si aggiungono 5 ml di HClO_4 e si evapora di nuovo fino a piccolo volume. Si porta a secco su piastra a 200-220°C e si riprende con un ml di HCl (37%) e 20 ml di acqua distillata. Si porta quasi completamente a secco e si riprende con un volume noto di acqua distillata (per esempio 10,00 ml).

APPARECCHIATURA.

Per il lavoro si sono usati:

- 1) polarografo Sargent, mod. 21, a registrazione potenziometrica;
- 2) cella elettrolitica illustrata in Fig. 1;

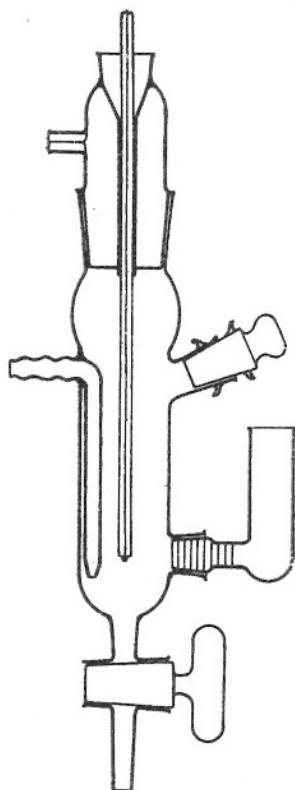


Fig. 1. - Cella polarografica.

3) capillare Sargent (tempo di gocciolamento 5,2 secondi, massa di ogni goccia 6,2 mg; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,48$);

4) elettrodo di riferimento al calomelano saturo, collegato alla cella con un ponte ad agar.

DOSAGGIO DELLO ZINCO.

Un volume di circa 10 ml di elettrolita base consistente di una soluzione 0,1 M di acido acetico e 0,1 M di sodio acetato ($\text{pH} = 4,6$) viene

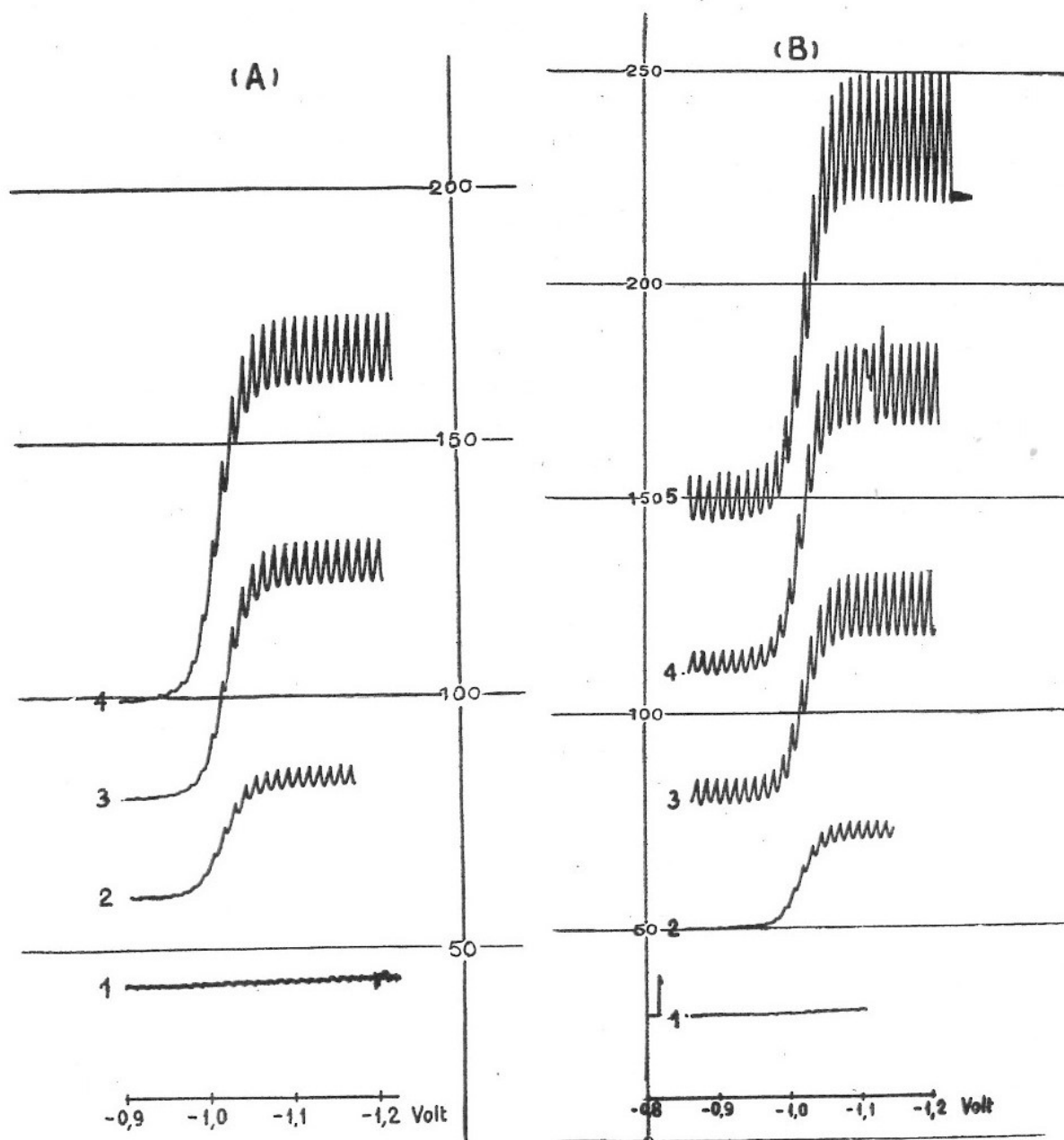


Fig. 2. - Sequenza di polarogrammi per la determinazione dello zinco col metodo della doppia aggiunta.

- (A) 1 : Soluzione base (Acido acetico 0,1 M, Na-acetato 0,1 M; $\text{pH} = 4,6$)
 2,4: aggiunte di 0,100 ml di soluzione 10 mM/l Zn^{++}
 3 : aggiunta di 0,100 ml di soluzione 10 mM/l Zn^{++} , 100 mM/l Ca^{++} , 32 mM/l Al^{+++} , 16 mM/l Ba^{++} , 0,9 mM/l Fe^{++} , 15 mM/l Mn^{++}
- (B) 1 : Soluzione base (Acido acetico 0,1 M, Na-acetato 0,1 M; $\text{pH} = 4,6$)
 2,4: aggiunte di 0,100 ml di soluzione 10 mM/l Zn^{++}
 3,5: aggiunte di 0,100 ml di soluzione 9,42 mM/l Zn^{++} , 2,2 mM/l Cu^{++} , 3,5 mM/l Pb^{++} , 0,7 mM/l Cr^{+++}

La scala delle ordinate è graduata in millimetri. Sensibilità: 0,02 $\mu\text{A}/\text{mm}$.

introdotto nella cella polarografica termostata a $28 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e, dopo gorgogliamento di una corrente di idrogeno elettrolitico, si polarografa fra $-0,9$ e $-1,1$ volt, usando come riferimento esterno un elettrodo al calomelano saturo ed impiegando una sensibilità da $0,003$ a $0,02 \mu\text{A/mm}$. Con una micropipetta si aggiungono nella cella attraverso il braccio laterale $0,100$ ml di una soluzione di Zn^{++} di concentrazione nota, dello stesso ordine di grandezza di quella contenuta nel vetro. Si fa passare una corrente di idrogeno per 2-3 minuti e si polarografa fra gli stessi limiti di potenziale. Si aggiungono nella stessa cella $0,100$ ml della soluzione proveniente dalla disgregazione del vetro, si disarea e si polarografa. Si aggiungono ancora $0,100$ ml della soluzione a concentrazione nota di zinco, si disarea e si polarografa per la quarta volta.

Tipiche sequenze di polarogrammi sono mostrate nella Fig. 2A e 2B. Dalla variazione nella corrente di diffusione provocata dall'aggiunta delle quantità note di zinco e di quella corrispondente all'aggiunta del campione, si risale, per interpolazione, al contenuto in zinco della soluzione incognita.

RISULTATI

Il metodo descritto è stato sperimentato per l'analisi di diverse soluzioni contenenti zinco. I risultati sono riportati nella tabella 1.

TABELLA 1.

Soluzione	Zn^{++} mM/l	
	teorico	trovato
1) Soluzione Zn^{++}	8,62	8,61
2) Soluzione Zn^{++} + ca. 32 mM/l Al^{+++} , 0,9 mM/l Fe^{++} , 100 mM/l Ca^{++} , 16 mM/l Ba^{++}	10,00	9,97
3) Soluzione Zn^{++} + ca. 32 mM/l Al^{+++} , 0,9 mM/l Fe^{++} , 15 mM/l Mn^{++} , 100 mM/l Ca^{++} , 16 mM/l Ba^{++}	10,00	10,00
4) Soluzione Zn^{++} + ca. 2,2 mM/l Cu^{++} , 3,5 mM/l Pb^{++} , 0,7 mM/l Cr^{+++}	9,42	9,50
5) Soluzione di disgregazione di un vetro neutro di composizione percentuale: 5,91% Al_2O_3 , 68,58% SiO_2 , 10,50% B_2O_3 , F_2O_3 (tracce), 0,54% CaO , 3,50% BaO , 0,57% ZnO , 8,59% Na_2O , 1,40% K_2O , 0,36% Fl	7,01	7,30

Eventuali cessioni di zinco a soluzioni poste a contatto con la superficie del vetro sono state, invece, determinate, polarografando direttamente

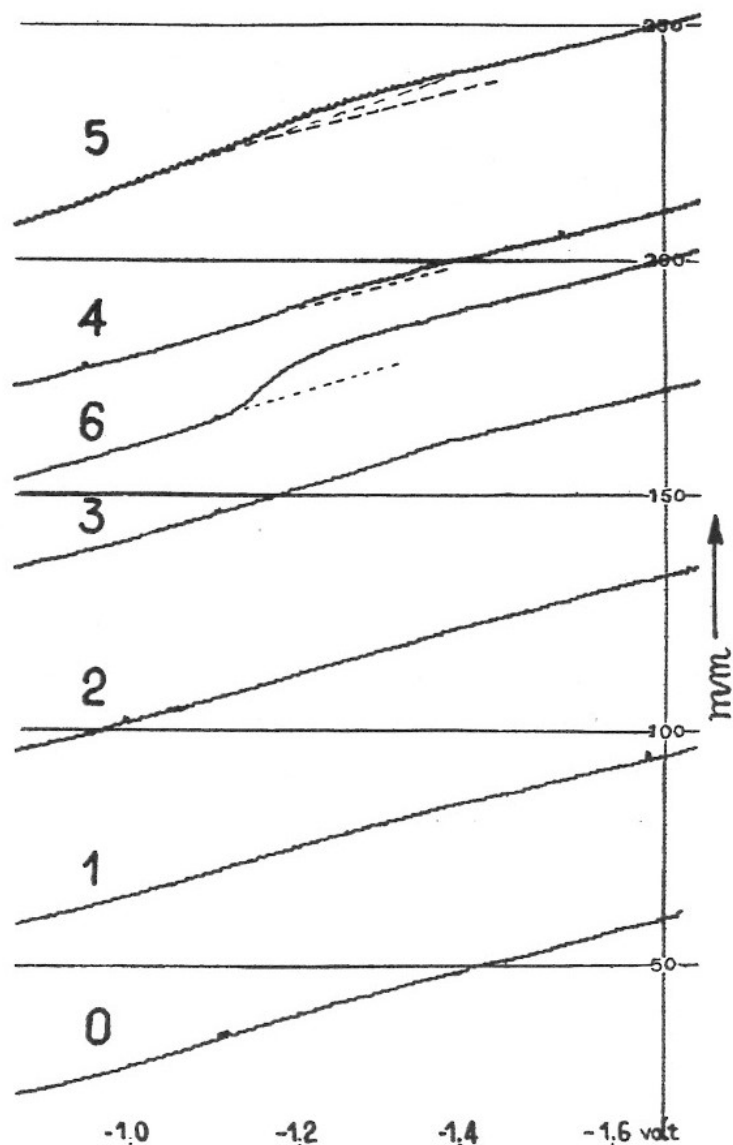


Fig. 3. - Polarogrammi di differenti soluzioni di attacco a 121°C per 1 h per la ricerca di cessioni di zinco da parte di un vetro neutro.

- 0) Soluzione Na_2SO_4 N/100.
- 1) Attacco vetro con H_2O bidistillata + Na_2SO_4 N/100.
- 2) Attacco vetro con H_2SO_4 N/100 + NaOH (fino a pH 7).
- 3) Attacco vetro con NaOH N/100 + H_2SO_4 (fino a pH 7).
- 4) Na_2SO_4 N/100 + Zn^{++} (0,08 p.p.m.).
- 5) Na_2SO_4 N/100 + Zn^{++} (0,4 p.p.m.).
- 6) Na_2SO_4 N/100 + Zn^{++} (0,8 p.p.m.).

Sensibilità: 0,002 $\mu\text{A}/\text{mm}$.

le soluzioni di attacco neutralizzate. Nella Fig. 3 si riportano i polarogrammi di differenti soluzioni di attacco di un vetro neutro contenente zinco. Si può osservare che la quantità di zinco ceduta è inferiore a 0,08 p.p.m.

CONCLUSIONI

L'impiego come elettrolita base di una soluzione tampone conferisce al metodo sopradescritto per il dosaggio dello zinco una grande rapidità e una notevole sicurezza in quanto, oltre ad impedire la comparsa dei gradini di riduzione degli altri ioni, rende inutile l'aggiustamento del pH della soluzione di disgregazione del vetro. Questa operazione potrebbe portare alla insolubilizzazione dello zinco o di altri ioni che per precipitazione possono incorporare parte dello zinco.

Dopo la disgregazione del vetro, il tempo necessario per la determinazione dello zinco non supera i 45 minuti. Più significativo guadagno di tempo si ha poi, quando si debbano controllare contemporaneamente più campioni, data la possibilità di compiere la determinazione successivamente nella stessa cella.

Una interessante prerogativa, infine, è che il sistema della doppia aggiunta permette di controllare ed eventualmente correggere l'influenza di altre sostanze sulla corrente di diffusione dello zinco.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Centro Internazionale di Chimica Microbiologica.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) VANDENBOSH V. - *Anal. Chim. Acta*, 2: 566 (1948).
 - (²) MECARELLI E., ANASTASI A., e NOVACIC L. - *Annali di Chimica*, 45: 89 (1955).
 - (³) WEBSTER P. A. e LYLE A. R. - *J. Am. Ceram. Soc.*, 23: 235 (1940).
-