

39. G. MILAZZO e E. MEZI. — Determinazione colorimetrica dell'arsenico con il metodo all'azzurro di molibdeno. - Nota I.

Riassunto. — È stato effettuato uno studio critico di tutte le condizioni di reazione e di osservazione per l'analisi spettrofotometrica dell'arsenico con il metodo all'azzurro di molibdeno.

Da tali studi è risultato come il fattore preponderante che determina la esattezza e la riproducibilità dei risultati sia il rapporto tra acido solforico e molibdato di ammonio.

In base a tale constatazione è stato elaborato in dettaglio il metodo per l'analisi suddetta.

Summary. — A critical study has been made of all the reaction conditions and of the results of spectrophotometric analysis of arsenic by the molybdenum blue method.

These studies have shown that the main factor that determines the precision and the accuracy of results is the sulphuric acid-ammonium molybdate ratio.

A detailed method for the above mentioned analysis has been studied.

INTRODUZIONE

Per l'analisi di quantità di arsenico dell'ordine di grandezza dei microgrammi è noto in letteratura il metodo all'azzurro di molibdeno, analogo a quello usato per la determinazione di fosforo, silicio e germanio.

Tale metodo è, come è noto, basato sulla formazione di un eteropoliacido complesso tra l'acido molibdico e l'elemento da analizzare come elemento centrale complessante. Il suddetto eteropoliacido, per opportuna riduzione in ambiente adatto, dà origine ad un composto colorato utilizzabile per l'analisi spettrofotometrica. In certe condizioni particolari però anche il solo molibdato può essere ridotto originando una colorazione apparentemente simile a quella dell'eteropoliacido ridotto, detta azzurro puro di molibdeno. Pur avendo il complesso arsenomolibdico ridotto e l'azzurro puro la stessa colorazione, se osservati soltanto ad occhio, essi hanno in realtà caratteristiche spettrali differenti, come sarà illustrato nella parte sperimentale.

Volendo però ricavare dalla letteratura le condizioni di analisi sicu-

ramente migliori, più riproducibili e non critiche, si resta disorientati per il gran numero e la varietà di indicazioni discordanti tra loro e soltanto con difficoltà e con molte ripetizioni è possibile ottenere valori in certo qual modo attendibili come è già successo ad uno di noi ⁽¹⁾.

Le prime notizie riguardanti le possibilità analitiche della reazione di formazione dell'azzurro di molibdeno sono dovute ad OSMOND nel 1887 ⁽²⁾ e a DENIGÉS nel 1920 ⁽³⁾.

Successivamente più autori svilupparono i metodi di dosaggio ed un riassunto dei loro lavori è riportato da WOOD e MELLON nel 1941 ⁽⁴⁾, da BOLTZ e MELLON nel 1947 ⁽⁵⁾ e da GANDOLFO nel 1948 ⁽⁶⁾ per il periodo che li precede. Molti altri lavori sono stati successivamente pubblicati ⁽⁷⁻¹⁹⁾, tutti riguardanti la ricerca delle condizioni migliori per il dosaggio dell'arsenico, l'ultimo dei quali in ordine di tempo è del 1961 ⁽¹⁹⁾. Da ciò è facile dedurre come non sia possibile affermare che tale problema sia stato del tutto risolto.

Tale situazione è ovviamente riflessa nella trattatistica per cui, ad esempio, in entrambi i classici trattati del SANDELL e del CHARLOT si trovano indicate condizioni molto varie, che applicate risultano critiche, poco riproducibili e pertanto inadatte ad un vero metodo analitico. Per avere una idea della caotica situazione illustrata è sufficiente dare una occhiata alla tabella seguente che raccoglie i vari metodi proposti.

Dall'esame della letteratura sembra pertanto lecito trarre la conclusione che almeno uno dei punti fondamentali e particolarmente critici di tale metodo sia da ricercare non tanto nelle concentrazioni assolute dell'uno o dell'altro reattivo, ma piuttosto nel rapporto tra le concentrazioni finali (prima della riduzione) dell'acido solforico e del molibdato, il che era stato già intravisto da TERU YUASA ⁽¹⁹⁾. Ciò non esclude però, ancora del tutto, l'influenza possibile di altri parametri e per tale ragione tutto il metodo nelle sue varie fasi è stato sottoposto ad un esame critico sistematico per trovare le condizioni di realizzabilità veramente analitiche e cioè che fossero non critiche e che dessero la necessaria sensibilità e riproducibilità. Poichè il metodo può essere suddiviso in due operazioni distinte:

I) separazione dell'arsenico;

II) colorimetria;

è opportuno controllarlo seguendo l'ordine inverso nell'esame delle varie operazioni. In questa prima parte saranno quindi esaminati tutti i fattori che possono influenzare la misura spettrofotometrica e cioè:

a) determinazione della posizione del massimo di assorbimento ed eventuali interferenze da parte del cosiddetto azzurro di molibdeno puro;

Differenti condizioni proposte dai vari autori per la colorimetria finale. TABELLA 4

Autori	Anno	As separato come	Volume finale in cm ³	Concentrazioni finali			Sviluppo		λ di misura in m μ
				(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O g %	H ₂ SO ₄	Riducente g %	°C	Minuti	
C. Zinzadze	1935					SnCl ₂			
H. J. Morris, H. O. Calvery	1937	AsH ₃	10	0,1	0,5 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,45	100	10	610 (?)
A. L. Chaney, H. J. Magnuson	1940	AsCl ₃	25	0,04		N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,012	100	10	725 (?)
J. T. Wood, M. G. Mellon .	1941		100	0,10	0,4 N	SnCl ₂			
J. T. Wood, M. G. Mellon .	1941		100	0,3	0,7 N (**)	SnCl ₂			
D. H. Hubbard	1941	AsCl ₃	10/50/100	0,05	0,25 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,00075			
E. B. Sandell	1942	AsH ₃	10	0,05	0,27 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,0075	95/100	15	700
E. B. Sandell	1942	AsH ₃	25	0,02	0,408 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,003	95/100	15	700
J. A. Sultzberger	1943	AsCl ₃	10	0,02	1,0 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,003	80/90	10	625
H. J. Magnuson, E. Watson	1944	AsBr ₃ (?)	25	0,08		N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,004	90/100	10	660
H. J. Magnuson, E. Watson	1944	AsBr ₃ (?)	35	0,057		N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,003	90/100	10	660
D. F. Boltz, M. G. Mellon .	1947	AsH ₃	50	0,25 (*)	1,0 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,006	100	10	830
R. J. Evans, S. L. Bandemer	1954		5,7	0,088	0,44 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,0052			
M. Jean	1955		100	0,10 (*)	0,4 N				840
L. M. Litinskij, T. D. Pozd- nyakova	1956				0,7/8 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ SnCl ₂			
N. Druell	1961	Estrazione	100	0,05	0,25 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,0075	100	5	635
E. Migeon, J. Migeon . . .	1961	Estrazione	50	0,10	0,40 N	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,0015	90	10	840
T. Ynasa	1961		25	0,4 0,08		N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ 0,12	20/25	30	

(*) sodio molibdato - (**) acido cloridrico.

- b) acidità;
- c) concentrazione del molibdato di ammonio;
- d) natura e concentrazione del riducente;
- e) temperatura di sviluppo del colore e durata del riscaldamento;
- f) eventuale influenza di sali neutri;
- g) campo di concentrazione dell'arsenico.

Nella seconda parte sarà esaminato il metodo di separazione prescelto cioè la distillazione dell'arsenico pentavalente in presenza di acido solforico e bromuro di potassio e ne sarà fatto un collaudo pratico per due casi particolarmente importanti di analisi di tracce.

PARTE SPERIMENTALE

a) *Spettro di assorbimento e posizione del massimo.*

Il controllo delle caratteristiche spettrali è stato effettuato su campioni, contenenti arsenico, con colorazione sviluppata in ambiente di acido solforico 0,5 N - 1,0 N - 2,0 N e su campioni senza arsenico con colorazione dovuta all'azzurro di molibdeno puro. Le corrispondenti curve sono illustrate nella fig. 1. Le curve riportate non sarebbero rigorosamente confrontabili l'una con l'altra perchè in esse, non essendo nota con esattezza la composizione, e tanto meno il peso molecolare, delle specie assorbenti, è stata riportata per alcune determinate soluzioni la estinzione $E = \log (I_0/I)$ in funzione della lunghezza d'onda. Qualitativamente è però rilevabile l'assenza di qualsiasi massimo per l'azzurro di molibdeno puro nella zona del massimo dell'arsenomolibdato ridotto, nonchè la trasparenza praticamente totale dei testimoni. Non sono state riscontrate differenze nelle proprietà spettrali dei campioni contenenti arsenico con colorazione sviluppata ad acidità differente. Gli spettri relativi ai campioni non contenenti arsenico (azzurro di molibdeno puro) mostrano un assorbimento di intensità costante, senza alcun massimo, nella zona 730-850 m μ .

In disaccordo con la letteratura (4, 5, 7, 8, 10, 20, 21, 22) il massimo di assorbimento per l'arsenomolibdato ridotto è stato trovato a 805 m μ . Data la suddetta discordanza è stata controllata la scala delle lunghezze d'onda dello spettrofotometro usato (OPTICA CF4 con le due teste per registrazione e per misure per punti) mediante le due righe del cesio a

8079 Å e a 8521 Å constatando la esattezza di risposta dello spettrofotometro usato, mentre sono stati trovati errori notevoli nelle scale delle lunghezze d'onda di due altri tipi di spettrofotometri di altra fabbrica.

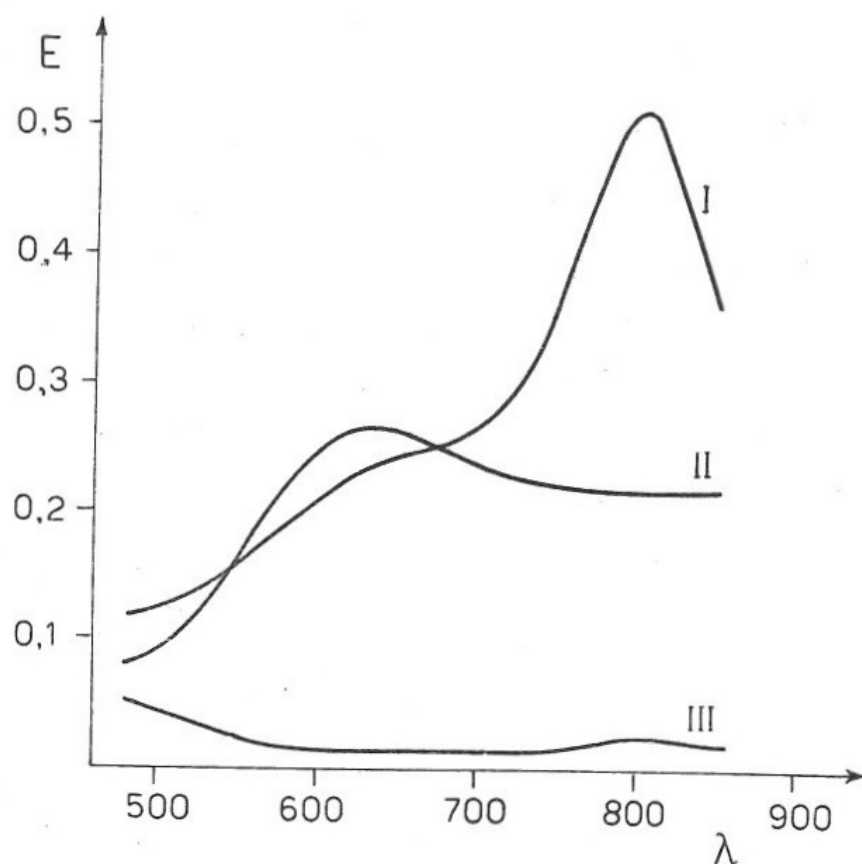


Fig. 1. - Caratteristiche spettrali delle soluzioni molibdiche ridotte. Curva I: arsenomolibdato ridotto, As = 25 µg; molibdato = 0,25%; acidità = 1 N; volume totale 50 cm³; $d = 4$ cm. Curva II: azzurro di molibdeno puro, molibdato, volume totale e d come per la curva I, acidità = 0,5 N. Curva III: testimone non colorato, stessi dati come per la curva I.

zione, errori che rendono conto perfettamente dei valori discordanti attribuiti in letteratura al massimo dello arsenomolibdato ridotto.

Le successive misure spettrofotometriche sono state fissate alla lunghezza d'onda (controllata) di 800 mµ per esigenze strumentali: sensibilità del rivelatore, intensità della sorgente luminosa. È d'altra parte evidente dalla figura 1 che la misura a 800 mµ, invece che alla posizione del massimo a 805 mµ, non può essere fonte di alcun errore apprezzabile.

b) *Influenza dell'acidità e della concentrazione del molibdato.*

Lo studio dell'influenza dell'acidità è stato iniziato con un esame orientativo della influenza del pH sulla misura spettrofotometrica. A tal fine sono state preparate soluzioni contenenti quantità costanti a

concentrazioni costanti, riferite al volume finale, per ciascun reattivo e quantità variabili di acido solforico in modo da coprire l'intervallo di pH presumibilmente utilizzabile secondo le indicazioni della letteratura.

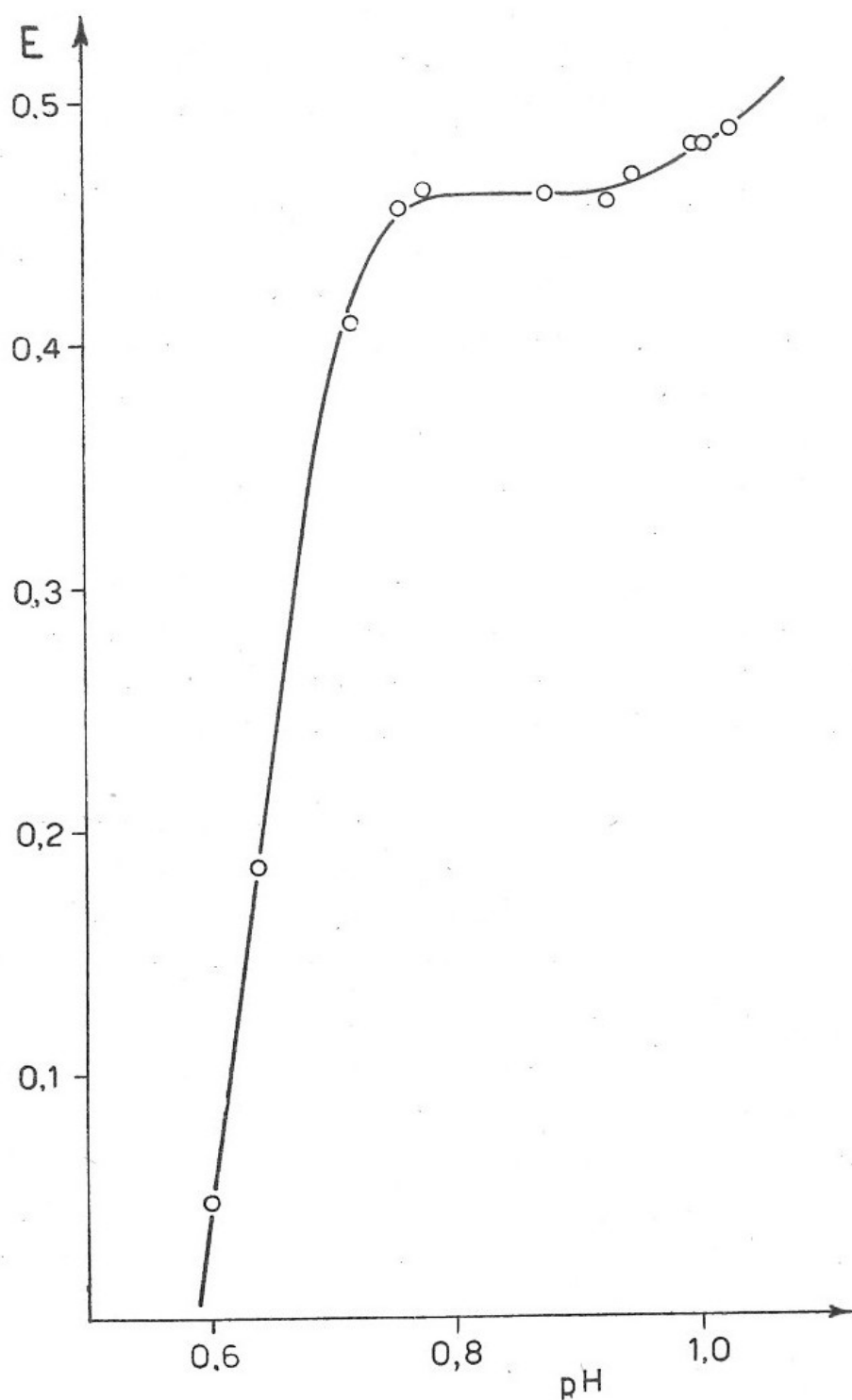


Fig. 2. - Estinzione misurata su arsenomolibdato ridotto (As = 25 μ g; 0,5 μ g/cm³) in dipendenza del pH.

Le concentrazioni del molibdato e del solfato di idrazina sono circa quelle proposte da BARTLET, WOOD e CHAPMAN, i valori del pH sono stati misurati con pH-metro, prima dello sviluppo del colore. Dopo sviluppo del colore (10' a bagno-maria bollente) si è letta l'estinzione a 800 m μ . I risultati sono mostrati in fig. 2 in base alla quale sembrerebbe possibile

utilizzare, con le concentrazioni impiegate dei reattivi un discreto intervallo di pH (0,75-0,95).

Un esame più accurato di questa prima indagine orientativa ha però messo in evidenza alcuni punti particolarmente critici. Infatti, saltuariamente in numerose prove di controllo, si ottennero risultati non corretti e testimoni colorati, nonostante si fosse, in presenza o no di sali, nell'intervallo di pH suddetto. Piccolissime variazioni, praticamente entro gli errori sperimentali, nella quantità del molibdato aggiunto determinavano la scomparsa di ogni colorazione o la comparsa di una colorazione intensa, dovuta all'azzurro di molibdeno puro, dimostrando che l'intervallo utile del pH è funzione sensibilissima della concentrazione del molibdato e viceversa. Cioè le condizioni che sembravano essere ottime lo erano solo per un campo molto ristretto di alcuni parametri che le determinavano, confermando inoltre le osservazioni effettuate in precedenza da uno di noi ⁽¹⁾ in occasione di una applicazione del metodo di BARTLET, WOOD e CHAPMAN.

Tali condizioni sono estremamente critiche. Infatti è sufficiente un piccolo errore nel prelevamento del reattivo molibdico, che è in soluzione fortemente acida, per provocare un forte spostamento del pH, con il che si sconfina immediatamente nella zona dell'assenza di colorazione o nella zona della formazione dell'azzurro di molibdeno puro. Per diminuire tale criticità è necessario aumentare la quantità totale presente di acido solforico, e corrispondentemente di molibdato, nelle proporzioni che saranno in seguito accertate. Ma oltre un certo valore la nozione di pH perde di significato e quindi si è preferito esprimere l'acidità in equivalenti di acido solforico.

Per queste ragioni si è iniziato uno studio più ampio sulla influenza della acidità in funzione della concentrazione del molibdato.

Sono state preparate quattro serie di campioni ad acidità totale in acido solforico: 0,25; 0,50; 1,0; 2,0 N, contenenti sempre la stessa quantità di arsenico (25 µg; 0,5 µg/cm³) e di idrazina solfato (0,001 g; 0,002%) e in ogni serie è stata variata sistematicamente la quantità di ammonio molibdato espressa come concentrazione totale, cioè senza tener conto della quantità che reagisce per dar luogo al complesso arseno-molibdico, riferita al volume finale. Per ogni campione è stato preparato il corrispondente testimone ad uguale acidità e concentrazione di solfato di idrazina e ammonio molibdato. Con un pH-metro è stato controllato il valore del pH fino a che ha avuto senso effettuare tale misura. Per tale grandezza sono stati letti i valori: 0,88-0,89 per la serie 0,25 N, 0,65-0,70 per quella 0,5 N, 0,36-0,38 per quella 1,0 N, con piccole oscillazioni dovute probabilmente ad un effetto tampone dei reattivi. Tali numeri hanno però attualmente soltanto un valore relativo nei riguardi del control-

lo della costanza e riproducibilità delle acidità. Il colore è stato sviluppato per riscaldamento a bagno-maria bollente per 10'. Dopo raffreddamento e controllo del volume, sono state lette le estinzioni, sia dei cam-

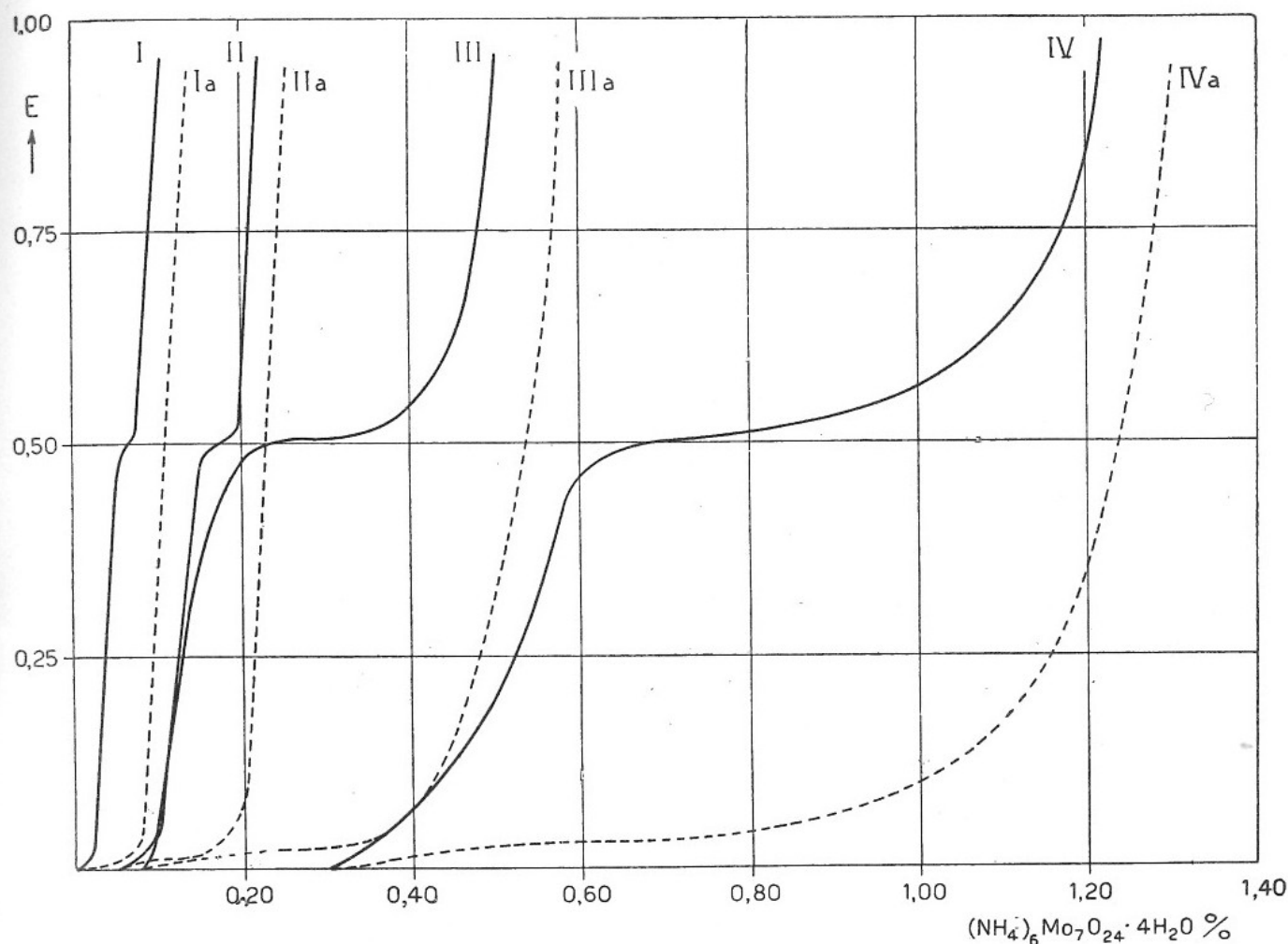


Fig. 3. - Estinzione misurata su arsenomolibdato ridotto ($\text{As} = 25 \mu\text{g}$; $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) in dipendenza dell'acidità e della concentrazione del molibdato. Curve I, II, III, IV campioni contenenti As; curve Ia, IIa, IIIa, IVa testimoni senza arsenico. Acidità: coppia I, Ia $0,25 \text{ N}$; coppia II, IIa $0,5 \text{ N}$; coppia III, IIIa 1 N ; coppia IV, IVa 2 N .

pioni con arsenico che dei testimoni, contro acqua distillata, a $800 \text{ m}\mu$, in vaschette da 4 cm di spessore.

I risultati sono riportati in fig. 3.

c) Controllo del riducente.

Il solfato di idrazina è il riducente più impiegato nella determinazione colorimetrica dell'arsenico con il metodo all'azzurro di molibdeno. I vantaggi del suo impiego sono stati sufficientemente illustrati da MORRIS e CALVERY (²³) e da BOLTZ e MELLON (⁵). I risultati del nostro lavoro con-

cordano con quelli della letteratura sia per quanto riguarda la non criticità della sua concentrazione, logicamente per quantità sufficientemente maggiori a quelle necessarie alla riduzione, sia per la sua trasparenza alla lunghezza d'onda di misura anche dopo riscaldamento in ambiente fortemente acido.

Tutto il nostro lavoro è stato effettuato impiegando tale sostanza in quantità tale che la concentrazione finale risultasse uguale a 0,002%.

E' stato inoltre preso in esame l'acido ascorbico, il quale possiede tutte le qualità positive del solfato di idrazina e forse è più facile da ottenere ad un elevato grado di purezza. L'acido ascorbico però, nelle condizioni di sviluppo del colore prescelte, deve essere impiegato ad una concentrazione notevolmente superiore a quella del solfato di idrazina, come più specificatamente indicato in seguito.

Per controllare una eventuale influenza dell'acido ascorbico sulla posizione del massimo di assorbimento, sono stati registrati gli spettri relativi a campioni con colore sviluppato impiegando tale riducente. I risultati sono identici a quelli ottenuti impiegando solfato di idrazina.

Data l'attendibilità dei risultati ottenuti con questi due reattivi, entrambi di agevole trattabilità, non è stato esteso lo studio ad altri riducenti, come ad es. il cloruro stannoso, anche essi impiegati da altri autori (2, 3, 24, 25) ma più difficili da ottenere puri, di più difficile conservazione e di minore maneggevolezza.

d) *Temperatura di sviluppo del colore e durata del riscaldamento.*

Le prove sono state effettuate su soluzioni ad acidità: 0,5 N; 1,0 N e 2,0 N in acido solforico, con concentrazione costante di solfato di idrazina e con la quantità di molibdato precedentemente trovata ottima per le varie acidità. Ogni campione conteneva la stessa quantità di arsenico (25 µg; 0,5 µg/cm³) e per ognuno di essi era preparato il relativo testimone.

Dopo alcune prove a temperature comprese tra 60° e 100°C il riscaldamento era effettuato a bagno-maria bollente per 5' - 10' - 15' - 20'. I risultati hanno dimostrato, in accordo con la letteratura, che 10' sono sufficienti allo sviluppo completo del colore che rimane inalterato per più di 12 ore.

Controllando l'acido ascorbico, si è osservato che alla concentrazione finale dello 0,005% non si otteneva in 15' uno sviluppo completo del colore. Aumentando la concentrazione allo 0,01% il completo svolgimento del colore si otteneva in 10'.

c) *Influenza dei sali neutri.*

E' stata studiata la influenza dei sali neutri sulle condizioni di sviluppo del colore in vista di una eventuale preliminare neutralizzazione dell'acido distillato (cfr. parte II).

Inizialmente sono state analizzate alcune serie di campioni analoghe a quelle preparate per lo studio dell'estinzione in funzione del pH, contenenti in più quantità variabili, da serie a serie, di solfato di sodio. I risultati mostrano l'assoluta assenza di qualsiasi azione di disturbo nel campo utile di pH.

In seguito sono state analizzate più serie di campioni ad acidità 1 N e 2 N, analoghe a quelle di uguale acidità analizzate in precedenza, contenenti però anche solfato di sodio, bromuro di sodio e solfato di ammonio, singolarmente o in miscela, alla concentrazione complessiva del 0,5%. Neanche in questo caso sono state riscontrate differenze con i corrispondenti campioni uguali in tutto salvo che per il contenuto in sali neutri aggiunti.

DISCUSSIONE

Osservando la fig. 3 è possibile trarre le seguenti deduzioni:

1) Per ogni valore di acidità esiste una concentrazione, o un intervallo di concentrazione, del molibdato per il quale l'estinzione misurata presenta un minimo di criticità corrispondente al punto di flesso sul valore di estinzione vicino a 0,5, per la quantità di arsenico, il volume finale e lo spessore di osservazione utilizzati.

2) Entro tale intervallo, l'estinzione di una uguale quantità di arsenico è costante ed il corrispondente testimone praticamente trasparente.

3) All'aumentare dell'acidità, l'intervallo suddetto aumenta di ampiezza, passando da valori molto piccoli, per una acidità pari a 0,25 N, a valori piuttosto grandi per una acidità pari a 2,0 N, il che significa una diminuzione notevole della criticità in conseguenza di piccole eventuali variazioni della concentrazione.

4) Dall'andamento delle curve, e tenuto conto delle correzioni, risulta evidente come il parametro predominante per l'ottenimento di valori di estinzione corretti non sia la concentrazione o la quantità assoluta di acido o di reattivo molibdico singolarmente presi, ma piuttosto il loro rapporto. Ciò risulta evidente dalla tabella 2 la quale è stata costruita par-

tendo dal flesso suddetto per la curva IV (che presenta il tratto più ampio di costanza di estinzione) correggendone il valore per l'estinzione del testimone nelle stesse condizioni e facendo quindi il rapporto tra $\frac{[\text{molibdato}]}{[\text{ac. solforico}]}$ per i corrispondenti valori corretti dell'estinzione per le altre serie. Dato l'errore di lettura sempre maggiore è lecito presumere che il rapporto suddetto sia veramente il parametro determinante.

TABELLA 2

Rapporto tra le quantità assolute del molibdato di ammonio e dell'acido solforico nel punto di minore criticità delle serie ad acidità differente.

Acidità della serie	0,25 N	0,50 N	1,0 N	2,0 N
Estinzione (*) al punto di flesso . . .	0,500	0,500	0,505	0,500
Estinzione del testimone al punto di flesso	0,015	0,025	0,020	0,030
Estinzione corretta al punto di flesso	0,485	0,475	0,485	0,470
Moli totali di ammonio molibdato nel punto di flesso $\times 10^4$	0,262	0,687	1,011	2,831
Rapporto relativo al punto di flesso: $\frac{[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \cdot 10^2$	0,42	0,55	0,40	0,57

(*) Il valore dell'estinzione espresso con tre cifre decimali significative risulta come media di un elevato numero di misure. L'errore sperimentale di una singola misura è però di $\pm 0,01$ unità di estinzione.

5) Se in ogni serie il valore dell'estinzione ottenuto per le soluzioni contenenti arsenico viene corretto per l'estinzione dovuta alla formazione dell'azzurro di molibdeno puro ottenuto nelle stesse condizioni, si ottiene un valore limite costante indipendente dalla quantità e concentrazione dei reattivi che rappresenta evidentemente l'estinzione propria dell'arsenomolibdato ridotto, la cui composizione deve essere pertanto perfettamente costante e riproducibile.

6) Risulta allora dimostrata non esatta la affermazione che a valori alti di acidità la reazione non sia completa, con relativa diminuzione dell'estinzione propria dell'arsenomolibdato ridotto, mentre a valori bassi di acidità si colora il molibdato in eccesso. Entrambe tali cause di

errore sono dovute solamente ad un rapporto errato tra acidità e concentrazione del molibdato.

Essendo conveniente operare in condizioni non critiche converrebbe pertanto lavorare alle concentrazioni più acide possibili con relativo più ampio intervallo di concentrazione utile di molibdato. Per ragioni di praticità e maneggevolezza è sufficiente lavorare in ambiente 1,0 N. In tali condizioni piccoli errori di prelevamento dei reattivi non alterano in modo sensibile il valore optimum del rapporto.

7) Risultano comprensibili e logicamente interpretate le differenti condizioni di sviluppo del colore elaborate dai vari autori, con ampia riserva però su quelle che sono definite condizioni ottime.

Come conclusione delle esperienze effettuate si propone di eseguire la colorimetria finale in ambiente acido per acido solforico alla concentrazione 1,0 N, aggiungendo molibdato di ammonio in quantità tale che la concentrazione finale risulti del 0,25%, come già proposto da BOLTZ e MELLON, con inoltre concentrazioni finali del 0,002% in solfato di idrazina, o del 0,04% in acido ascorbico. Il colore va sviluppato a bagnomaria bollente per 10'. L'estinzione viene misurata a 800 m μ .

In tali condizioni, per un volume finale di 50 cm³, il campo di concentrazione utile, per misurare in vaschette da 4 cm, si estende da 0,0 a 30,0 μ g di arsenico, cioè da 0,0 a 0,6 μ g/cm³ di concentrazione finale, come più chiaramente specificato in seguito.

Nella eventualità di una acidità preesistente dovuta o al metodo di separazione o ad altra causa, visti i risultati dello studio dell'influenza del solfato di sodio, bromuro di sodio e del solfato di ammonio sulla misura di estinzione effettuata nelle condizioni riportate sopra, è utile una neutralizzazione preliminare con idrato di ammonio, in modo da poter riportare con sicurezza l'acidità finale al valore 1,0 N.

Si riporta qui di seguito in dettaglio il procedimento adottato ed i risultati relativi alla determinazione dell'intervallo utile di concentrazione dell'arsenico ed alla curva di taratura.

Reattivi:

- Soluzione standard di As(V) contenente 5 μ g/cm³;
- Soluzione di ammonio molibdato al 2,50% in acido solforico 10 N (*);
- Soluzione acquosa di solfato di idrazina allo 0,05% p/v;
- oppure soluzione acquosa di acido ascorbico allo 0,25% p/v.

(*) La soluzione di ammonio molibdato è stata preparata a concentrazioni di sale e di acido solforico tali che un solo prelevamento sia sufficiente per ottenere le concentrazioni finali necessarie dei reattivi in questione.

Dopo il prelevamento con una buretta di precisione della soluzione standard di As(V), si aggiungono 5 cm³ di soluzione di ammonio molibdato, 2 cm³ di soluzione di solfato di idrazina e si porta a volume a quasi

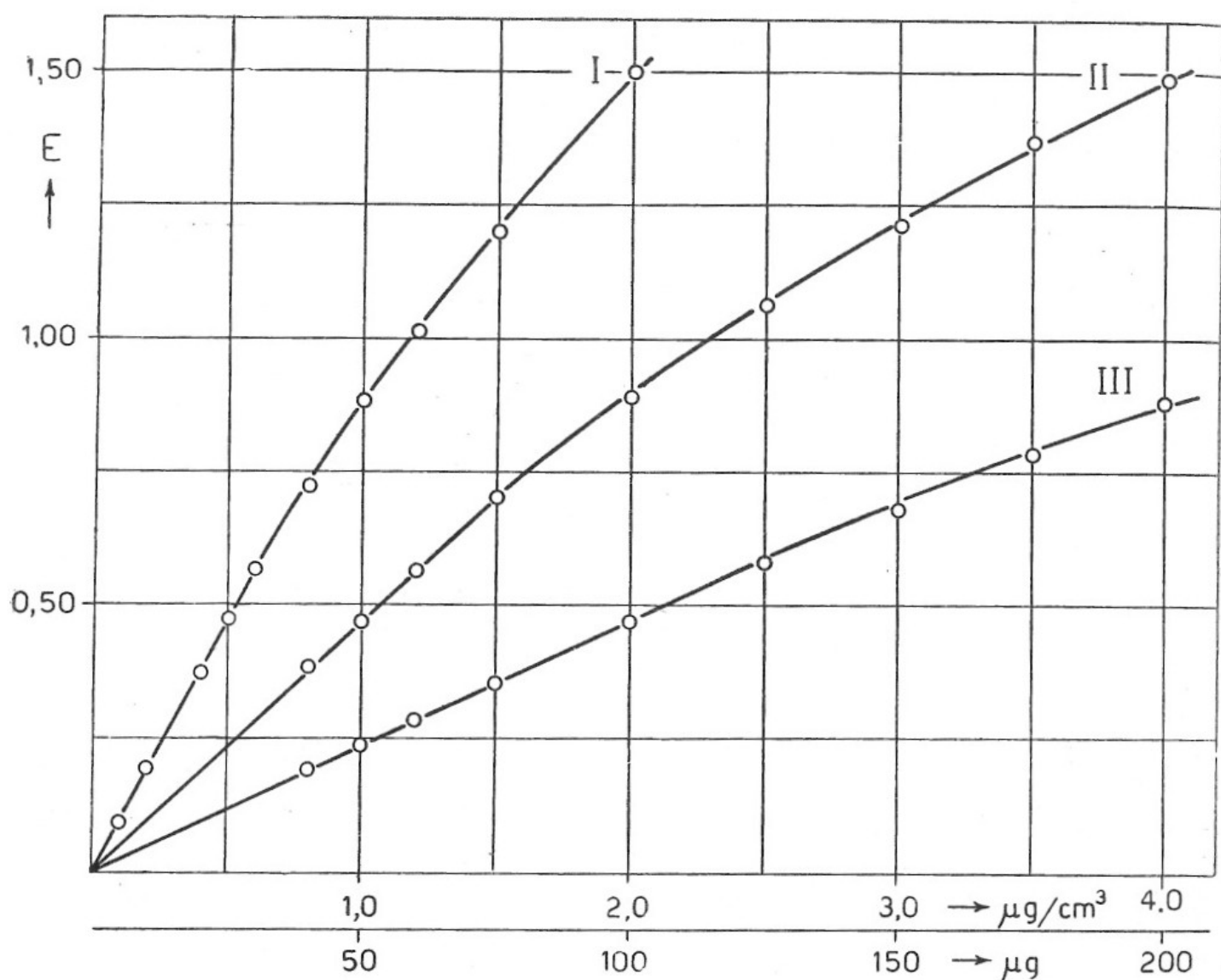


Fig. 4. - Diagrammi di taratura per la determinazione dell'arsenico. Curva I: vaschette da 4 cm; curva II: vaschette da 2 cm; curva III: vaschette da 1 cm.

50 cm³. Si prepara contemporaneamente il corrispondente testimone senza arsenico. Dopo riscaldamento a bagno-maria bollente per 10' e raffreddamento si porta a volume e si misura l'estinzione a 800 mμ.

Per ottenere l'intervallo utile di concentrazione dell'arsenico sono state prelevate dalla soluzione standard, precedentemente analizzata con la massima esattezza, quantità variabili di arsenico pentavalente e ne sono state determinate le estinzioni corrispondenti dopo la reazione col relativo molibdico.

I risultati ottenuti sono stati riportati in grafico nella fig. 4. L'intervallo utile, entro il quale è rigorosamente rispettata la legge di

Lambert-Beer, per lo spessore massimo utilizzabile, risulta compreso tra 0,0 e 30,0 μg di arsenico, cioè tra 0,0 e 0,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ di soluzione finale.

L'intervallo di lavoro può però essere ampliato usando vaschette da 20 e 10 mm, in quanto la pendenza meno accentuata della curva permette che la deviazione rientri nell'errore sperimentale per quantità di arsenico fino a 75 μg e 125 μg , cioè 1,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e 2,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ sempre di soluzione finale, rispettivamente per vaschette da 20 e da 10 mm. Accettando ancora un leggero incurvamento del diagramma di taratura l'intervallo suddetto può essere ampliato come illustrato dalla fig. 4.

L'errore strumentale pari a 0,01 unità di estinzione corrisponde a 0,5 μg di As nel caso di vaschette da 4 cm, a 1,0 μg per vaschette da 2 cm, a 2,0 μg per vaschette da 1 cm.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori di Chimica - Luglio 1962.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) MILAZZO G. - *Chim. Ind.*, 41: 128 (1959).
- (²) OSMOND F. - *Bull. Soc. Chim.*, 47: 745-8 (1887).
- (³) DENIGÉS G. - *Compt. rend.*, 171: 802 (1920).
- (⁴) WOOD J. T. e MELLON M. G. - *Ind. eng. Chem. anal. Ed.*, 13: 760 (1941).
- (⁵) BOLTZ D. F. e MELLON M. G. - *Ind. eng. Chem. anal. Ed.*, 19: 873 (1947).
- (⁶) GANDOLFO N. - *Rend. Ist. sup. Sanità*, 11: 140-196 (1948).
- (⁷) BERGAMINI C. - *Anal. chim. Acta*, 4: 153-8 (1950).
- (⁸) KINGSLEY G. R. e SCHAFFERT R. R. - *Ind. eng. Chem. anal. Ed.*, 23: 914 (1951).
- (⁹) BARTLET J. C., WOOD M. e CHAPMAN R. A. - *Anal. Chem.*, 24: 1821 (1952).
- (¹⁰) EVANS R. J. e BANDEMER S. L. - *Anal. Chem.*, 26: 595 (1954).
- (¹¹) JEAN M. - *Compt. rend.*, 240: 2237 (1955).
- (¹²) OTA K. e MORI S. - *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)* 5: 708-9 (1956).
- (¹³) LITINSKIJ I. M. e POZDNYAKOVA T. D. - *Nekotorye Vosprosy Farmatsii, Sbornik Nanch.Trudov Uyssh. Farm. Ucheb. Zavedenii Ukr. S.S.R.*, 58: 62 (1956).
- (¹⁴) JEAN M. - *Anal. chim. Acta*, 14: 172 (1956).
- (¹⁵) FINKEL'SHTEIN D. N. e KRYUCHKOVA G. N. - *Zhur. Anal. Khim.*, 12: 196-200 (1957).
- (¹⁶) Analytical Methods Committee, *Analyst*, 85: 629 (1960).
- (¹⁷) DRUELL N. - *Chim. anal.*, 43: 165 (1961).
- (¹⁸) MIGEON E. e MIGEON J. - *Chim. anal.*, 43: 276-279 (1961).
- (¹⁹) YUASA T. - *Rep. Gov. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, 56: n. 2, 43-50 (1961).
- (²⁰) SULTZABERGER J. A. - *Ind. eng. Chem. anal. Ed.*, 13: 760 (1941).
- (²¹) KITSON R. E. e MELLON M. G. - *Ind. eng. Chem. anal. Ed.*, 16: 466 (1944).
- (²²) BOHNSTEDT U. e BUDENZ R. - *Z. anal. Chem.*, 159: 96 (1957-1958).
- (²³) MORRIS H. J. e CALVERY H. O. - *Ind. eng. Chem. anal. Ed.*, 9: 447 (1937).
- (²⁴) FISKE C. H. e SUBBARROW Y. - *J. biol. Chem.*, 66: 375 (1925).
- (²⁵) VISENTIN B. e GANDOLFO N. - *Ann. Chim. appl.*, 33: 111 (1943).