

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

Riassunto. — E' stato preso in esame il metodo di separazione dell'arsenico basato sulla distillazione dell'As(V) in presenza di acido solforico e bromuro di potassio. E' stata dimostrata la non criticità del rapporto acqua: acido solforico e del riscaldamento ed è stata messa a punto una metodica semplificata. Inoltre si è accertato che nelle condizioni di distillazione l'As(III) viene ossidato e distilla anch'esso.

Il metodo del dosaggio dell'arsenico con il procedimento di separazione suddetto e con la colorimetria all'azzurro di molibdeno è stato provato per due tipici casi di analisi di tracce.

Summary. — The method of separation of arsenic by distillation of As(V) in the presence of sulfuric acid and potassium bromide has been studied. The water-sulphuric acid ratio and the effect of heating have been shown not to be critical, and a simplified methodology has been studied. Moreover, it has been ascertained that As(III) itself becomes oxidized and distilles under the distillation conditions used.

The method of arsenic determination used with the above mentioned separation and with molybdenum blue colorimetry are illustrated by two typical analyses of traces.

INTRODUZIONE

Nella prima parte della presente ricerca ⁽¹⁾ sono stati esaminati criticamente e messi a punto i vari fattori che influenzano la misura spettrofotometrica dell'arsenico con il metodo all'azzurro di molibdeno. In questa seconda parte sarà discussa la separazione dell'arsenico dal sistema che lo contiene e sarà applicato il metodo globale a due casi concreti di analisi di tracce.

Dalle notizie ricavate in letteratura è sembrato che il metodo di separazione per distillazione dell'arsenico pentavalente da una soluzione solforica contenente bromuro di potassio fosse preferibile, per la sua semplicità, agli altri metodi, basati sullo svolgimento dell'arsina o sulla distillazione del cloruro d'arsenico trivalente e pertanto esso è stato riesaminato a fondo.

La distillazione dell'arsenico pentavalente in presenza di acido solforico e bromuro di potassio è stata descritta da MAGNUSON e WATSON (2), da MAREN (3) e da BARTLET, WOOD e CHAPMAN (4).

Non è noto con sicurezza quale composto di arsenico pentavalente distilli in tale operazione. Secondo gli autori suddetti si tratterebbe di un bromuro di arsenico pentavalente che però non solo non è stato mai isolato ma è perfettamente ignorato in tutta la letteratura trattatistica. Dato che lo scopo di questa ricerca non è l'identificazione e la caratterizzazione del composto di arsenico responsabile della distillazione, ma piuttosto la ricerca delle migliori condizioni analitiche per la determinazione dell'arsenico, ci si accontenta della constatazione che l'arsenico nelle condizioni suddette, e cioè da una soluzione solforica concentrata in presenza di bromuro di potassio, distilla quantitativamente come arsenico pentavalente, determinabile secondo il metodo descritto nella parte I mediante la reazione dell'azzurro di molibdeno.

In letteratura si trovano notizie discordanti circa le condizioni migliori di distillazione ed in particolare circa la concentrazione dell'acido solforico, la quantità di acido bromidrico che passa nel distillato, la durata della distillazione ecc., come se tali condizioni fossero piuttosto critiche. Data la importanza della acidità sulla reazione di sviluppo del colore, sembrerebbe lecito presumere che molti risultati incerti attribuiti alla distillazione debbono essere invece addebitati alle non corrette condizioni di sviluppo del colore ed in tal senso è stato pertanto eseguito un controllo sperimentale.

PARTE SPERIMENTALE

SOLUZIONI:

- Soluzione standard di As (V) contenente $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$
- Soluzione standard di As (III) contenente $6,4 \mu\text{g}/\text{cm}^3$
- Soluzione acquosa di bromuro di potassio al 30% p/v
- Soluzione di acido solforico conc. p.p.a.
- Soluzione di acido solforico 10 N
- Soluzione di idrato di ammonio conc. ottenuta per gorgogliamento in acqua bidistillata di ammoniaca gassosa compressa
- Soluzione alcoolica di fenoltaleina all'1% p/v
- Soluzione di ammonio molibdato al 2,5% in acido solforico 10 N
- Soluzione acquosa di solfato di idrazina al 0,05% p/v o soluzione acquosa di acido ascorbico allo 0,25% p/v

APPARECCHIATURA.

L'osservazione precedentemente effettuata da uno di noi ⁽⁵⁾, relativa al fatto che si ottenevano uguali risultati impiegando sia l'apparecchio, piuttosto complesso, di MAGNUSON e WATSON sia una apparecchia-

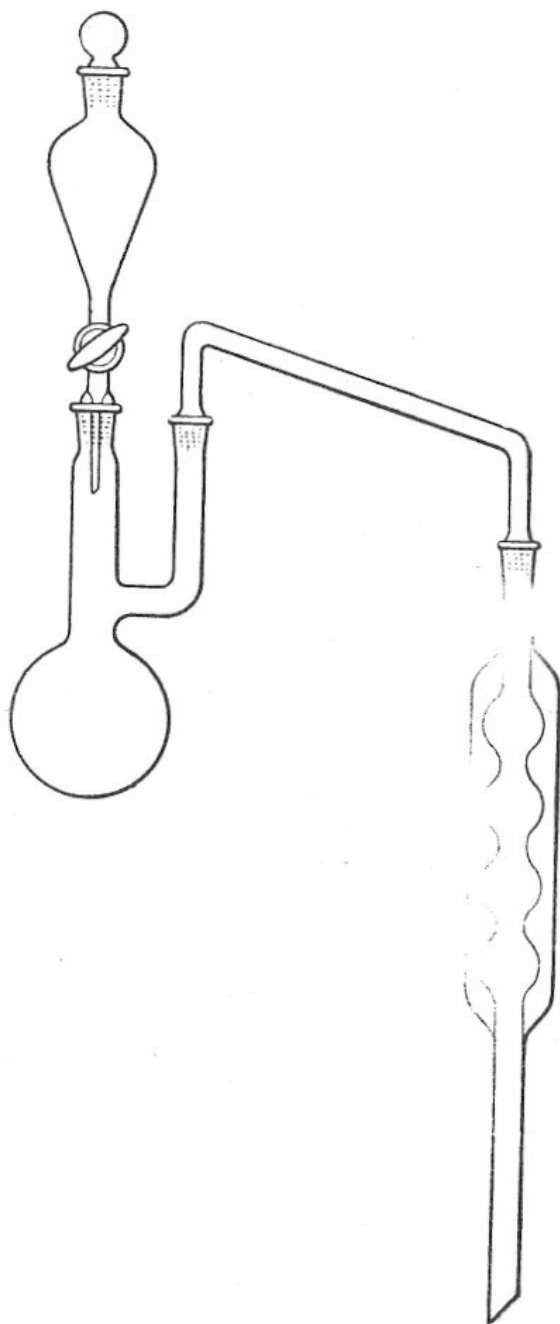


Fig. 1. - Apparecchiatura per la distillazione.

tura molto più semplice, ha suggerito l'adozione di quest'ultima. Essa è illustrata nella fig. 1 e consta di un pallone da distillazione a due colli, tipo CLAISEN, un imbuto separatore, un raccordo ed un refrigerante, il tutto collegato mediante smerigli normalizzati. Il riscaldamento è effettuato mediante un comune becco MEKER.

Sono state preparate 4 serie di campioni, contenenti rispettivamente 5; 7,5; 10; 15 cm³ di acido solforico conc. sempre per la stessa quantità di acqua. Ogni serie viene preparata ponendo nel pallone da distillazione l'acido solforico e 10 cm³ di acqua distillata contenente l'As (V) in quantità variabile da 5 a 30 µg; aggiungendo poi, mediante l'imbuto separatore, 2 cm³ di soluzione di bromuro di potassio e successivamente 3 cm³ di acqua distillata per lavaggio. Quindi per una quantità totale di acqua pari a 15 cm³ si ottengono rapporti in volume acqua:acido solforico pari a 1; 1,5; 2; 3. Successivamente si effettua la distillazione a fiamma diretta avendo cura di proteggere il recipiente di raccolta dal calore riverberato allo scopo di evitare perdite di arsenico. Tali perdite in assenza della misura precauzionale suddetta sono state effettivamente riscontrate. L'operazione è completa in 5' circa, dopo i quali si formano fumi bianchi persistenti dovuti a nebbia solforica, essendo praticamente terminato il passaggio del distillato acquoso. Per maggiore sicurezza, dopo raffreddamento, si introducono altri 5 cm³ di acqua distillata e si ripete l'operazione. Il distillato, più l'acqua di lavaggio del raccordo e del refrigerante, viene trasferito in palloni tarati da 50 cm³, addizionato di alcune gocce di soluzione di fenoltaleina e reso leggermente alcalino con la soluzione concentrata di idrato di ammonio aggiunta goccia a goccia. È da evitare l'impiego di una soluzione di idrato sodico dato il pericolo di introdurre quantità variabili e notevoli di silice. Si aggiunge quindi tanto acido solforico 10 N quanto basta appena per far scomparire il colore roseo della fenoltaleina e successivamente vengono aggiunti i reattivi per la colorimetria, cioè 5 cm³ di soluzione di ammonio molibdato, che essendo 10 N in acido solforico, permette di ottenere una acidità finale pari a 1 N, e 2 cm³ di soluzione di solfato di idrazina. Sviluppato il colore come precedentemente descritto (cf. parte I) a bagno maria-bollente per 10', si legge l'estinzione in vaschette da 4 cm a 800 mµ.

Per tutte le serie, sono stati preparati i corrispondenti campioni senza arsenico come testimoni.

I risultati ottenuti, raccolti nella Tabella 1, hanno dimostrato che il rapporto acqua:acido solforico non influenza la distillazione. I valori di estinzione ottenuti per i vari punti non differiscono, entro l'errore sperimentale, da serie a serie e sono costanti e ripetibili. Le corrispondenti quantità di arsenico, calcolate mediante la curva di taratura costruita (cfr. parte I) direttamente, senza distillazione, partendo da una soluzione standard di As (V), dimostrano che i recuperi sono costanti e praticamente totali entro l'errore sperimentale, forse con la perdita di qualche unità per cento per i valori più alti, e che quindi l'intero procedimento può essere considerato messo a punto in modo soddisfacente.

Influenza del rapporto acqua: acido solforico sulla distillazione di differenti quantità di arsenico.

As aggiunto μg	Rapporto volumi H ₂ O: H ₂ SO ₄								Media As trovato μg
	1		1,5		2		3		
	E	As μg	E	As μg	E	As μg	E	As μg	
5	0.097	5,2	0.109	5,75	0,099	5.25	0.089	4.75	5,25
10	0.207	10,7	0.184	9,75	0,195	10.25	0,198	10,5	10.3
20	0,387	20,3	0,376	19,8	0,380	20,0	0,385	20, 5	20.1
25	0.479	25.2	0.468	24,6	0,469	24,75	0,450	23,75	24,6
30	0.547	28,8	0,550	29,0	0,555	29,25	0,550	29,0	29,0

La distillazione è stata effettuata anche in presenza di As (III) in quantità variabili che, nelle condizioni di esperienza, durante la distillazione viene ossidato quantitativamente ad As (V), distilla e può essere quindi dosato.

DISCUSSIONE

Le esperienze effettuate hanno dimostrato che la distillazione non è influenzata dalla modalità del riscaldamento, nè dal rapporto volumetrico iniziale acqua:acido solforico entro gli ampi limiti sperimentati.

L'importanza della non criticità di detto rapporto è notevole perchè permette una maggiore adattabilità del metodo alle esigenze dell'operatore: ad esempio nella mineralizzazione di campioni biologici o nella solubilizzazione in genere, diviene possibile impiegare quantità differenti di acido solforico a seconda della natura del campione e della quantità trattata, necessariamente proporzionale al contenuto in arsenico. Diventa possibile inoltre un rapido dosaggio dell'arsenico contenuto inizialmente come impurezza nell'acido solforico impiegato come reagente, il che è particolarmente importante data l'indispensabilità di tale reattivo per le analisi di arsenico.

Il metodo suddetto è stato applicato e collaudato in due problemi che sovente si presentano agli analisti e precisamente il dosaggio di tracce di arsenico nei reagenti puri per analisi e nei prodotti alimentari conservati.

L'arsenico è presente come traccia in tutti, o quasi, i reattivi puri per analisi e per particolari usi è necessario poterlo controllare con si-

curezza. In base a quanto descritto, tale controllo è facile per l'acido solforico puro per analisi, impiegato come reagente, mediante trattamento di una quantità nota di acido solforico conc. con una soluzione di bromuro di potassio e successiva distillazione, come precedentemente descritto. Nel distillato viene quindi sviluppato il colore, come descritto nella Parte I, e determinata l'estinzione in riferimento ad un testimone identico, salvo che nella operazione di distillazione che ovviamente manca. Le differenze di colorazione sono evidentemente da attribuire all'arsenico contenuto in tracce nell'acido solforico. Per controllo, allo stesso acido solforico sono state aggiunte quantità note di arsenico sia pentavalente che trivalente. I risultati, raccolti nella Tabella 2, mostrano, senza bisogno di ulteriori commenti, l'applicabilità del metodo all'analisi di tracce in reagenti puri.

TABELLA 2

Determinazione dell'arsenico nell'acido solforico p.p.a.

H ₂ SO ₄ conc. prelevato in cm ³	As (V) agg. µg	As (III) agg. µg	As totale trovato µg	Differenza As totale - As aggiunto, µg
15	—	—	2.4	2.4
15	—	—	2.25	2.25
15	—	—	2.7	2.7
15	—	—	3.2	3.2
15	25	—	27.0	2.0
15	25	—	28.0	3.0
15	—	32	34.5	2.5
15	—	32	34.0	2.0

Il secondo problema che sovente si presenta all'analista è il dosaggio di arsenico in conserve alimentari. Se tali conserve erano contenute in scatolame stagnato va tenuto conto che nelle condizioni descritte lo stagno distillerebbe anche esso e disturberebbe.

In tale caso l'unica differenza rispetto a quanto già detto consiste nella presenza di stagno in quantità relativamente forti rispetto a quelle dell'arsenico presente. Il controllo del metodo è stato pertanto limitato all'esame dell'influenza dello stagno ed alla sua eliminazione.

L'influenza dello stagno nella distillazione dell'arsenico in presenza di acido solforico e bromuro di potassio è stata studiata da BARTLET, WOOD e CHAPMAN (4). Come risultato delle loro esperienze, questi autori proposero la eliminazione preliminare dello stagno mediante estrazione del complesso stagno-cupferron in ambiente acido.

Già uno di noi (5) però aveva precedentemente adottato una ulteriore mineralizzazione del residuo della estrazione per evitare di portare

alla distillazione tracce di materiale organico (cupferron). E' stata accertata la influenza di tali residui che carbonizzano durante la distillazione e provocano perdite in arsenico, come dimostrato dalla Tabella 3 relativa all'analisi di soluzioni contenenti 700 μg di stagno e 25 μg di arsenico, nelle quali lo stagno è stato eliminato con 2 cm^3 di soluzione di cupferron al 5% e l'arsenico è stato determinato sia distillando direttamente le soluzioni residue della estrazione (serie I), sia mineralizzando tali soluzioni prima della distillazione (serie II).

TABELLA 3

Influenza dei residui dell'estrazione dello stagno sul recupero dell'arsenico dopo distillazione.

Arsenico recuperato μg	
Serie I	Serie II
22	24
23	25
21	24,5
23,5	24,7
20	25,5
22	24,7
19	24,5
22	—
21,5	—
Valori medi	
21,5	24,7

I risultati raccolti nella Tabella 3 mostrano senza bisogno di ulteriori commenti la necessità di una successiva distruzione delle tracce di materiale organico rimaste in soluzione dopo la estrazione dello stagno con cupferron, nonchè l'attendibilità dei risultati ottenuti, anche in questo caso, con il metodo globale proposto.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori di Chimica, luglio 1962.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MILAZZO G. e MEZI E. - Rend. Ist. sup. Sanità, nota precedente.
- (2) MAGNUSON H. J. e WATSON E. - Ind. eng. Chem. anal. Ed., 16: 339 (1944).
- (3) MAREN T. H. - Ind. eng. Chem. Anal. Ed., 18: 521 (1946).
- (4) BARTLET J. C., WOOD M. e CHAPMAN R. A. - Anal. Chem., 24: 1821 (1952).
- (5) MILAZZO G. - Chim. Ind., 41: 128 (1959).