

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI

RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXX - ANNO 1973

I N D I C E

MEMORIE

TARDI A., VITTORINI S. - Le acclività delle vulcaniti del Monte Amiata e i loro rapporti con i caratteri geolitologici	Pag. 1
CRESCENTI U., GIANNELLI L., MARTINEZ DIAZ C., SALVATORINI G. - Tentativo di correlazione tra i piani Andalusiano e Messiniano	» 17
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - (+)(S)-3,4-dimethyl-1-pentyne and (+)(S)-3,4,4-trimethyl-1-pentyne: synthesis and enantiomeric purity	» 40
FERRARI G. A., MALESANI P. - Micromorphology and mineralogy of some acid brown soils (umbrepts) in the meadows of the Central calcareous Apennine (Abruzzo - Italy)	» 59
CAVAZZA S. - Su di una stima preliminare delle portate di magra del torrente Pesa	» 68
BROGINI A. L. - DECANDIA F. A., LAZZAROTTO A. - Studio stratigrafico e micropaleontologico del Cretaceo inferiore della Montagna dei Fiori (Ascoli Piceno - Teramo)	» 79
CREMONESI G., RADMILLI A. M., TOZZI C. - A proposito del Mesolitico in Italia	» 106
TAVANI G. - Ipotesi sulla presenza di grossi frammenti di gneiss e di calcare nella «pietra leccese» della Puglia	» 121
PATACCA E., RAU A., TONGIORGI M. - Il significato geologico della breccia sedimentaria poligenica al tetto della successione metamorfica dei Monti Pisani	» 126
CERRINA FERONI A., PATACCA E., PLESI G. - La zona di Lanciaia fra il Cretaceo inferiore e l'Eocene inferiore	» 162
BESSI C., GRAZZINI M. - Indagine chimica-strutturale di minerali di serpentino: analisi in spettroscopia IR e in microscopia elettronica	» 188
PELOSI P., GALOPPINI C. - Sulla natura dei composti mercurio-organici nelle foglie di tabacco	» 215
CECCONI S., RISTORI G. - Minerali argillosi di suoli derivati da diabase sotto differenti condizioni climatiche	» 221
BIGAZZI G., FORNACA RINALDI G. - Variazioni del contenuto di uranio nei sedimenti carbonatici di precipitazione chimica: possibili implicazioni paleoclimatiche	» 233
GIUSTI M., LEONI L. - X-ray determination of Ab content in K-feldspars	» 244
NOTINI P. - Stazioni preistoriche all'aperto in Garfagnana (Lucca)	» 249
COSPITO M., ZANELLO P., LUCARINI L. - Applicazione dell'elettrodo di mercurio a gorgogliamento alla voltammetria di ridiscioglimento anodico. Determinazione di zinco, cadmio, piombo e rame in acque naturali e di scarico industriale	» 266
CASOLI C. - Studi di idrogeologia carsica - 1° Considerazioni sulle diramazioni fossili presso quota -270 m nell'Antro di Corchia (Alpi Apuane - Lucca)	» 282
<i>Elenco dei soci per l'anno 1973</i>	» 305
<i>Norme per la stampa</i>	» 311

M. COSPITO, P. ZANELLO, L. LUCARINI (*)

APPLICAZIONE DELL'ELETTRODO DI MERCURIO A GORGOGLIAMENTO ALLA VOLTAMMETRIA DI RIDISCIoglimento ANODICO. DETERMINAZIONE DI ZINCO, CADMIO, PIOMBO E RAME IN ACQUE NATURALI E DI SCARICO INDUSTRIALE

Riassunto — Viene proposto un nuovo tipo di elettrodo a goccia di mercurio pendente, caratterizzato dal rinnovo periodico dello strato di diffusione, per la determinazione di zinco, cadmio, piombo e rame mediante voltammetria di ridisciooglimento anodico.

Si esaminano in modo sistematico i diversi fattori che influenzano l'analisi e l'effetto di sostanze interferenti. Vengono descritti nei dettagli le caratteristiche costruttive dell'elettrodo e il procedimento da usare per l'applicazione all'analisi di campioni di acque naturali e di scarico industriale.

Abstract — The application of a hanging mercury drop electrode with periodical renewal of the diffusion layer to anodic stripping voltammetry is proposed.

A systematic study of the factors influencing the determination of trace elements has been carried out in order to allow the method to be made sensitive and accurate.

A procedure is described for the simultaneous determination of zinc, cadmium, lead and copper in natural and waste waters. Data are given on the effect of various interfering substances. The lowest concentration that could be determined is $1 \cdot 10^{-7}$ M.

INTRODUZIONE

Il controllo della contaminazione chimica delle acque superficiali e sotterranee ha assunto al giorno d'oggi un'importanza essenziale per la sopravvivenza stessa dell'uomo.

I metodi strumentali di analisi chimica adatti alla determinazione del contenuto di sostanze contaminanti nelle acque si sono

(*) CAMEN, S. Piero a Grado, Pisa.

sempre più affinati in questi ultimi tempi, ed elementi in tracce dell'ordine di 10^{-7} - 10^{-8} M vengono validamente determinati mediante sistemi spettrometrici e polarografici che richiedono, frequentemente, una preconcentrazione dei sali disciolti.

Accanto a questi metodi, la voltammetria di ridiscioglimento anodico (o voltammetria di *stripping* anodico, ASV) si è dimostrata assai utile nella determinazione di bassi contenuti di cationi che sono in grado di dare amalgama col mercurio, senza necessità di preconcentrarli giacché la loro concentrazione vien fatta avvenire sull'elettrodo di mercurio mediante una elettrolisi che dura, di norma, non più di alcuni minuti. La tecnica di voltammetria di ridiscioglimento anodico consiste, infatti, in una pre-elettrolisi della soluzione in esame, per un tempo determinato, a un potenziale più negativo del potenziale di riduzione polarografica del catione da determinare; questa pre-elettrolisi provoca la concentrazione sull'elettrodo di una quantità di materiale sufficientemente grande da fornire nel successivo processo di discioglimento anodico, durante il quale il metallo depositato viene ossidato, una corrente misurabile. L'elettrodo a goccia di mercurio pendente e l'elettrodo a pellicola di mercurio depositata su platino o su grafite sono preferenzialmente utilizzati.

Nel presente lavoro viene descritto un metodo basato sulla utilizzazione di un nuovo elettrodo, introdotto per la prima volta in voltammetria di ridiscioglimento anodico, che permette la determinazione simultanea di zinco, cadmio, piombo e rame a livelli di frazione di ppm nelle acque. Il metodo è stato applicato all'analisi di campioni di acque naturali e di scarico industriale.

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiature

Per la registrazione delle correnti di discioglimento s'è fatto uso di un polarografo Atlas, modello Selector D, con velocità di scansione dei potenziali di 0,166 V/minuto.

Pre-elettrolisi e ridiscioglimento sono stati effettuati in una cella elettrolitica (fig. 1), nella quale viene assicurata una perfetta tenuta dall'ambiente esterno. Nel tappo di teflon sono inseriti l'elettrodo indicatore (a), l'elettrodo di riferimento (b), un elettrodo a goccia di mercurio (c), un cucchiaino di teflon di forma oppor-

tuna (d), due tubicini per l'ingresso e l'uscita dell'azoto (e, f), un imbuto per l'introduzione delle soluzioni (g).

L'elettrodo indicatore (fig. 2, a) è costituito da un filo di platino del diametro di 0,4 mm saldato in un sottile tubo di vetro. L'estremità del vetro e del metallo sono rese assolutamente piatte.

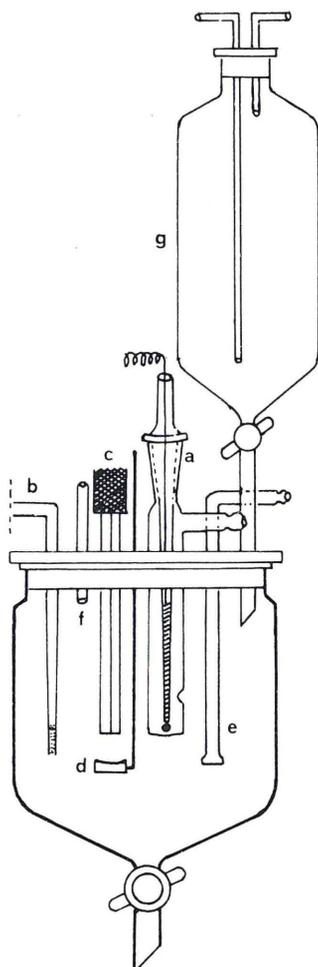


Fig. 1 - Cella elettrolitica utilizzata per la voltammetria di ridiscioglimento anodico.

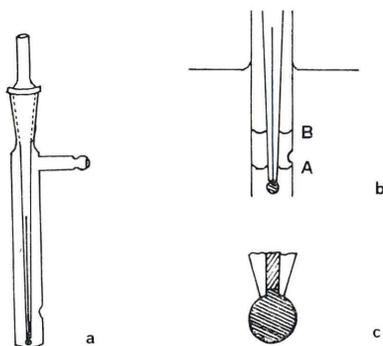


Fig. 2 - Elettrodo di mercurio a gorgogliamento con rinnovo periodico dello strato di diffusione.

con smeriglio fine e l'estremità del filo di platino viene poi disciolta per qualche millesimo di mm con acqua regia calda. Il tubo di vetro, entro il quale è saldato il filo di platino, è reso solidale

e coassiale con un tubo esterno che ha un diametro di circa 9 mm e che reca nella parte superiore una derivazione per l'entrata dell'azoto e nella parte inferiore un foro ellittico, di circa 9 mm² di sezione, che permette l'uscita laterale del gas durante il funzionamento. Questo avviene nel modo seguente: l'elettrodo è immerso nella soluzione in esame in modo che il foro per l'uscita laterale del gas si trovi almeno 1 cm al di sotto della superficie del liquido (fig. 2 b); tramite un pressostato e un flussometro, che garantiscono un'erogazione costante di azoto, vien fatto agire il gas sulla superficie del liquido compreso tra il tubo sottile e il tubo esterno dell'elettrodo. Ciò provoca un lento abbassamento del liquido fino al livello A; quando la bolla di gas fuoriesce dal foro laterale si ha un brusco innalzamento della superficie della soluzione fino al livello B, che provoca il rinnovo della soluzione a contatto con l'elettrodo. Sull'estremità del filo di platino vien fatto depositare un leggero spessore di mercurio facendolo funzionare come catodo in una cella elettrolitica contenente una soluzione concentrata di perclorato mercurioso in acido perclorico diluito, usando come anodo un pozzetto di mercurio. Al platino ricoperto di mercurio vengono fatte aderire, prima di ciascuna analisi, quattro gocce di mercurio prelevate, mediante il cucchiaino di teflon inserito nella cella, dall'elettrodo a goccia di mercurio (fig. 2, c). Di norma, sono utilizzate gocce pendenti di superficie 7,25 mm². La tecnica utilizzata per far aderire una grossa goccia di mercurio al platino è stata descritta da Ross et Al. [1956]. In base a questa sommaria descrizione, l'elettrodo indicatore può essere definito come «elettrodo a goccia pendente di mercurio a gorgogliamento, con rinnovo periodico dello strato di diffusione», il cui funzionamento è regolato dalle leggi stabilite per l'analogo elettrodo di platino ideato da Cozzi et Al. [1960; 1963 a; 1963 b].

Come elettrodo di riferimento è stato usato un elettrodo a calomelano saturo collegato alla cella mediante un ponte a setti porosi di piccola superficie contenente nitrato di potassio 0,2 M.

L'elettrodo a goccia, utilizzato per raccogliere le gocce di mercurio da applicare all'elettrodo indicatore, aveva una velocità di gocciolamento di 5 sec in nitrato di potassio 0,1 M e $m^{2/3} t^{1/6}$ pari a 1,537 mg^{2/3} sec^{-1/2}.

L'imbutto, della capacità di 50 ml, serve per l'introduzione di soluzioni rigorosamente disaerate quando si debba far uso della tecnica della sostituzione dell'elettrolita di *stripping*.

Reagenti

Il mercurio deve possedere un elevato grado di purezza. Per gli scopi del presente lavoro è stata sufficiente una doppia distillazione del mercurio per polarografia Merck.

Il nitrato di potassio, di grado analitico, deve essere purificato per cristallizzazione o per estrazione con ditizone, quando necessario. Di norma, s'è fatto uso di soluzioni 0,1 M, avendo trovato questo mezzo assai efficace per evidenziare i cationi in studio. La soluzione di nitrato di potassio tende ad assorbire anidride carbonica assumendo un pH leggermente acido: il gorgogliamento di azoto attraverso la soluzione provoca, dopo circa 15 minuti, la stabilizzazione del pH a 7,1.

L'acqua usata per preparare le soluzioni è stata distillata due volte in apparecchiatura di quarzo.

Prima di ogni prova le soluzioni in cella sono state disaerate con azoto purificato onde rimuovere ogni possibile traccia di ossigeno. Il gorgogliamento dell'azoto è stato, in ogni caso, protratto per almeno 20 minuti prima dell'analisi. Durante questa, inoltre, è stato mantenuto un flusso di azoto sopra la soluzione in modo da impedire contaminazioni da parte dell'ossigeno atmosferico.

Procedimento

Per determinare la concentrazione di zinco, cadmio, piombo e rame presenti in forma ionica nelle acque si pongono direttamente nella cella 50 ml di acqua, aggiungendo nitrato di potassio solido fino a concentrazione 0,1 M. Qualora si vogliano determinare, oltre ai metalli in soluzione, anche i metalli eventualmente assorbiti in microparticelle in sospensione, si effettua una mineralizzazione portando dapprima a piccolo volume un'aliquota misurata dell'acqua in esame, aggiungendo 1-2 ml di acido nitrico concentrato, evaporando più volte a secchezza per rimuovere completamente l'acido, e ridisciogliendo il residuo dei nitrati in 50 ml di nitrato di potassio 0,1 M. La rimozione completa dell'acido nitrico libero è essenziale per la determinazione dello zinco, ma non degli altri metalli.

Una volta posta la soluzione dentro la cella, si applica il tappo di teflon e si sistemano i diversi elettrodi e tubicini come è detto nel paragrafo precedente. Si fa gorgogliare l'azoto per circa 10 minuti. Mediante il cucchiaino di teflon si prelevano quattro gocce

di mercurio dal capillare dell'elettrodo a goccia tenuto rigorosamente sempre nelle stesse condizioni onde permettere la riproducibilità più assoluta. Le quattro gocce vengono fatte aderire all'estremità del filo di platino inserito nell'elettrodo indicatore e pretrattato come è detto altrove. Regolando il gorgogliamento dell'azoto attraverso l'elettrodo, questo è pronto al funzionamento.

Si fa gorgogliare azoto nella soluzione per altri 10 minuti; si solleva, quindi, il gorgogliatore dalla soluzione, mantenendo il flusso del gas sopra di essa. Si applica tra gli elettrodi un potenziale 0,25V più negativo del picco di discioglimento del metallo da determinare. La durata dell'elettrodeposizione va scelta in relazione alla concentrazione dello ione, o degli ioni, in esame così da ottenere correnti di picco leggibili. Trascorso il tempo di pre-elettrolisi stabilito, si riporta il potenziale a valori positivi (vs. ECS) con velocità di scansione di 0,166 V/minuto, registrando l'andamento delle correnti anodiche. In presenza di zinco, cadmio, piombo e rame si ottengono, nell'ordine, i relativi picchi di discioglimento aventi, nell'intervallo di concentrazioni da $0,1 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-6}$ M, i potenziali di circa $-0,86$ V (ECS), $-0,42$ V, $-0,21$ V, $+0,21$ V.

Nella fig. 3 è riportato il voltammogramma relativo al discioglimento (o *stripping*) di zinco, cadmio, piombo e rame pre-elet-

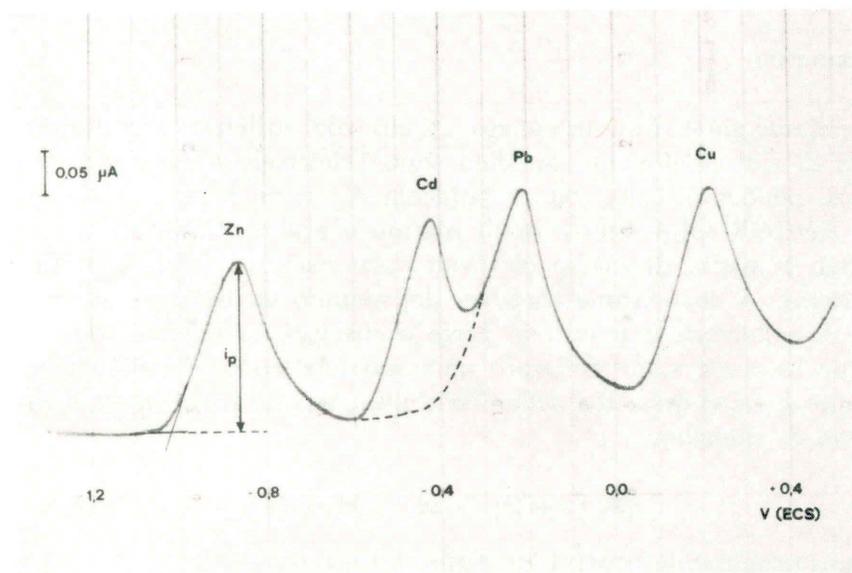


Fig. 3 - Voltammogramma con i picchi di discioglimento di zinco, cadmio, piombo e rame (Soluzione: Me^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M, KNO_3 0,1 M; pre-elettrolisi 10 min; t_{gorg} 2,05 sec).

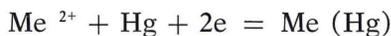
trodepositati per 15 minuti a $-1,3$ V (ECS) da una soluzione circa $1 \cdot 10^{-6}$ M di ciascun catione.

L'intensità di corrente di picco, misurate come è indicato nella stessa fig. 3, sono proporzionali alle concentrazioni. La determinazione di queste viene fatta col classico metodo delle aggiunte standard dopo il rinnovo dell'elettrodo con quattro nuove gocce di mercurio.

Talvolta, il discioglimento dei depositi metallici va fatto avvenire in un mezzo diverso dalla soluzione in esame. Il metodo della sostituzione dell'elettrolita di *stripping*, introdotto da ARIEL et Al. [1964] viene applicato quando, per la presenza di sostanze interferenti nella soluzione, è necessario scambiare questa con un altro mezzo elettrolitico nel quale il picco di discioglimento del metallo in esame non subisce, invece, interferenze. Per effettuare questa sostituzione si fa uso dell'imbuto (g, fig. 1) nel quale è stata preventivamente disaereata la soluzione di *stripping*. Questa vien fatta scendere, sotto azoto, entro la cella che è stata svuotata attraverso il rubinetto posto in basso, mentre l'elettrodo a goccia pendente, sul quale è depositato il metallo da determinare, è mantenuto in atmosfera inerte, al di fuori del contatto con l'ossigeno dell'ambiente esterno.

RISULTATI

Come già è stato accennato, gli elettrodi utilizzati in voltammetria di ridiscioglimento anodico sono l'elettrodo a goccia di mercurio pendente, l'elettrodo a pellicola di mercurio e, in taluni casi, elettrodi solidi inerti, quali platino e grafite. Caratteristica comune è quella di essere elettrodi stazionari sui quali vien fatta avvenire la deposizione catodica del metallo da determinare mentre la soluzione è tenuta in forte e costante agitazione. Nel presente lavoro è stato utilizzato un nuovo elettrodo, il cui funzionamento è stato descritto nella PARTE SPERIMENTALE, sul quale il processo di riduzione



è sostanzialmente controllato dalla diffusione.

Che il processo sia di tipo diffusivo è provato dal fatto che, ope-

rando in soluzione $0,1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-3}$ M dei cationi in studio e registrando le rispettive onde polarografiche, le correnti medie limite risultano proporzionali alle concentrazioni e il loro andamento con la temperatura è lineare, con coefficiente di temperatura nell'intervallo 25 - 50 °C inferiore al 2%, in accordo con quanto trovato da Cozzi et Al. [1963 a] per il corrispondente elettrodo di platino.

Il fatto che il processo relativo alla fase di pre-elettrolisi risulti controllato dalla diffusione ha fatto pensare alla possibilità di impiego dell'elettrodo in voltammetria di ridiscioglimento anodico. Sono stati, pertanto, esaminati diversi fattori sperimentali utilizzando una soluzione di nitrato di potassio 0,1 M come elettrolita di supporto.

Potenziale di pre-elettrolisi

I potenziali ai quali vengono fatte avvenire le deposizioni catodiche dei metalli devono essere 0,25 V più negativi dei relativi potenziali dei picchi di discioglimento (E_p). Nel presente lavoro sono stati scelti -1,3 V (ECS) per lo zinco, -0,9 V per il cadmio, -0,7 V per il piombo, -0,3 V per il rame: una differenza di $\pm 0,1$ V rispetto a questi valori non ha, comunque, effetto sull'intensità di corrente del picco di discioglimento (i_p), né sul potenziale E_p .

Superficie della goccia di mercurio

L'influenza di questa sull'intensità di corrente dei picchi di discioglimento è stata sperimentata nei confronti di una soluzione di Cd^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M. I risultati, riportati nella tab. I, mostrano che, nell'intervallo studiato, la relazione tra superficie esposta del mercurio e i_p non è lineare.

TABELLA I

Relazione tra superficie della goccia di mercurio e i_p

(Soluzione: Cd^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M, KNO_3 0,1 M; pre-elettrolisi 10 min; t_{gorg} 2,05 sec)

Superficie (mm ²)	4,65	6,05	7,25	8,50
i_p (μA)	0,140	0,157	0,170	0,176

Frequenza di rinnovo dello strato di diffusione

Affinché il processo all'elettrodo sia controllato dalla diffusione durante la fase di pre-elettrolisi, la frequenza del rinnovo dello strato di diffusione non deve essere troppo elevata (Cozzi et Al. [1963 a]). D'altra parte, la quantità di metallo depositata è fortemente dipendente dal tempo in gorgogliamento dell'azoto attraverso l'elettrodo, come è mostrato dai risultati riportati nella tab. II relativi a una soluzione di Cd^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M.

TABELLA II

Relazione tra frequenza di rinnovo dello strato di diffusione e i_p

(Soluzione: Cd^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M, KNO_3 0,1 M; pre-elettrolisi 5 min)

Tempo di gorgogliamento (sec)	1,85	2,05	2,15	2,55	2,90
i_p (μA)	0,0875	0,0850	0,0825	0,0775	0,0725

Dai risultati riportati si deduce che quanto più rapido è il gorgogliamento del gas attraverso l'elettrodo, tanto più alto è il valore di i_p . E' stato, pertanto, scelto il tempo di 2,0-2,1 sec che rappresenta un buon compromesso tra le due citate esigenze. E' altresì evidente che il tempo di gorgogliamento deve essere rigorosamente tenuto costante durante tutta l'analisi.

Temperatura della soluzione

L'intensità di corrente del picco di discioglimento è approssimativamente proporzionale alla temperatura. Nella pratica analitica si può però prescindere da una termostatazione della cella quando si operi col metodo delle aggiunte standard, ammettendo che durante l'effettuazione di una singola analisi la temperatura non subisca variazioni superiori a $\pm 0,5$ °C.

Tempo di pre-elettrolisi

Nella tab. III sono riportati i risultati di prove effettuate in soluzioni contenenti, ciascuna, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M.

TABELLA III

Relazione tra tempo di pre-elettrolisi e i_p (Soluzione: Me^{2+} $1 \cdot 10^{-6}$ M, KNO_3 0,1 M; t_{gorg} 2,05 sec)

Tempo di pre-elettrolisi (minuti)	Zn		Cd		Pb		Cu	
	i_p (μA)	i_p/t ($\mu\text{A min}^{-1}$)	i_p	i_p/t	i_p	i_p/t	i_p	i_p/t
3	0,042	0,0141	0,050	0,0167	0,045	0,0150	0,040	0,0133
5	0,070	0,0140	0,084	0,0168	0,075	0,0150	0,065	0,0130
7	0,095	0,0136	0,118	0,0169	0,101	0,0144	0,092	0,0132
10	0,136	0,0136	0,168	0,0168	0,142	0,0142	0,132	0,0132
15	0,192	0,0128	0,235	0,0157	0,214	0,0143	0,200	0,0133
20	0,245	0,0123	0,285	0,0143	0,265	0,0133	0,255	0,0128

Dai dati riportati si deduce che, per tutti i quattro cationi in studio e per tempi di pre-elettrolisi fino a 15 minuti, le intensità di corrente dei picchi di discioglimento sono proporzionali alla durata della deposizione catodica ($i_p/t \approx$ costante). Per tempi di pre-elettrolisi superiori non si ha più questa linearità. Quando la concentrazione dello ione da determinare è inferiore a $0,2 \cdot 10^{-6}$ M la durata della deposizione catodica può essere aumentata opportunamente.

Velocità di scansione dei potenziali

Il polarografo utilizzato consente due sole velocità di scansione dei potenziali, 0,166 V/minuto e 0,333 V/minuto. Con la prima di queste velocità (0,166 V/minuto), rispetto a quanto ottenuto con la seconda, a parità delle altre condizioni sperimentali, si ottengono intensità di corrente di picco leggermente più basse (6-7%). Si ha però una migliore risoluzione tra i diversi picchi quando nella soluzione sono presenti contemporaneamente più cationi, segnatamente Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Utilizzando un polarografo AMEL, modello 551/SU è stato possibile sperimentare una più vasta gamma di velocità di scansione

dei potenziali: analizzando i risultati ottenuti, il miglior compromesso è risultata la scansione di 0,200 V/minuto.

Relazione tra concentrazione ionica e i_p

I risultati sono riportati nella tab. IV. I valori di i_p sono, ciascuno, la media di tre differenti determinazioni su soluzioni di uguali concentrazioni.

TABELLA IV

Relazione tra concentrazione ionica e i_p

(Soluzione: KNO_3 0,1 M; pre-elettrolisi 10 min; t_{gorg} 2,05 sec)

Concentrazione ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot 10^6$)	Zn		Cd		Pb		Cu	
	i_p (μA)	i_p/c ($\mu\text{A}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 10^4$)	i_p	i_p/c	i_p	i_p/c	i_p	i_p/c
0,2	0,030	1,50	0,034	1,70	0,030	1,50	0,027	1,35
0,4	0,055	1,38	0,069	1,72	0,059	1,47	0,053	1,32
0,6	0,084	1,40	0,102	1,69	0,090	1,50	0,081	1,35
0,8	0,110	1,38	0,137	1,71	0,115	1,44	0,105	1,32
1,0	0,138	1,38	0,170	1,70	0,145	1,45	0,132	1,32

Nella fig. 4 sono riportati gli stessi risultati con le concentrazioni espresse come g/ml.

Nell'intervallo di concentrazioni riportato ($0,2\cdot 10^{-6}$ - $1\cdot 10^{-6}$ M) la proporzionalità tra i_p e concentrazione risulta verificata in maniera soddisfacente. Un'estensione di tale intervallo a concentrazioni ioniche inferiori è possibile, purché vengano introdotte più rigorose specifiche per i reagenti e per la vetreria.

Analisi di campioni sintetici

Diversi campioni sintetici, preparati aggiungendo quantità note di zinco, cadmio, piombo e rame a soluzioni di nitrato di potassio 0,1 M, sono stati analizzati mediante il procedimento descritto nella PARTE SPERIMENTALE. I risultati sono riportati nella tab. V.

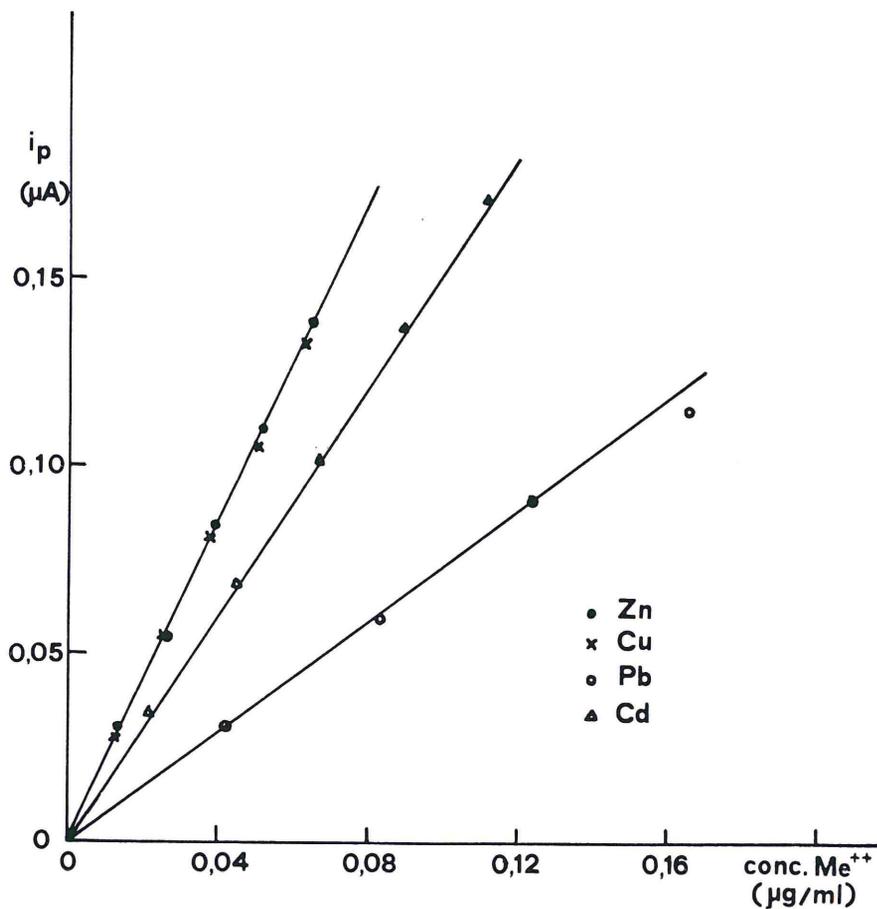


Fig. 4 - Relazione tra concentrazione ionica e intensità di corrente di picco. Pre-elettrolisi 10 min; t_{gorg} 2,05 sec).

TABELLA V

Determinazione di zinco, cadmio, piombo e rame in campioni sintetici

(Soluzione: 50 ml KNO_3 0,1 M; pre-elettrolisi 10 min; t_{gorg} 2,05 sec)

Elemento	Quantità aggiunta	Quantità trovata	
	(μg)	(μg)	(%)
Zn	0,654	0,690	105,8
	1,307	1,235	94,6
	2,615	2,600	99,3
	3,922	3,810	97,2

Cd	1,124	1,175	104,5
	2,248	2,260	100,6
	4,496	4,410	98,1
Pb	1,036	1,110	107,2
	2,072	2,105	101,6
	4,144	4,135	99,8
	8,288	8,020	96,8
Cu	0,635	0,670	105,5
	1,271	1,250	98,4
	2,541	2,560	100,7
	1,271	1,165 ^{a)}	91,7
	2,541	2,410 ^{a)}	94,8

a) metodo della sostituzione dell'elettrolita di *stripping*.

Interferenze

Lo studio delle interferenze è stato limitato a quegli ioni e sostanze che più comunemente entrano nella composizione delle acque naturali e di scarico industriale.

a) Ossigeno. La presenza di ossigeno disciolto nella soluzione aumenta la corrente del fondo e, anche a livelli minimi, interferisce fortemente sia nella fase di pre-elettrolisi, sia in quella di discioglimento, soprattutto per cadmio, piombo e zinco, deprimendo le correnti dei picchi e quindi peggiorando la sensibilità e la riproducibilità del metodo. L'ossigeno va, pertanto, accuratamente allontanato anche quando, applicando il metodo della sostituzione dell'elettrolita di *stripping*, l'elettrodo risulta non immerso nella soluzione.

b) Anioni. Nessuna interferenza è mostrata da solfati, carbonati e fosfati, anche se presenti in concentrazioni relativamente alte. I cloruri non interferiscono sulla determinazione di zinco, cadmio e piombo; interferiscono sulla determinazione del rame, se in concentrazione superiore a 0,5 g/l, a causa della loro reazione col mercurio dell'elettrodo a potenziali a ridosso di quello del picco di discioglimento del rame e la interferenza è tanto maggiore quanto più bassa è la concentrazione del rame. Dato che l'azione interferente dei cloruri si esplica nella fase di ossidazione e non durante quella di deposizione, che avviene a potenziali più negativi, l'interferenza viene eliminata adottando il metodo della sostituzione dell'elettrolita di *stripping*.

La presenza di anioni complessanti che occasionalmente possono essere presenti, specialmente nelle acque di scarico di industrie galvaniche, ha qualche influenza esclusivamente sui potenziali dei picchi ma non sulla determinazione dei metalli, dato che sempre viene utilizzato il metodo delle aggiunte standard.

c) Cationi. Nessuna interferenza è mostrata da ioni alcalini e alcalino-terrosi. I cationi la cui riduzione polarografica a prodotti solubili avviene a potenziali più positivi di $-1,3$ V (ECS) nel mezzo elettrolitico utilizzato devono avere una concentrazione non superiore a 10 volte la concentrazione del catione da determinare.

I cationi che danno depositi sul mercurio interferiscono. In particolare, lo stagno si deposita insieme col piombo, l'antimonio e il bismuto col rame, il nichel con lo zinco, così che nel successivo processo di discioglimento si ottengono picchi sovrapposti. La risoluzione di questi picchi si può ottenere studiando di volta in volta il problema e utilizzando uno dei metodi che seguono. Il primo consiste semplicemente nel ridurre la velocità di scansione dei potenziali: questo metodo non è sempre attuabile sia per le caratteristiche polarografiche dei sistemi in studio, sia per eventuali limiti di apparecchiatura (ad esempio, il polarografo Atlas utilizzato in questo lavoro ha la velocità minima di $0,166$ V/minuto). Il secondo metodo è quello raccomandato da KEMULA et Al. [1959/60]: si fa arrestare la scansione dei potenziali subito dopo la registrazione del massimo del picco relativo al discioglimento del metallo più elettronegativo e si attende il tempo sufficiente perché tutto il metallo venga ossidato, ovvero fino a che la corrente è caduta al valore della corrente residua. Si riprende quindi la scansione verso i potenziali positivi e il successivo metallo viene ossidato fornendo il picco relativo. Il terzo metodo, il più efficace, è la già citata tecnica della sostituzione dell'elettrolita prima di effettuare il discioglimento, scegliendo di volta in volta quei mezzi elettrolitici che permettano di risolvere i picchi nel modo più opportuno.

Applicazione all'analisi di campioni naturali

Come esempio di applicazione del metodo descritto nel presente lavoro, nella tab. VI sono riportati i risultati ottenuti nell'analisi di alcuni campioni di acque provenienti da fossi situati lungo la via Tosco-Romagnola in prossimità di Pontedera (Pisa) e alimen-

tati, in gran parte, da acque di scarico di industrie galvaniche della zona.

Le analisi sono state effettuate il giorno stesso del prelievo dei campioni seguendo il procedimento descritto nella PARTE SPERIMENTALE e si riferiscono solo ai metalli presenti come ioni solubili, con esclusione di eventuali ioni o composti assorbiti in solidi sospesi.

Nella tab. VI i risultati ottenuti mediante voltammetria di ridiscioglimento anodico sono messi a confronto con quelli ottenuti con metodi spettrofotometrici di assorbimento atomico.

TABELLA VI
Analisi di campioni di acque di fosso

Campione	Provenienza	Zn ($\mu\text{g/ml}$)		Cd ($\mu\text{g/ml}$)		Cu ($\mu\text{g/ml}$)	
		ASV	AA	ASV	AA	ASV	AA
1	A	0,15	0,10	0,005	0,005	0,060	0,05
2	A	0,13	0,14	—	0,003	0,055	0,05
3	A	0,05	0,07	0,005	0,005	0,055	0,06
4	A	—	0,04	—	—	0,040	0,04
5	B	1,30 ^a)	1,12	—	—	9,12 ^a)	10,00
6	B	2,32 ^a)	2,16	—	—	6,82 ^a)	6,40

a) dopo diluizione.

Provenienza: A = Fosso lungo la via Tosco-Romagnola, Pontedera Est

B = Fosso lungo la via Tosco-Romagnola, Pontedera Ovest

CONCLUSIONE

I risultati riportati nel presente lavoro indicano la possibilità di utilizzare l'elettrodo a goccia di mercurio pendente con rinnovo periodico dello strato di diffusione nella determinazione di zinco, cadmio, piombo e rame mediante voltammetria di ridiscioglimento anodico.

La riproducibilità e la precisione del metodo dipendono da diversi fattori, quali la riproducibilità della goccia di mercurio e del tempo di gorgogliamento del gas attraverso l'elettrodo, le variazioni di temperatura, ecc. Il metodo proposto presenta, tuttavia, il vantaggio che la fase di preconcentrazione del metallo sull'et-

trodo è regolata dalla diffusione. Riproducibilità e precisione, come del resto per altri metodi d'analisi, diminuiscono con le concentrazioni da determinare, ma ai più bassi valori citati risultano ancora soddisfacenti (tabb. IV e V).

La sensibilità, definita come quantità di corrente per minuto e per mole, è circa 10 volte inferiore a quella riportata da alcuni autori che hanno utilizzato tecniche di *stripping* per analisi di acque (WHITNACK et Al. [1969]; SINKO et Al. [1970]). In questo lavoro si indica come limite inferiore di determinazione la concentrazione di $1 \cdot 10^{-7}$ M, ritenendo, tuttavia, tale limite sufficiente ad accertare la presenza di ioni inquinanti nelle acque. A questi livelli di concentrazione, inoltre, diventa meno pressante la necessità di disporre di reagenti ultrapuri e di vetrerie speciali per evitare contaminazioni estranee.

OPERE CITATE

- ARIEL M., EISNER U., GOTTESFELD S. (1964) - Trace analysis by anodic stripping voltammetry. The method of medium exchange. *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 307-314.
- COZZI D., DESIDERI P. G. (1960) - The bubbling platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **4**, 301-306.
- COZZI D., RASPI G., NUCCI L. (1963 a) - Caratteristiche e proprietà dell'elettrodo di platino a gorgogliamento. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, ser. A, **70**, 121-130.
- COZZI D., RASPI G., NUCCI L. (1963 b) - Caractéristiques et propriétés de l'électrode de platine à barbotage. *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 267-282.
- KEMULA W., KUBLIK Z., GŁODOWSKI S. (1959-60) - Analytical application of the hanging mercury drop electrode. Determination of impurities in high purity zinc. *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 91-100.
- ROSS J. W., DEMARS R. D., SHAIN I. (1956) - Analytical application of the hanging mercury drop electrode. *Anal. Chem.*, **28**, 1768-1771.
- SINKO I., DOLEZAL J. (1970) - Simultaneous determination of copper, cadmium, lead and zinc in water by anodic stripping polarography. *J. Electroanal. Chem.*, **25**, 299-306.
- WHITNACK G. C., SASSELLI R. (1969) - Application of anodic stripping voltammetry to the determination of some trace elements in sea water. *Anal. Chim. Acta*, **47**, 267-274.

(ms. pres. il 14 dicembre 1973; ult. bozze il 15 marzo 1974)