

Problema 9 Arsenic in water

La spettrometria ad assorbimento atomico ha rivelato una concentrazione di As(III) pari a 10,8 $\mu\text{g/L}$ e una concentrazione 4,3 $\mu\text{g/L}$ di As(V). Sapendo che la massa atomica di As vale 74,92 g/mol, possiamo esprimere le concentrazioni in $\mu\text{mol/L}$:

$$C_{\text{As(III)}} = \frac{10.8 \text{ mg / L}}{74.92 \text{ mg / mmol}} = 0.144 \text{ mmol / L}$$

$$C_{\text{As(V)}} = \frac{4.3 \text{ mg / L}}{74.92 \text{ mg / mmol}} = 0.0574 \text{ mmol / L}$$

Abbiamo quindi trovato le concentrazioni molari totali delle specie inorganiche di As(III) e As(V), ovvero le rispettive concentrazioni analitiche.

Lavorando a $\text{pH} = 6,5$ possiamo notare che:

- 1) per gli equilibri coinvolgenti As(III), la pK_a vale 9,29 per cui sicuramente per quel valore di pH la specie predominante sar\`a H_3AsO_3 ; infatti, in prima approssimazione, possiamo dire che se a $\text{pH} = \text{pK}_{a2} - 2$ (ovvero $\text{pH} = 7,29$) la specie acida sar\`a presente in concentrazione 100 volte superiore alla sua base coniugata, a $\text{pH} = 6,5$ questo rapporto \`e ancora pi\`u accentuato;
- 2) per gli equilibri coinvolgenti As(V) il pH (6,5) cade in prossimit\`a della pK_{a2} (6,96) per cui le specie maggiormente presenti saranno quelle determinanti il tampone H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} ; possiamo aggiungere che essendo nel ramo acido del tampone ($6,5 < 6,96$) ci aspettiamo un eccesso della specie acida.

Per mostrare analiticamente queste previsioni facciamo ricorso ai diagrammi di distribuzione di una specie. Introduciamo il parametro α_o che indica la frazione di una specie chimica esistente in soluzione a pi\`u alto grado di protonazione; man mano che tale specie perde un protone introdurremo $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.

$$a_o = \frac{[\text{H}_n\text{A}]}{C_A} \qquad a_1 = \frac{[\text{H}_{n-1}\text{A}^-]}{C_A} \qquad a_n = \frac{[\text{A}^{n-}]}{C_A}$$

a) Nel caso di As(III) si ha che $C_{\text{As(III)}} = 0,144 \mu\text{mol/L}$; si ha che:

$$a_o = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{C_{\text{As}}} \qquad a_1 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{C_{\text{As}}}$$

Combinando le equazioni del bilancio di massa e della costante di equilibrio si ottiene:

$$\frac{1}{a_o} = 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \qquad a_1 = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} \cdot a_o$$

Sostituendo $K_1 = 5,3 \cdot 10^{-10}$ e $[\text{H}^+] = 10^{-6,5}$ si ricava che:

$$a_o = 0.9984$$

$$a_1 = 1.61 \cdot 10^{-3}$$

Possiamo ricavare le concentrazioni rispettive:

$$[\text{H}_3\text{AsO}_3] = a_o \cdot C_{\text{As}} = 0.1438 \text{ mmol / L}$$

$$[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] = a_1 \cdot C_{\text{As}} = 2.32 \cdot 10^{-4} \text{ mmol / L}$$

Come previsto la forma acida \`e nettamente predominante.

b) Nel caso di As(V) si ha che $C_{\text{As(V)}} = 0.0574 \text{ mmol / L}$; si ha che:

$$a_o = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{C_{\text{As}}} \qquad a_1 = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{C_{\text{As}}} \qquad a_2 = \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{C_{\text{As}}} \qquad a_3 = \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{C_{\text{As}}}$$

Combinando le equazioni del bilancio di massa e delle costanti di equilibrio si ottiene:

$$\frac{1}{a_0} = 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3} ; \quad a_1 = \frac{k_1}{[H^+]} \cdot a_0 ; \quad a_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \cdot a_0 ; \quad a_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[H^+]^3} \cdot a_0$$

Sostituendo $k_1 = 5.8 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 1.1 \cdot 10^{-7}$, $k_3 = 3.2 \cdot 10^{-12}$ e $[H^+] = 10^{-6.5}$ si ricava che:

$$a_0 = 4.045 \cdot 10^{-5}$$

$$a_1 = 0.74189$$

$$a_2 = 0.25807$$

$$a_3 = 2.61 \cdot 10^{-6}$$

Possiamo ricavare le concentrazioni rispettive:

$$[H_3AsO_4] = a_0 \cdot C_{As} = 2.32 \cdot 10^{-6} \text{ mmol/L}$$

$$[H_2AsO_4^-] = a_1 \cdot C_{As} = 0.0426 \text{ mmol/L}$$

$$[HAsO_4^{2-}] = a_2 \cdot C_{As} = 0.0148 \text{ mmol/L}$$

$$[AsO_4^{3-}] = a_3 \cdot C_{As} = 1.50 \cdot 10^{-7} \text{ mmol/L}$$

Come previsto, le forme maggiormente presenti sono $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$, con un eccesso della specie acida ovvero $H_2AsO_4^-$.

Infine, visto che il tasso di tossicità è più elevato per As(III) è un vantaggio avere in soluzione agenti ossidanti (come l'ossigeno disciolto) in modo da convertire quanto più possibile As(III) in As(V) meno tossico per l'uomo.

Soluzione proposta da

Valerio Fasano

ex allievo dell' ITIS "Luigi Dell' Erba" di Castellana Grotte