

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Spektrofotometrické stanovenie malých množstiev
hexachlórcyklopentadiénu v ovzduší

M. PALDAN

Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava

Opisuje sa analytická metóda na stanovenie malých množstiev hexachlórcyklopentadiénu v ovzduší. Hexachlórcyklopentadién po absorpcii v etylalkohole sa stanoví spektrofotometricky pri 323 nm. Prítomnosť cyklopentadiénu, dicyklopentadiénu, chlóru a chlorovodíka stanovenie neruší. Interval spoľahlivosti je $\pm 5,9\%$.

Stanovenie HCPD* na základe stanovenia celkového alebo odštiepitelného chlóru je nešpecifické. Opísané bolo ultrafialové absorpčné spektrum HCPD [1]. Možnosť jeho analytického využitia naznačili J. F. Treon a spolupracovníci [2] pri štúdiu toxicity HCPD voči teplokrvným živočíchom.

Pretože v našom prípade šlo o metódu na stanovenie malých množstiev HCPD v ovzduší za prítomnosti chlóru, chlorovodíka, CPD, prípadne DCPD, považovali sme za najvhodnejšie využitie absorpčných vlastností HCPD v ultrafialovej oblasti.

Experimentálna časť

Princíp stanovenia

HCPD sa absorbuje v etylalkohole a meria sa absorpcia v ultrafialovej oblasti pri 323 nm.

Chemikálie a zariadenie

HCPD, prečistený destiláciou. Hlavná frakcia sa rektifikovala na zvončekovej 20 etárovej kolóne, b. v. 109 °C/14 torr.

DCPD, technický produkt prečistený vákuovou destiláciou a rektifikáciou, b. v. 65,5 °C/18 torr.

CPD, pripravený z prečisteného DCPD depolymerizáciou a predestilovaním. Na meranie sa použila stredná frakcia o b. v. 41 °C.

Etylalkohol, spektrálne čistý [2] 95 %.

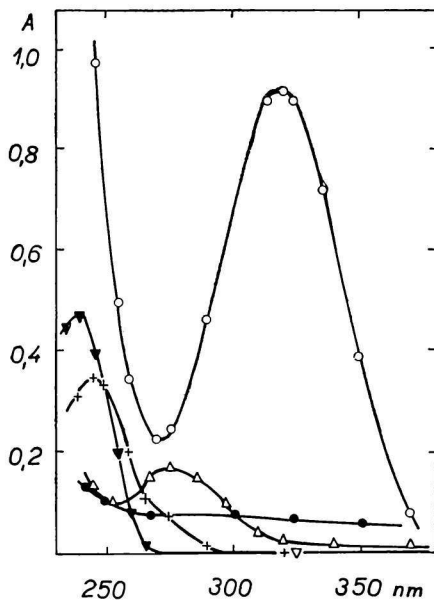
Plynomer Prema PS 2. Kolónka s aktívnym uhlím Dezorex, veľkosť granúl 2—3 mm.

Univerzálny spektrofotometer Zeiss VSU-1 s kremenným hranolom, vodíková lampa a kremenné kvety 1 a 3 cm. Plynový absorbér, hustota fritu S 1, obsah 50 ml.

* Použité skratky: HCPD hexachlórcyklopentadién, CPD cyklopentadién, DCPD dicyklopentadién.

Absorpčné krivky

Absorpčné krivky HCPD, CPD a DCPD v etylalkohole, ako aj etylalkoholu nasýteného plynným chlórrom a chlorovodíkom v ultrafialovej oblasti 230—370 nm pre 1 cm kremennú kyvetu sú na obr. 1.



Obr. 1. Absorpčné krivky v 95 % EtOH.

○ $6,18 \cdot 10^{-4}$ M-HCPD;
 ▼ $1,29 \cdot 10^{-3}$ M-CPD;
 + $6,59 \cdot 10^{-4}$ M-DCPD; △ EtOH nasýtený chlorovodíkom; ● EtOH nasýtený chlórrom. Hrúbka kyvetu 1,000 cm.

Kalibračná krivka

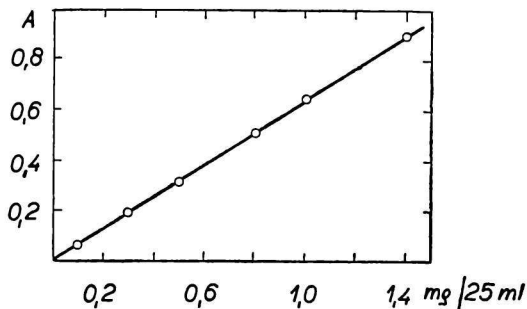
Pre zhotovenie kalibračnej krivky sa naváži 0,250 g HCPD do 250 ml odmernej banky a doplní sa alkoholom po značku. Zo zásobného roztoku sa pipetuje 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 a 1,4 ml do 25 ml odmernej banky a po doplnení alkoholom po značku sa meria absorpcia roztokov v 3 cm kremennej kyvete proti alkoholu pri 323 nm.

Závislosť absorpcie od koncentrácie HCPD je na obr. 2.

Pracovný postup

Rýchlostou 1 l/min. presáva sa 30—50 l vzduchu cez sériu dvoch fritových absorbérov. V prvom je 15 ml, v druhom 10 ml etylalkoholu. Absorbéry sú zapojené cez kolónku s granulovaným aktívnym uhlím na plynomer. Po skončení presávania obsah obidvoch absorbérov sa kvantitatívne preleje do 25 ml odmernej banky, doplní sa alkoholom po značku a meria sa absorpcia v kremennej 3 cm kyvete pri 323 nm proti alkoholu.

Modelové pokusy na overenie metódy sme vykonali v 100 ml Erlenmeyerovej banke, opatrenej postrannou rúrkou pre prívod vzduchu. Do banky sme napipetovali 0,2—1,0 ml štandardného roztoku HCPD a zapojili na opísanú aparatúru. Po presatí 50 l vzduchu obsah absorbéra sme doplnili na 25 ml alkoholom a merali sme absorpciu pre každý absorbér osobitne. Dosiahnuté výsledky jednorazových stanovení sú zhrnuté v tab. 1.



Obr. 2. Kalibračná krivka HCPD.
Vlnová dĺžka 323 nm. Hrúbka kvety 3,000 cm.

Tabuľka 1
Stanovenie hexachlórcyklopentadiénu

Pridané mg	Stanovené mg			
	Absorbér 1	Absorbér 2	Spolu	%
0,84	0,71	0,10	0,81	96,43
0,69	0,63	0,03	0,66	95,67
0,21	0,20	0,01	0,21	100,00
1,01 ^{a)}	—	—	1,05	103,96

a) K štandardu HCPD sme pridali 0,255 mg CPD a 0,087 mg DCPD.

Diskusia

Z absorpčných kriviek na obr. 1 vidieť, že prítomnosť CPD, DCPD, chlóru a chlorovodíka za daných experimentálnych podmienok neruší stanovenie HCPD. Vyššie pozadie, spôsobené chlómom, prípadne chlorovodíkom, je len krajným prípadom, ktorý sa nevyskytne. Maximum absorpcie na absorpčnej krivke etylalkoholu nasýteného chlorovodíkom v oblasti okolo 270 nm je spôsobené pravdepodobne sprievodnou nečistotou. Pre stanovenie samotného HCPD nemá význam, pretože meranie sa uskutočňuje pri vlnovej dĺžke 323 nm, kde sa už jeho vplyv neuplatní. Korekciu na vplyv chlóru nie je potrebné robiť. Jej hodnota leží v medziach rozptylu metódy.

Výsledky zistené pri jednotlivých koncentráciách sa zhodujú s pridanými množstvami, pričom interval spoľahlivosti je $\pm 5,9\%$ s pravdepodobnosťou omylu 0,05.

Etylalkohol, používaný na zachytenie HCPD, počas presávania sa odparuje. Z prvého absorbéra po presatí 50 l vzduchu ubudne asi 40 %, z druhého asi 20 % etylalkoholu.

Metóda za daných experimentálnych podmienok dáva dobre reprodukovateľné výsledky pri koncentráciách od 0,2 do 1,3 mg HCPD v 25 ml etylalkoholu. Po presatí 50 l vzduchu sa dá ešte stanoviť HCPD v koncentrácii 2 μ g na jeden liter vzduchu.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В АТМОСФЕРЕ

М. Палдан

Исследовательский институт агрохимической технологии, Братислава

Разработан аналитический метод определения незначительных количеств гексахлорциклопентадиена в атмосфере. Гексахлорциклопентадиен после абсорбции в этиловом спирте определяли спектрофотометрически при 323 нм. Присутствие циклопентадиена, дихлорциклопентадиена, хлора и хлористого водорода не мешают определению.

Метод прост и скоростен. Дает хорошо воспроизводимые результаты при концентрации от 0,2 — 1,3 мг гексахлорциклопентадиена в 25 мл этилового спирта. После продувки 50 л воздуха еще можно определить гексахлорциклопентадиен в концентрации 2 мг на 1 л воздуха. Диапазон надежности метода $\pm 5,9\%$ с вероятной ошибкой 0,05.

Preložil M. Fedoroňko

СПЕКТРОФОТОМЕТРИСЧЕ БЕСТИМУНГ КЛЕИНЕР МЕНГЕН ВОН HEXACHLORCYCLOPENTADIEN IN DER ATMOSPHERE

M. Paldan

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie, Bratislava

Es wurde eine analytische Methode der Bestimmung kleiner Mengen von Hexachlorcyclopentadien in der Atmosphäre ausgearbeitet. Nach Absorption in Äthylalkohol wird das Hexachlorcyclopentadien spektrophotometrisch bei 323 nm bestimmt. Durch ein Vorhandensein von Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Chlor und Chlorwasserstoff wird diese Bestimmung nicht gestört.

Es handelt sich um eine einfache und rasche Methode. Man erhält mit ihr gutreproduzierbare Ergebnisse bei einer Konzentration von 0,2—1,3 mg Hexachlorcyclopentadien in 25 ml Äthylalkohol. Nach dem Durchsaugen von 50 l Luft lässt sich Hexachlorcyclopentadien noch in einer Konzentration von 2 μ g in 1 l Luft bestimmen. Das Verlässlichkeitsintervall dieser Methode beträgt $\pm 5,9\%$ mit einer Fehlerwahrscheinlichkeit von 0,05.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Idol J. D., Roberts C. W., McBee E. T., *J. Org. Chem.* **20**, 1743 (1955).
2. Treon J. F., Cleveland F. P., Cappel J., *Arch. Ind. Health* **11**, 462 (1955).