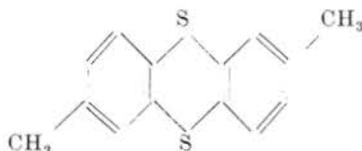


La determinazione dello zolfo nel 2-6 dimetil tiantrene per mezzo della spettrometria di fluorescenza da raggi X

Il dimetildifenilene disolfuro o dimetil tiantrene



viene usato nelle formulazioni insetticide (specie per uso veterinario) di tipo «spray» in miscele con olio di ricino e maleato di butile¹.

Il controllo del contenuto in zolfo di queste formulazioni con i metodi tradizionali ha presentato notevoli difficoltà per la resistenza di questo composto ad ossidarsi completamente; i dati da noi ottenuti con tali metodi erano scarsamente riproducibili ed inferiori al valore teorico.

Per questa ragione abbiamo applicato la tecnica spettrometrica di fluorescenza da raggi X alla determinazione del contenuto in zolfo di una formulazione insetticida contenente 47% di dimetil tiantrene e 53% di eccipiente (olio di ricino e maleato di butile).

L'applicazione quantitativa di questa tecnica è legata alla possibilità di preparare degli standard a contenuto noto di zolfo che presentino per quanto possibile una matrice simile a quella della formulazione in esame.

Se i campioni sono omogenei, il fattore che maggiormente influisce sull'effetto matrice è il coefficiente di assorbimento di massa; per questo motivo abbiamo preparato degli standard con coefficiente di assorbimento di massa circa uguale a quello della formulazione in esame. Nella Tab. 1 sono riportati i valori di tali coefficienti per il 2-6 dimetil tiantrene, per l'olio di ricino, per il butile maleato e per la tioacetamide, calcolati per la radiazione K α dello zolfo a 5,37 Å^{2,3}.

Dai valori dei coefficienti di assorbimento di massa dei singoli prodotti e dalle loro percentuali si ricava il valore relativo agli standard e alle formulazioni. Dato inoltre che nelle formulazioni in esame le quantità di butile maleato e di olio di ricino non sono fissate, si sono calcolati i coefficienti di assorbimento di massa per delle formulazioni con contenuto variabile dal 3% di butile maleato e 50% di olio di ricino al 50% di butile maleato e 3% di olio di ricino. Il coefficiente di assorbimento di massa per tali formulazioni varia da 189,2 cm²/g a 206,5 cm²/g.

L'alto tenore in zolfo che la formulazione in esame contiene ci ha consentito di diluirla con olio di ricino. Diluendo sei volte il campione in esame si ottiene un μ/ρ che varia da 191,5 cm²/g per la formulazione a più alto contenuto di olio di ricino a 194,4 cm²/g per quella a più alto contenuto di butile maleato.

Gli standard in matrici di olio di ricino con una percentuale di tioacetammide di 2,45, di 4,60 e di 7,10 hanno coefficienti di assorbimento di massa rispettivamente di 192,5, di 193,0 e di 193,5 cm²/g. Come si vede la variazione massima tra gli standard e le formulazioni è dell'1% circa.

TAB. 1. Valori dei coefficienti di assorbimento di massa calcolati per la radiazione $K\alpha$ dello zolfo ($5,37 \text{ \AA}$).

PRODOTTI	Valori dei coefficienti di assorbimento di massa μ/ρ
Olio di ricino . . .	192 cm^2/g
Butile maleato . . .	229 »
2-6 Dimetil tiantrene	183,6 »
Tioacetammide* . .	214 »

* La tioacetammide è servita per preparare gli standard a contenuto noto di zolfo in matrici di olio di ricino.

TAB. 2. Risultati di 5 determinazioni eseguite sul campione in esame.

DOSAGGIO	% DI ZOLFO
I	2,14
II	2,08
III	2,16
IV	1,99
V	2,11
Media	2,10

È già stato constatato⁴ che entro intervalli di variazioni di μ/ρ abbastanza ampi, il prodotto: intensità di segnale \times coefficiente di assorbimento di massa è una costante per ciascuna concentrazione, allorchè non vi siano altre cause che modifichino l'effetto matrice. In questo caso è facile calcolare che le variazioni di μ/ρ osservate non portano scarti sul valore dell'intensità di segnale superiori al 2%.

Nel campione in esame per una radiazione fluorescente di circa 5 \AA , lo spessore limite è di 0,1 mm.

Condizioni di lavoro. — Si è usato lo spettometro di fluorescenza da raggi X Philips con tubo ad anodo di Wolframio (36 kV - 20 mA), collimatore di Soller con distanza tra le lamine di 160μ , cristallo analizzatore di E D D T (D- tartrato di etilendiammina), contatore a flusso di gas. La radiazione scelta è stata la S $K\alpha$ con λ di $5,373 \text{ \AA}$ con 2θ per il cristallo di E D D T di $75,18^\circ$. Si è usato il discriminatore della ampiezza degli impulsi. Il vantaggio dell'uso del discriminatore risulta dai due grafici di Fig. 1; si vede chiaramente che l'uso del discriminatore aumenta grandemente il rapporto segnale/fondo.

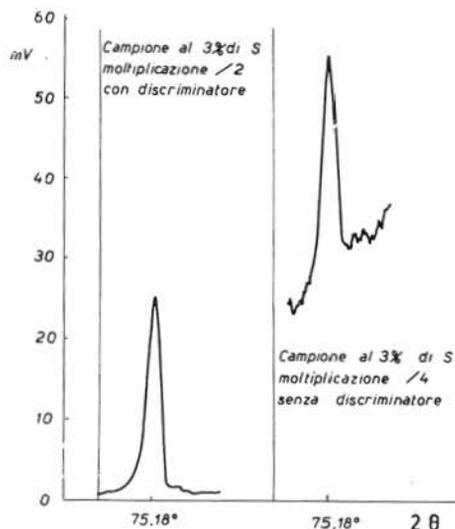


Fig. 1. — Registrazione della radiazione $K\alpha$ dello zolfo con e senza discriminatore della ampiezza degli impulsi.

Curva di taratura. — Si riporta in Fig. 2 il grafico relativo alla curva di taratura costruita con campioni a contenuto noto di zolfo e preparati con tioacetammide in matrice di olio di ricino. In ascisse è riportata la concentrazione percentuale dello

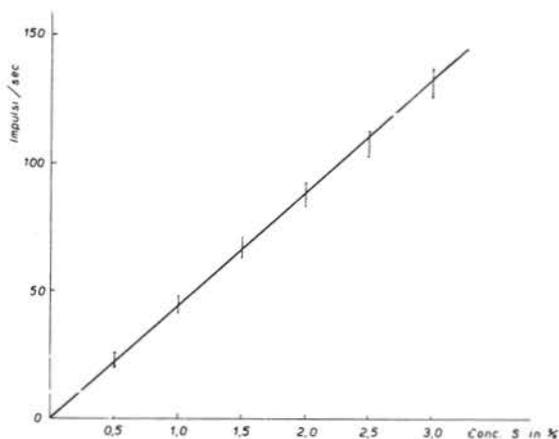


Fig. 2. — Diagramma analitico dello zolfo.

zolfo, mentre in ordinate il numero di impulsi al secondo ottenuto misurando il tempo di conteggio per 10.000 impulsi. Il grafico mostra l'andamento lineare del conteggio in funzione della concentrazione. Ogni valore di conta è la media di 5 letture; i risultati di 5 determinazioni eseguite per il campione in esame, ripetendo per ogni determinazione la costruzione della curva di taratura, sono riportati in Tab. 2. L'errore quadratico medio è risultato essere di 0,06. La percentuale media trovata è riferita al campione diluito sei volte e corrisponde al 48,0% di dimetil tiantrene nel campione non diluito.

Conclusioni. — Con questa breve nota ci siamo proposti di dimostrare come, nei casi in cui l'effetto matrice dipende quasi esclusivamente dal coefficiente di assorbimento di massa, sia possibile, con opportuni calcoli, preparare degli standard che, pur diversi nella formulazione, abbiano coefficiente di assorbimento di massa simile a quello del campione e che quindi consentono una analisi corretta.

Ringraziamo il Prof. R. Intonti per l'interesse con cui ha seguito questo lavoro

2 dicembre 1964

FABIO COTTA RAMUSINO e GAETANO CECCHETTI
Laboratori di Chimica

- ¹ WIRTH, D. *Lexicon der praktischen Therapie und Prophylaxe für Tierärzte*. Urban und Schwarzenberg, Wien, 1964.
- ² LIEBHAFSKY, H.A., H.G. PFEIFFER, E.H. WINSLOW & P.D. ZEMANY. *X ray absorption and emission in analytical chemistry*. J. Wiley, London, 1960. Appendix IV.
- ³ VICTOREEN, J.A. *J. Appl. Phys.*, **20**, 1141 (1949).
- ⁴ CECCHETTI, G., F. COTTA RAMUSINO & R. INTONTI. *Metall. Ital.*, **56**, 8, (1964).

Riconoscimento cromatografico su carta dello stagno-dibuttile, anche in presenza di stagno-diottile, nei manufatti di Cloruro di Polivinile (PVC)

Fra gli stabilizzanti di PVC rigido, particolare importanza hanno i composti di dialchil-stagno, soprattutto nella fabbricazione di manufatti ottenuti per stampaggio. Poichè i giunti ed altri pezzi speciali, impiegati nelle condotte di PVC per acqua potabile, vengono per lo più ottenuti mediante questa tecnica, si è ritenuto opportuno evidenziare detti stabilizzanti mediante un metodo che, accanto ad una elevata sensibilità presentasse i vantaggi della semplicità e della rapidità.

Nella letteratura degli ultimi anni sono riportati diversi metodi aventi lo scopo di determinare i composti di dibutil-stagno; quasi tutti, però, fanno uso dell'analisi colorimetrica¹ o della cromatografia su strato sottile².

Il metodo che viene proposto permette di identificare lo ione stagno-dibuttile $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^{++}$ in presenza di stagno-diottile $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2^{++}$:

Reattivi: alcool butilico normale RS (d^{200} 0,81 ca.), alcool etilico 95° RS (d^{150} 0,816), acido acetico glaciale RS (d^{200} 1,050 ca.), acetone RS (d^{150} 0,798 ca.), carbonio tetracloruro RS (d^{200} 1,595 ca.), alcool metilico RS (d^{150} 0,798 ca.), acido cloridrico 37 % RP (d^{150} 1,19 ca.), difenilcarbazono sim. RP (p.f. 156-158°; soluzione 0,1 % in butanolo), acqua deionizzata, carta per cromatografia Whatman n. 4 (usata secondo direzione macchina).

Sono state preparate soluzioni acetoniche contenenti 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ delle seguenti sostanze: cloruro di dibutil-stagno, laurato di dibutil-stagno, cloruro di diotttil-stagno, laurato di diotttil-stagno, M 1 (stabilizzante a formulazione incognita), OM 1 (stabilizzante a formulazione incognita), 17 M (stabilizzante a formulazione nota), 17 MO (stabilizzante a formulazione nota), 270 T (stabilizzante a formulazione nota). Non si dà la composizione di questi ultimi stabilizzanti perchè usati attualmente nell'industria sotto questa sigla.

Una goccia di tali soluzioni, corrispondente a circa 5 μg di sostanza, è stata trasferita su carta Whatman n. 4 e cromatografata in discesa usando come eluente una miscela di butanolo/acido acetico/alcool metilico/acqua, nelle proporzioni rispettivamente del 10,2, 40 e 48 % in volume, previa stabilizzazione in atmosfera di eluente per circa 18 ore. Il tempo necessario per avere un avanzamento del fronte di circa 30 cm si aggira sulle 3 ore. Il cromatogramma, dopo essiccamento all'aria, è stato spruzzato con una soluzione di difenilcarbazono allo 0,1 % in butanolo, ottenendo così, in corrispondenza dei composti eluiti, delle macchie di color rosso-violaceo.

Risultati. — I composti dibutilici (cloruro, laurato, 17 M) e lo stabilizzante M 1 hanno dato tutti macchie con uno stesso valore di R_f 0,75, mentre i composti dello stagno-diottile (cloruro, laurato, 17 MO, 270 T) e lo stabilizzante OM1 non sono stati eluiti. Ciò è sufficiente per gli scopi della nostra ricerca che intende principalmente evidenziare i composti dello stagno-dibutile giacchè essi risultano tossici per l'organismo umano e pertanto non possono essere impiegati nei manufatti di PVC che vengono in contatto con acqua da usarsi a scopo alimentare.

Poichè durante la lavorazione dei manufatti viene raggiunta la temperatura di circa 200° C, si è voluto accertare che, a detta temperatura, le sostanze stabilizzanti non subissero alterazione di sorta. A tale scopo tutti gli stabilizzanti sono stati immessi in termobilancia (modello Stanton a registrazione continua, 0 ÷ 1100°C, carta D 1) nella costante quantità di 100 mg, in modo che in 35 minuti la temperatura del forno salisse gradualmente fino a 200°C e vi rimanesse fissa per 10 minuti. Dalle curve ottenute è stato osservato che tutti gli stabilizzanti, per quanto diverso fosse il loro stato fisico iniziale, non presentavano modifiche apprezzabili per effetto della temperatura.

A conferma di ciò, si sono preparate soluzioni acetoniche degli stabilizzanti dopo la loro permanenza in termobilancia, aventi la stessa concentrazione delle soluzioni acetoniche precedentemente analizzate col metodo proposto (100 µg/cm³). Tali soluzioni, cromatografate, hanno dato risultati esattamente identici a quelli ottenuti con gli stessi stabilizzanti non sottoposti all'azione della temperatura. Si deve ritenere, pertanto, che gli stabilizzanti rimangano inalterati durante la lavorazione dei manufatti in cui il trattamento termico è di gran lunga meno severo di quello applicato dagli AA.

Le prove condotte sui residui dell'estrazione con CCl_4 dei manufatti di PVC, sono state eseguite secondo la tecnica consigliata da BURGER³ che consiste nell'estrarre in Soxhlet con CCl_4 , per 12 ore, 4-5 g di manufatto e nel trasformare lo stabilizzante in composto clorurato mediante HCl conc., dopo aver eliminato il solvente per evaporazione e aver ripreso il residuo con alcool metilico. La soluzione acetonica dello stabilizzante è stata quindi cromatografata come per i casi precedenti accanto alle soluzioni di riferimento.

Sono stati presi in considerazione tre campioni stabilizzati come segue, con i risultati accanto indicati :

- (A) 3 % M1 (al dibutil-stagno) — una macchia con R_f 0,75
- (B) 3 % OM1 (al diotttil-stagno) — una macchia non eluita
- (C) 1,5 % M1 + 1,5 % OM 1 — una macchia con R_f 0,75 e una macchia non eluita

Analoga indagine è stata condotta su una lamina di PVC stabilizzata con cloruro di dibutil-stagno al 3 %, preparata in laboratorio tenendo in stufa a 200° C per 20 minuti le due polveri intimamente mescolate. Ovviamente la lamina così ottenuta non si presentava nè lucida nè omogenea per spessore e per colore ; tuttavia, dal residuo dell'estrazione con CCl_4 si è preparata la soluzione acetonica che, cromatografata, ha dato una macchia rosso-violacea avente R_f 0,75.

Conclusioni. — In base alle prove effettuate, il metodo risulta idoneo all'identificazione di composti di dibutil-stagno, anche in presenza di quelli di diotttil-stagno,

nei manufatti di PVC. Tali composti, infine, mantenuti a 200° durante 10 minuti, non subiscono alcuna alterazione; è perciò presumibile che restino inalterati alla temperatura cui vengono sottoposti durante la lavorazione.

Summary. - A paper-chromatographic method for the identification of dibutyltin compounds, used as stabilizers in rigid PVC, is presented.

BRUNO VISINTIN, ADRIANA PEPE

STEFANO A. GIUSEPPI

Laboratori di Chimica

16 febbraio 1965.

¹ CHAPMAN, A.H., M.W. DUCKWORT & J.W. PRICE, *British Plastics*, febbraio, pag. 78 e 87 (1959).

² TÜRLER, M. & O. HÖGL, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, **52**, 123 (1961).

³ BÜRGER, K., *Z. Anal. Chem.*, **192**, 280 (1963).