

14. Alice DAVIDOVA. — La determinazione del DDT tecnico nei preparati del commercio, anche in presenza di piretrine e coloranti.

Riassunto. — Viene descritto un procedimento per l'isolamento del DDT tecnico dai prodotti del commercio: soluzioni, polveri, emulsioni, soluzioni per aerosoli, vernici oleose e cere per pavimento o da raschiature di pareti.

Il prodotto, eventualmente addizionato di qualche cm³ di petrolio, viene mescolato con talco in modo da ottenere una polvere omogenea che viene ripetutamente estratta con acetone dil. Dalla soluz. acetonica, trattata con solfato di sodio anidro e quindi distillata per eliminare l'acetone, si ottiene un liquido acquoso dal quale il DDT viene estratto con etere etilico; gli estratti eterici vengono agitati con carbone attivo per liberarli dalle piretrine e dalle sostanze coloranti; quindi si distilla l'etere.

Résumé. — On décrit un procédé pour isoler le DDT technique des produits du commerce, tels que solutions, poudres, émulsions, solutions pour aérosols, vernis huileux et cires pour planchers, ainsi que des raclures de parois.

Le produit à examiner, additionné, s'il y a lieu, de quelques cm³ de pétrole, est mélangé avec du talc de façon à obtenir une poudre homogène que l'on extrait plusieurs fois par l'acétone dilué. De la solution acétonique, traitée par le sulfate de sodium anhydre et ensuite distillée pour éliminer l'acétone, on obtient un liquide aqueux, d'où l'on extrait le DDT par l'éther éthylique; les extraits étherés sont ensuite agités avec du charbon actif pour éliminer les pyrèthrine et les matières colorantes; enfin, on distille l'éther.

Summary. — A method is described for the isolation of DDT from commercial products in form of solutions, powders, emulsions, solutions for aerosols, oil varnishes and waxes for floors and from wall scrapings.

The product, to which a few ml of kerosene are added, is mixed with talcum in order to obtain an omogenous powder which is repeatedly extracted with dilute acetone. After heating the solution with anhydrous sodium sulphate and distilling off the acetone an aqueous fluid is obtained from which the DDT is extracted with ether; the extracts are agitated with active carbon to free them from pyrethrines and colouring matters; and the ether then evaporated by distillation.

Zusammenfassung. — Es wird ein Verfahren zur Isolierung des technischen DDT aus den Handelsprodukten wie Lösungen, Pulvern, Emulsio-

nen, Lösungen für Aerosole, Ölfirnissen, Fussbodenwachse und Mauerabkratzungen beschrieben.

Das Produkt, dem eventuell einige cm³. Petroleum zugesetzt worden sind, wird mit Talk zu einem homogenen Pulver gemischt und mehrmals mit verdünntem Aceton extrahiert. Aus der mit wasserfreiem Natriumsulphat behandelten und nachher zur Entfernung des Acetons destillierten Acetonlösung erhält man eine wässrige Flüssigkeit, aus der das DDT mit Aethyläther extrahiert wird; die aetherischen Extrakte werden zur Entfernung der Pyrethrine und Farbstoffe mit aktiver Kohle geschüttelt; dann wird der Aether abdestilliert.

Come è noto i procedimenti analitici per la determinazione del DDT tecnico descritti in letteratura si possono dividere in due gruppi, comprendendo nel primo i metodi basati sulla determinazione del cloro e nel secondo i metodi colorimetrici.

Appartengono al primo i lavori di UMHÖFER (1) e WINTER (2), i quali determinano il cloro totale, e quello di F. A. GUNTHER (3) che procede alla decolorazione parziale del DDT tecnico in determinate condizioni e titola il cloro liberato con il metodo Volhard, procedimento adottato anche da M. E. ALESSANDRINI (4) per la determinazione del DDT tecnico in soluzione di petrolio.

Nel secondo gruppo si possono riunire i metodi colorimetrici, come quello di M. S. SCHECHTER (5) e collaboratori basato sulla colorazione rosso-violetta, misurabile con il fotometro, che il DDT tecnico dà con una soluzione di metilato sodico in alcool metilico. Con il metodo di C. L. BAILES e M. G. PAYNE (6), basato sulla reazione di Friedel e Crafts, si ottiene una colorazione stabile, aranciata per trasparenza e verde arancio per riflessione, la cui intensità può essere misurata con il fotometro. Un altro procedimento colorimetrico è quello indicato da H. A. STIFF JR. J. C. CASTILLO (7) i quali disciolgono il DDT in olio minerale e versano tale soluzione in una soluzione bollente di xantidrol in piridina. In presenza di DDT si produce una intensa colorazione rossa. Quello di M. E. ALESSANDRINI (8) è basato sulla spinta nitratura del DDT, estrazione con benzolo del tetranitro derivato formatosi e successivo trattamento con potassa alcoolica *n*. In presenza di DDT si ottiene una colorazione che varia dall'azzurro pallido all'azzurro intenso ed infine al viola con forte fluorescenza bleu.

Per quello che riguarda la determinazione del p-p' DDT oltre ai metodi colorimetrici suddetti di H.A. Stiff e G.C. Castillo ed a quello di S.V. CHAIKIN, (9), che è basato sul colore giallo che si produce scaldando l'o-p' ed il

p-p' DDT con una miscela di acido acetico glaciale ed acido solforico conc.. in letteratura è descritto il procedimento di S. J. CRISTOL ⁽¹⁰⁾ e collaboratori che consiste nel disciogliere a caldo il DDT tecnico in una soluzione satura di p-p' DDT in alcool a 75°. In queste condizioni cristallizza per raffreddamento l'isomero p-p' contenuto nel DDT tecnico, che viene raccolto e pesato (a).

E' noto che il DDT tecnico è una miscela di isomeri principalmente costituita dall'isomero p-p' e dall'isomero o-p' e che l'azione insetticida è in funzione della percentuale di p-p' presente nel prodotto tecnico. Da ciò si desume quanto sia essenziale determinare la percentuale dell'isomero attivo per stabilire il valore commerciale di un disinfestante a base di DDT.

I vari procedimenti analitici descritti in letteratura non sono sempre applicabili all'analisi dei vari disinfestanti del commercio i quali oltre a percentuali varie di DDT tecnico possono contenere petrolio, xilolo, emulsionanti, piretrine, acqua ragia e sostanze coloranti. Sono inoltre in commercio pure vari tipi di vernici e cere per pavimento contenenti DDT tecnico. I metodi basati sulla determinazione del cloro totale danno quasi sempre risultati superiori al reale contenuto in DDT, per la presenza di sostanze clorurate non dichiarate.

Il metodo di F.A. Gunther dà risultati soddisfacenti nel caso di soluzioni contenenti solo DDT come sostanza clorurata oppure quando è sufficiente stabilire il contenuto globale di DDT tecnico. Tale metodo non è applicabile alle analisi da eseguirsi sui disinfestanti poichè in essi occorre determinare le quantità di DDT tecnico e dell'isomero p-p'.

Anche per i metodi colorimetrici vale quanto è stato detto precedentemente. Nel caso del metodo di S.W. Chaikin applicato ai disinfestanti del commercio si ottengono risultati diversi da quelli reali perchè le colorazioni sono modificate dalle sostanze coloranti eventualmente presenti e dalla colorazione propria delle piretrine, xilolo tecnico e del petrolio. Il metodo di H.A. Stiff e collaboratori non solo non è specifico per il DDT ma dà reazioni cromatiche diverse per la presenza di coloranti contenuti nelle raschiature di pareti o per la presenza di piretrine. Infine il metodo S.J. Cristol consente la determinazione del p-p' DDT nel DDT tecnico isolato allo stato di purezza.

E' evidente che volendo applicare questo metodo che dà risultati assai soddisfacenti è necessario estrarre quantitativamente il DDT contenuto nel prodotto commerciale. Le difficoltà che generalmente s'incontrano per tale estrazione sono diverse e di varia natura e spesso conducono a perdite non

(a) Avendo avuto occasione di eseguire con questo metodo numerose determinazioni di p-p' DDT, ho trovato molto utile l'impiego di un setto filtrante in vetro N. 3 G. 11 fornito nella parte inferiore di raccordo smerigliato con la beuta da vuoto.

indifferenti. Per tale fatto mi è sembrato utile studiare un metodo di estrazione che consentisse la separazione quantitativa del DDT tecnico dalle soluzioni, dalle emulsioni, dalle soluzioni per aerosoli, dalle cere e dalle vernici anche in presenza di piretrine e coloranti. Il metodo da me studiato, e più oltre descritto consiste essenzialmente nel far assorbire il veicolo (petrolio, xilolo, acqua ragia, cere, vernici ed emulsionanti), dal talco e nell'estrarre dalla miscela polverulenta il DDT con acetone diluito opportunamente. Si decanta su filtro e si distilla l'acetone; il residuo è una sospensione acquosa di DDT. Questa si versa quantitativamente in un imbuto separatore, si estrae con etere etilico, si agita con carbone attivo, il quale assorbe le piretrine ed i coloranti, mentre lascia in soluzione il DDT. Si filtra e si distilla il solvente. Così operando si ottiene un residuo generalmente cristallino che può essere pesato.

Qualunque sia il prodotto del commercio da analizzare il procedimento è sempre uguale, salvo le opportune variazioni nelle quantità di talco e di acetone da usare, come sarà specificato caso per caso. E' allo studio l'applicazione del procedimento alla ricerca e determinazione del DDT tecnico nel latte e nei latticini.

DESCRIZIONE DEL PROCEDIMENTO

SOLUZIONI:

Il quantitativo di campione, opportunatamente scelto, in relazione alla sua concentrazione in prodotto attivo, in modo da operare su un grammo circa di DDT tecnico, si pone in un mortaio e vi si aggiunge a poco a poco e rimescolando talco ventilato fino ad ottenere una polvere omogenea. Per cm^3 5 di soluzione occorre a tale scopo g 45 di talco; operando su quantità maggiori di soluzioni si aumenta in proporzione la quantità di talco e quindi di acetone. La polvere in tal modo ottenuta si trasporta quantitativamente in una beuta di capacità opportuna e vi si aggiunge un quantitativo di acetone dil. (acetone vol. 10, acqua vol. 3) pari in cm^3 al triplo del numero di grammi di talco impiegato. Si agita bene e dopo conveniente riposo il liquido limpido più o meno colorato viene decantato versandolo su un filtro asciutto e raccogliendo il filtrato in un pallone di capacità opportuna. L'operazione descritta di estrazione con acetone dil. e decantazione della soluzione viene ripetuta successivamente per altre 5 volte impiegando ogni volta un numero di cm^3 di acetone dil. pari a due terzi di quello usato per la prima estrazione. I filtrati riuniti nel medesimo pallone vengono distillati, dopo aver introdotto nel pallone qualche perlina di vetro. Quando tutto l'acetone è passato, si interrompe la distillazione; il volume del liquido residuo corrisponde allora ad un pò meno di un quarto di volume dell'acetone dil. messo a distillare. Si addiziona di solfato di sodio anidro e si evaporano le tracce

di acetone con corrente d'aria e si lascia raffreddare. Si versa in un imbuto separatore e si estrae con etere etilico. Gli estratti eteri riuniti in una beuta vengono agitati per qualche istante con carbone attivo, circa g 5. ed essiccati con solfato sodico. Si filtra in una beuta tarata di capacità opportuna, si lava bene il filtro con etere etilico e si evapora il solvente a b. m. fino a piccolo volume, circa cm^3 5; si interrompe la distillazione, si evapora l'etere residuo a temperatura ambiente e si tiene la beuta per tre ore in stufa a 60° . Dopo raffreddamento si pesa. Dalla differenza fra le due pesate si risale al contenuto globale in DDT tecnico.

Su questo residuo asciutto, più o meno cristallino, si può determinare la percentuale dell'isomero attivo col metodo Cristol.

EMULSIONI:

La composizione delle emulsioni è variabile e spesso non dichiarata perchè tenuta segreta dalle Ditte. Il procedimento viene applicato con le stesse modalità descritte per le soluzioni. Non è possibile, in questo caso dare indicazioni sulle quantità di talco e successivamente di acetone dil. che debbono essere impiegati. Si aggiunge talco al quantitativo di prodotto prelevato per l'analisi fino ad ottenere una polvere omogenea. Come nel caso delle soluzioni, per l'estrazione si usa un volume di acetone dil. pari al triplo del numero di grammi di talco aggiunti.

Si deve tener presente che qualche volta le emulsioni possono contenere percentuali notevoli di essenze. In tali casi, dopo l'estrazione con acetone dil. e la successiva distillazione di questo, si sottopone la sospensione acquosa alla distillazione in corrente di vapore, previa aggiunta di solfato sodico anidro, circa 15-20 g, per eliminare le essenze; quando invece queste sono presenti in piccole quantità (non superiore al 3%), vengono assorbite dal talco. Terminata la distillazione in corrente di vapore, si lascia raffreddare la sospensione acquosa e si trasporta in un imbuto separatore. Si prosegue come indicato per le soluzioni.

Il procedimento applicato all'analisi di numerosi campioni di varia provenienza (Geigy, B.P.D. ed americani) ha dato sempre buoni risultati.

SOLUZIONE PER AEROSOLI:

Come è noto, le soluzioni per aerosoli sono di solito costituite da soluzioni, in proporzioni diverse, delle sostanze attive - DDT e piretrine - e del gas FREON (12) (difluorodichlorometano) in miscele di cicloesanone ed olii lubrificanti: in genere contengono il 3% di DDT, il 0,4% di piretrine, il 5% di cicloesanone.

Per il prelevamento del campione da esaminare dalla bombola in cui è contenuto, ho trovato vantaggioso operare nel modo seguente: tenendo la bombola quasi completamente capovolta se ne appoggia l'ugello alla parete interna di una beuta della capacità di circa cm^3 600 e quindi si gira con precauzione la vite di chiusura della bombola. Il liquido si raccoglie in tal modo nella beuta mentre maggior parte del gas si libera subito; quello che rimane disciolto nel liquido si allontana senza difficoltà per agitazione e debole riscaldamento del liquido stesso. Per la determinazione si procede nel modo indicato per le soluzioni.

VERNICI, CERE PER PAVIMENTO:

Si opera come indicato per le emulsioni.

POLVERI:

La determinazione del DDT tecnico nelle polveri che lo contengono in miscela con prodotti inerti, viene eseguita in modo diverso a seconda della natura dei prodotti. Se il DDT è mescolato con sostanze come il talco ed il caolino, l'estrazione viene fatta con etere etilico a freddo. Quando, come avviene, specialmente nei prodotti destinati all'agricoltura, sono presenti sostanze come l'ossido di calcio o l'ossido di magnesio l'estrazione diventa più difficile; in tali casi è conveniente estrarre il DDT con etere etilico a caldo.

Quando le polveri contengono piretrine, coloranti o sostanze bagnanti, si procede all'estrazione con etere etilico, si riuniscono gli estratti eterici in un matraccio e si agita per qualche istante con carbone attivo, in tal modo le piretrine e le sostanze coloranti vengono assorbite. Si lascia depositare, si filtra, si lava per tre volte il matraccio ed il filtro con altro etere riunendo i filtrati in un matraccio tarato; si distilla l'etere fino ad un vol. di circa cm^3 5, si completa l'evaporazione con corrente d'aria, si tiene in stufa a 60° per tre ore, si lascia raffreddare in essiccatore e si pesa il DDT tecnico puro.

Qualche volta le polveri costituite da raschiature di pareti di cucina di campagna sono untuose per la presenza di grassi che si ritrovano in ultimo, insieme con il DDT nel residuo dell'evaporazione dell'etere, rendendolo oleoso e falsando i risultati. In questi casi si ridiscioglie il residuo oleoso nella minor quantità possibile di etere etilico; si trasporta quantitativamente in un mortaio la soluzione eterica e si lascia evaporare il solvente. Si aggiungono g 45 di talco ventilato mescolando bene e si procede nel modo descritto per le soluzioni.

Natura del campione preparato in laboratorio	Camp. prelev. g	DDT teorico g	DDT trov. g	DDT trov. ‰	Errore sper. g	Errore medio ‰
DDT g 5; petrolio g 95	20	1,00	0,997	4,985	0,002	0,010
	20	1,00	0,998	4,990		
	20	1,00	0,999	4,995		
DDT g 5; estr. piretro g 2; petrolio g 93	20	1,00	0,997	4,985	0,002	0,012
	20	1,00	0,998	4,990		
	20	1,00	0,998	4,990		
DDT g 10; estr. piretro g 2; caolino g 88	10	1,00	0,999	9,990	0,001	0,010
	10	1,00	0,999	9,990		
	10	1,00	0,999	9,990		
DDT g 10; xilolo g 15; estr. piretro g 2; petrolio g 63	10	1,00	0,998	9,980	0,001	0,013
	10	1,00	0,999	9,990		
	10	1,00	0,999	9,990		
DDT g 20; xilolo g 80	5	1,00	0,999	19,980	0,001	0,013
	5	1,00	0,999	19,980		
	5	1,00	0,999	19,980		
DDT g 25; emulsionante g 5; xilolo g 70	4	1,00	0,998	24,950	0,001	0,046
	4	1,00	0,999	24,955		
	4	1,00	0,999	24,955		
DDT g 10; cera d'api g 40; paraffina g 20; acqua ragia g 10; cera montana g 20	10	1,00	0,998	9,980	0,001	0,010
	10	1,00	0,999	9,990		
	10	1,00	0,999	9,990		
DDT g 5; vernice emulsionata g 27; pig- menti pregiati g 10; acqua ragia g 10; carbonato di calcio g 48.	20	1,00	0,985	4,985	0,013	0,058
	20	1,00	0,988	4,940		
	20	1,00	0,988	4,940		

Roma, Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica, Novembre 1948.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Ind. Eng. Chem. An. Ed. 15, 383 (1943).
- (2) » » » » » 15, 571 (1943).
- (3) » » » » » 17, 149 (1945).
- (4) An. chim. Appl. 37, 57 (1947).
- (5) Ind. Eng. Chem. An. Ed. 17, 704 (1945).
- (6) » » » » » 17, 438 (1945).
- (7) » » » » » 18, 316 (1946).
- (8) An. chim. Appl. » » 38, 414 (1948).
- (9) Ind. Eng. Chem. An. Ed. 18, 272 (1946).
- (10) » » » » » 17, 470 (1945).