

37. M. E. ALESSANDRINI. — Metodo rapido di ricerca e determinazione di piccole quantità di DDT su superfici spruzzate.

Riassunto. — E' descritto un metodo colorimetrico rapido ed assai sensibile, da potersi eseguire con facilità anche in campagna con pochi mezzi, per svelare e determinare piccole quantità di DDT su superfici varie spruzzate con soluzioni in petrolio, con emulsioni acquose, con polveri bagnabili (« wettable ») o con nebbie. Viene riportata una scala cromatica, di grande utilità pratica, soprattutto in campagna, per leggere direttamente quantitativi di DDT compresi fra g 0,0001 e g 0,005 in base alle colorazioni ottenute con detto metodo.

Résumé. — On décrit une méthode colorimétrique rapide et très sensible, que l'on peut appliquer avec facilité, même dans les lieux de campagne et avec des moyens limités, pour la recherche et le dosage de petites quantités de DDT sur des surfaces diverses arrosées avec des solutions en pétrole, des émulsions aqueuses, des poudres delayables dans l'eau ou des brouillards. On rapporte aussi une échelle chromatique de grande utilité pratique, surtout dans les campagnes, pour lire directement des quantités de DDT comprises entre 0,0001 g et 0,005 g sur la base des colorations obtenues par la dite méthode.

Summary. — A rapid and quite sensitive colorimetric method is described, which can be easily applied, also in the field and with the aid of only few means, for the detection and quantitative determination of small quantities of DDT on various surfaces sprayed with solutions in petroleum, water emulsions, wettable powders or fogs. A chromatic scale is reproduced of great practical utility more especially in the field, for reading directly quantities of DDT comprised between 0,0001 g and 0,005 g on the basis of the colorations obtained by this method.

Zusammenfassung. — Es wird eine äusserst rasche und sehr empfindliche kolorimetrische Bestimmungsmethode beschrieben, die man mit Leichtigkeit auch am Lande, mit wenigen Mitteln, ausführen kann. Sie

ermöglicht kleine DDT-mengen, auf mit Petrollösungen, Wasseremulsionen, mit Wasser vermischtbaren Pulvern oder Nebel benäzten Oberflächen zu entdecken und zu bestimmen. Auf Grund der Färbungen, die mit dieser Methode erhalten wurden, wird eine chromatische Scala zur direkten Ablesung von DDT-mengen zwischen 0,0001 und 0,005 g widergegeben, die besonders auf dem Lande praktische Anwendung findet.

Per la riuscita della lotta antimalarica con l'impiego del DDT, sistema che con largo successo si è oggi generalmente sostituito agli altri finora in uso, è di grande importanza conoscere la quantità di DDT che permane, anche a distanza di tempo, sulle superfici spruzzate con soluzioni in petrolio, con emulsioni acquose, con polveri bagnabili (« wet-table ») o con nebbie. Tale conoscenza permette anche di accertare eventuali trascuratezze o sviste nel trattamento, di risolvere contestazioni varie, di confrontare fra loro l'efficacia dei vari metodi di applicazione e di evitare sciupio di materiale assai costoso.

Allo scopo occorre disporre di un metodo rapido, sensibile e da potersi eseguire facilmente anche in campagna con pochi mezzi, per svelare ed, eventualmente, determinare con sufficiente approssimazione, piccole quantità di DDT sulle varie superfici spruzzate (case di abitazione, stalle, porcili, grotte, cantine, ecc.).

Si conoscono numerosi metodi colorimetrici molto sensibili da potersi eseguire, più o meno facilmente e rapidamente, in un laboratorio, come ad es.: quello di S. W. Chaichin (¹), quello di G. L. Bailes e M. G. Payne (²), quello di M. S. Schechter, S. E. Soloway, R. H. Hayes e H. L. Haller (³⁻⁴). Tali metodi servono per campioni di DDT in polvere solo o mescolato con sostanze inerti, e possono con facilità essere applicati anche a superfici spruzzate, benchè alcuni non siano specifici. Quello di S. W. Chaichin, ad es., conduce ad una colorazione gialla che può es-

(¹) Ind. Eng. Chem. An. Ed., 18, 272 (1946).

(²) Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17, 438 (1945).

(³) Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17, 704 (1945).

(⁴) Am. Chem. Soc., 66, 2129 (1944).

sere fornita anche da altre sostanze e non si può pertanto usare per superfici spruzzate con soluzioni di DDT in olii minerali pesanti (come può avvenire nel trattamento di ponti, grotte, ecc.), perchè la colorazione che in tal caso si ottiene non è più gialla, ma addirittura bruna.

A quanto mi risulta, il solo metodo da potersi eseguire anche sul posto e con pochi mezzi, ma limitatamente alla sola ricerca qualitativa, è quello di H. A. Stiff Jr. e J. C. Castillo (⁵⁻⁶). Esso è basato sulla colorazione rossa che si produce, in presenza di DDT, in una soluzione di xantidrolo in piridina anidra. Il metodo è semplice, sensibile e rapido, ma, prescindendo dal fatto che non è specifico, come hanno constatato F. Irrevere e N. C. Sharpless (⁷) e come ammettono gli stessi AA., presenta il grave inconveniente che l'umidità disturba la reazione. Gli AA. hanno consigliato di aggiungere alla soluzione di reazione, 1-2 pastiglie da mg 125 ca. ciascuna di potassio idrato per assorbire l'umidità, ma tale aggiunta qualche volta non è sufficiente e, specialmente in luoghi ed ambienti umidi, occorrono assai più compresse: 7-8 ed anche 10. Ciò indubbiamente costituisce un inconveniente, specialmente se chi deve applicare il metodo non è un chimico. Anche la piridina non si mantiene anidra a lungo e spesso va disidratata e ridistillata; senza contare che in Italia è difficile trovare della buona piridina e quella che si riesce a trovare è assai costosa. Inoltre, quantunque il metodo sia molto sensibile, in pratica gli stessi AA. consigliano di eseguire il saggio su di una superficie che in misura italiana corrisponde all'incirca a cm^2 77 ($\text{cm } 10,3 \times \text{cm } 7,5$) e quindi non eccessivamente piccola.

Per le ragioni sopra citate e spinta dai dirigenti dell'E.R.L.A.A.S. (Ente Regionale per la Lotta Anti Anofelica in Sardegna) che in collaborazione con la Rockefeller Foundation sta eseguendo la lotta antimalaria integrale di tutta la Sardegna, e che ne avevano urgente necessità pratica, ho cercato di trovare un altro metodo che rispondesse meglio allo scopo.

Tenendo presente che il tetranoitroderivato del DDT, secondo quanto

(⁵) Scienze, 101, 440 (1945).

(⁶) Ind. Eng. Chem. An. Ed., 18, 316 (1946).

(⁷) Science, 102, 304 (1945).

già precedentemente da me osservato (⁸), sciolto in benzolo, dà una intensa colorazione, non solo con metilato sodico in ambiente perfettamente anidro secondo quanto hanno riscontrato M. S. Shechter, S. B. Solovay, R. H. Hayes e H. L. Haller [loc. cit. (³⁻⁴)], ma anche con potassa alcolica in ambiente non anidro, ho pensato di utilizzare tale proprietà per mettere a punto un metodo che potesse servire allo scopo desiderato. I risultati sono stati soddisfacenti. Eseguendo una spinta nitrazione della polvere raschiata da una piccola superficie spruzzata, estraendo i prodotti della nitrazione con benzolo e trattando con potassa alcolica circa normale si forma una colorazione che varia dall'azzurro debole fino all'azzurro intenso ed infine al viola con forte fluorescenza bleu a seconda che siano presenti, rispettivamente, minori o maggiori quantità di DDT. Con il pp' DDT puro le colorazioni che si ottengono sono di un azzurro e di un viola più intenso e più brillante rispetto a quelle ottenute con il DDT tecnico che sono meno intense e tendono più al bleu-verdastro per minori quantità e ad un viola meno brillante, più brunastro, per maggiori quantità. Tutte queste colorazioni virano lentamente a freddo e più rapidamente a caldo verso il verde, verde-giallo ed infine al giallo-netto per minori quantità ed al giallo-brunastro per maggiori quantità. Nel termine di 24 ore ed anche meno, si arriva a colorazioni gialle, più o meno intense, che si mantengono poi stabili per parecchi giorni. Talvolta per quantità di DDT originariamente presenti superiori a g 0,001, dopo 24 ore si separano anche dei cristallini rossi. Il metodo è sensibilissimo. Si ha una colorazione debole ma netta anche con 2 γ di DDT.

Sulla natura dei prodotti che si formano conto di ritornare in una prossima Nota, avendo urgenza di comunicare la presente. In una mia precedente Nota preliminare (⁹) infatti, dove mi sono limitata a comunicare il metodo qualitativo, ho assicurato di dare al più presto riferimenti quantitativi, riferimenti che preciserò appunto nella parte sperimentale della presente Nota, dopo avere già personalmente provato ed utilizzato vantaggiosamente il metodo in varie centinaia di casi.

(⁸) Questi Rendiconti, 10, 807 (1947).

(⁹) Ann. Chim. Applicata, 38, 53 (1948).

Posso tuttavia fin d'ora affermare che il prodotto azzurro è un sale potassico: infatti per acidificazione il colore scompare e ricompare per aggiunta di alcali. Il prodotto cristallino rosso, solubile nella soluzione alcalina benzenica-alcolica con colorazione gialla, sarebbe, rispetto al composto azzurro, un prodotto declorurato. La declorurazione a freddo ed in soluzione benzenica avverrebbe molto lentamente.

PARTE SPERIMENTALE

Per la ricerca e la determinazione, da potersi eseguire anche in campagna in pochi minuti e con pochi mezzi, occorrono solo i seguenti reattivi e materiali:

Miscela solfonitrica. — Si prepara volta a volta per ciascuna serie di prove, unendo cautamente cm^3 10 di acido solforico conc. (d. 1,84 ca.) con cm^3 14-15 di acido nitrico fumante (d. 1,52 ca.).

Benzolo puro.

Potassa alcolica ca. normale, (g 56 ca. di potassio idrato per litro).

Un piccolo separatore cilindrico da cm^3 25 ca., qualche provetta asciutta, qualche cilindretto graduato da cm^3 5, dei tubicini di vetro calibrato aventi un diametro interno esattamente di mm 7,2 e lunghi ca. cm 10, una lampada ad alcole, un reggi-provette di legno, eventualmente, un termometro da 0° a 150° ed una scala cromatica su carta, preparata come vedremo in seguito. Il tutto può essere facilmente racchiuso in una piccola cassetta portatile appositamente costruita.

Esecuzione del saggio. — Si opera esattamente nel modo seguente:

raschiare con un temperino ca. cm^2 25 (un quadratino di ca. cm 5 di lato), di superficie spruzzata (intonaco, malto, mattone o pietra) raccogliendo la polvere su di un cartoncino. Nel prelevare i campioni si deve fare attenzione di non eseguire una raschiatura troppo superficiale, nel quale caso parte del DDT potrebbe non venire asportata. Si potrebbe anche operare su di una superficie molto minore: per la grande sensibilità del metodo, 1 cm^2 sarebbe più che sufficiente. Ma poichè, generalmente, la spruzzatura non può essere effettuata in modo perfettamente uniforme, per avere un campione che rappresenti un valore medio, è me-

glio operare su di una superficie maggiore. Secondo la mia personale esperienza, la superficie sopra citata di cm^2 25 è la più consigliabile. Però, se la spruzzatura è stata eseguita recentemente e bene, nel qual caso dovrebbero essere presenti ca. g 2 di DDT per m^2 e, di conseguenza, ca. g 0,005 nei cm^2 25 di superficie raschiata, è consigliabile prelevare per l'analisi solo una parte aliquota della polvere (anche la quarta o la quinta parte) per evitare una colorazione troppo intensa che si presta meno bene per il confronto con la scala cromatica. Se invece la spruzzatura è stata eseguita da un certo tempo, a seconda del tempo passato, se ne preleva la metà o addirittura tutta.

Versare la polvere in una provetta asciutta e aggiungervi cm^3 3-4 della miscela solfonitrica preparata come sopra indicato. Fare bollire molto leggermente per minuti 2-2½. La temperatura di ebollizione non deve superare i 100°, o, al massimo, i 110°. Per chi non avesse acquistato la giusta pratica, per controllarla, è consigliabile mantenere un termometro immerso nella miscela durante l'ebollizione. Dopo aver lasciato raffreddare, versare la miscela acida, cautamente ed agitando, nel piccolo imbuto separatore contenente cm^3 8-10 di acqua, lavare la provetta con cm^3 1-2 di acqua e versare anche questa nell'imbuto separatore, infine aggiungervi, misurandolo con un cilindretto graduato, cm^3 3 di benzolo puro ed agitare molto energicamente e ripetutamente. Lasciare separare i due strati liquidi, gettar via la sospensione acquosa sottostante e raccolgere la soluzione benzenica in un'altra provetta asciutta o in un cilindretto graduato da cm^3 5. Aggiungervi ca. cm^3 2 di potassa alcolica ca. normale in modo di avere un volume complessivo di cm^3 5. Agitare bene (per eseguire la determinazione quantitativa non scaldare, come è stato consigliato per la sola ricerca qualitativa, perchè il calore facilita ed accelera la formazione del colore ma lo fa anche virare più rapidamente). Trasvasare infine parte della miscela alcalina benzenica-alcolica (ca. cm^3 2) in un tubicino di vetro calibrato avente il diametro interno esattamente di mm 7,2 ed una lunghezza di ca. cm 10. Aspettare 1-2 minuti ed anche più, fino a quando la colorazione ha raggiunto il massimo d'intensità, confrontarla con le colorazioni azzurre o viola della scala cromatica qui acclusa (tav. I) per il DDT tecnico e leggere direttamente su detta scala i mg di DDT originariamente presenti che vanno riferiti ai cm^3 5

di soluzione alcalina benzenica-alcolica, cioè a tutto il campione trattato (raschiatura di cm² 25 o relativa parte aliquota). Inoltre, confrontando le colorazioni azzurre o viola ottenute, oltre che con la scala riferita al DDT tecnico e con la quale si ottengono risultati sufficientemente approssimati, anche con quella del pp' DDT, si può avere, grosso modo, un orientamento anche sulla quantità di pp' isomero presente. Dopo 24 ore, si può fare un secondo confronto fra la colorazione dello stesso tubicino e quelle gialle della scala. Nella maggioranza dei casi, si ha una corrispondenza pressochè perfetta tra i quantitativi di DDT ricavati dalle colorazioni azzurre e quelli ricavati dalle colorazioni gialle, che, come ho già fatto osservare, si mantengono stabili per diversi giorni purchè i tubicini siano stati accuratamente chiusi.

Ma in alcuni casi non si ha perfetta corrispondenza, ed in base ai colori gialli si ottengono valori più elevati. Ciò può essere attribuito: o ad una alterazione del DDT o alla presenza di sostanze estranee che hanno contribuito ad aumentare la colorazione gialla e non quella azzurra. Perciò quando non si ha corrispondenza tra i due valori, bisogna tener conto solo di quello ricavato in base alla colorazione azzurra.

Ad es.: nelle soluzioni madri concentrate, soprattutto quelle al 26% ed al 32,7% di DDT che vengono inviate dall'America per preparare poi le emulsioni acquose, sono contenuti emulsionanti appartenenti al gruppo dei « tritons » (triton X 30, X 100, X 200, X 400, ecc). Col nome di « triton » s'intende una miscela dell'emulsionante vero e proprio, che varia a seconda del tipo, con numerose altre sostanze. La esatta natura chimica degli emulsionanti è tenuta segreta. Nelle soluzioni madri sopra citate, l'emulsionante generalmente usato è il triton X 100 il cui principio attivo è un alcole ad alto peso molecolare (alkylated aryl poly-ether alcohol) nella sua forma anidra. Tale triton, che ho avuto la possibilità di esaminare e che si presenta come un olio solubile in acqua ed in alcole in tutte le proporzioni, in etere e nella glicerina al 50%, dà, per nitrazione nelle condizioni sopra citate, una colorazione giallo-rossastra. Nelle emulsioni acquose vi sono però percentuali piccolissime di triton ed inoltre esso viene prontamente assorbito dalle pareti, mentre il DDT rimane più in superficie nella forma cristallina. Ma, se la spruzzatura è stata eseguita recentemente, una traccia di triton può venire asportata con il DDT

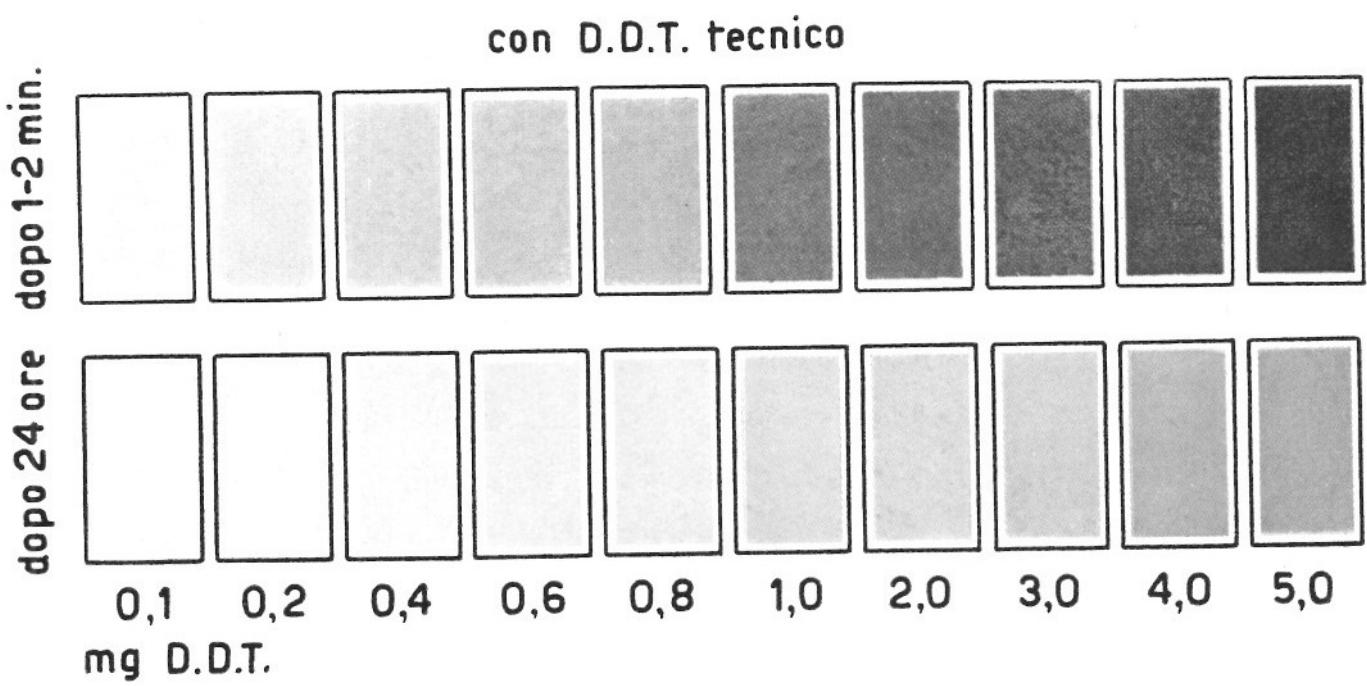
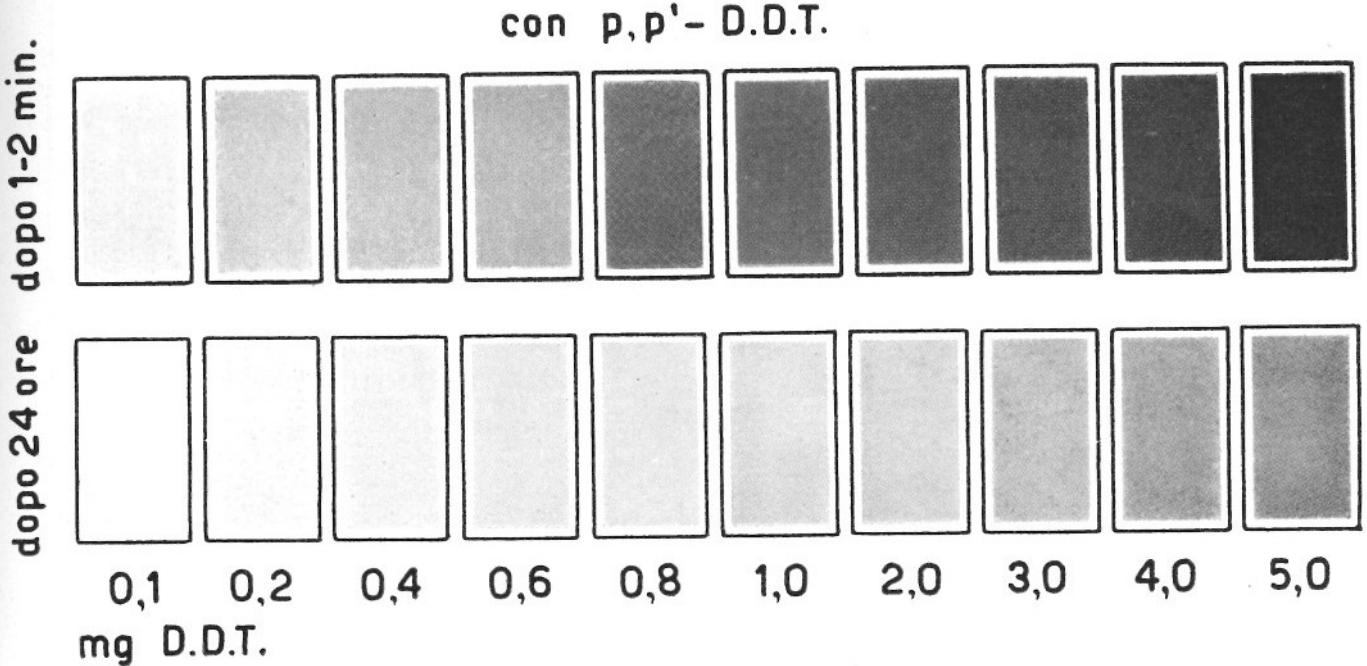
e nella reazione non produce alterazione della colorazione azzurra, ma tutt'al più una tonalità solo un poco più verdastra, mentre la colorazione gialla può venire leggermente accresciuta.

La scala cromatica allegata e che riesce praticamente assai utile, soprattutto in campagna (*), è stata riprodotta dalle colorazioni ottenute in due serie di tubicini delle dimensioni e nelle condizioni sopracitate, con quantità note sia di pp' DDT puro di provenienza americana, avente p.f. 108-109°, sia di DDT tecnico, anche di provenienza americana, avente p.f. 92-93°, che è quello più comunemente usato (il p.f., per un buon DDT tecnico, non deve essere inferiore a 88°: più il p.f. è elevato, più elevata è la percentuale di pp' isomero). Allo scopo sono state preparate soluzioni in etere al 0,1% e si sono prelevati differenti quantitativi di DDT sempre dalle stesse soluzioni; si è lasciato evaporare l'etere all'aria e sul residuo si sono eseguite le reazioni. Fra i vari DDT tecnici a p.f. 90-95° che sono stati esaminati, non si sono riscontrate nelle colorazioni differenze praticamente apprezzabili.

Il metodo è stato studiato e messo a punto per lo scopo pratico a cui doveva servire e per il quale risponde molto bene. Le colorazioni azzurre che si confrontano meglio sono quelle ottenute con quantitativi di DDT compresi tra g 0,001-0,0001. Ma agli scopi pratici ho ritenuto utile preparare la scala fino a g 0,005. Molto utile in campagna, in sostituzione della scala, potrebbe riuscire anche un colorimetro tipo quello di Hellige, ma, attualmente in Italia, non sarebbe facile fare riprodurre con gli opportuni vetri colorati, le esatte colorazioni.

Oltre che alle superfici spruzzate ad intonaco, malto, mattone o pietra, come nella maggioranza delle case di campagna, stalle, porcili, grotte ecc., può rendersi necessaria talvolta eseguire la determinazione in altri casi, come ad es.: su pareti di legno o a vernice o ricoperte con carta da parati o stoffe, o su vetri, nel qual caso, ovviamente, non si può fare la raschiatura, oppure in acque dove il DDT sia stato distribuito per la lotta antilarvale. Nel caso delle pareti dove non si può ese-

(*) Nella tavola allegata alcune colorazioni non corrispondono esattamente all'originale. Si tenga perciò conto che ad es.: in corrispondenza a mg 0,8 per il p. p' DDT la colorazione azzurro-viola è erroneamente più intensa di quella corrispondente a mg 1, 2, 3. La stessa osservazione vale per la tavola tascabile stampata a parte.



guire la raschiatura, si opera prendendo con un paio di pinzette un piccolo batuffolo di ovatta preventivamente immerso in etere, si passa più volte sulla superficie dalla quale si vuole asportare il DDT, si lava il batuffolo con altro etere e si ripete il trattamento due o tre volte. Si riuniscono le varie porzioni eteree, si svapora il solvente e sul residuo si eseguiscono la ricerca e la determinazione del DDT con la solita procedura. Per le acque, dove può essere anche di grande interesse conoscere per quanto tempo il DDT rimane inalterato, giacchè sembra che alcune acque, benchè lentamente, lo dechlorurino, si opera anche eseguendo una estrazione eterica. Per altri casi ci si regola analogamente.

Ho applicato vantaggiosamente e ripetutamente il metodo, anche alla determinazione di piccole quantità di DDT depositato su foglie e su frutta. In tali casi è consigliabile operare nel modo seguente: reggere le foglie e le frutta con una pinza o con due dita e lavarle ripetutamente con etere mediante una spruzzetta o una pipetta, raccogliendo l'etere in una capsula. Il DDT viene subito asportato. Si deve evitare di lasciare immerse nell'etere foglie e frutta, perchè altre sostanze, oltre il DDT, e specialmente la clorofilla, potrebbero in tal modo venire sciolte in etere in notevole quantità e disturbare poi le colorazioni. Lasciare svaporare l'etere a temperatura ambiente e, sul residuo, seguire la solita procedura.

Se poi si può operare in un laboratorio e si desiderano risultati più precisi, si possono eseguire le determinazioni a mezzo del fotometro di Pulfric. Allo scopo, mi riprometto di riprodurre a differenti concentrazioni le curve tipiche di assorbimento sia per il pp' DDT che per il DDT tecnico e tanto per il prodotto azzurro come per quello giallo e le relative curve di taratura per i filtri più indicati. Per il momento mi sono limitata ad eseguire al detto fotometro, soltanto la curva tipica di assorbimento del prodotto colorato in azzurro ottenuto per aggiunta di potassa

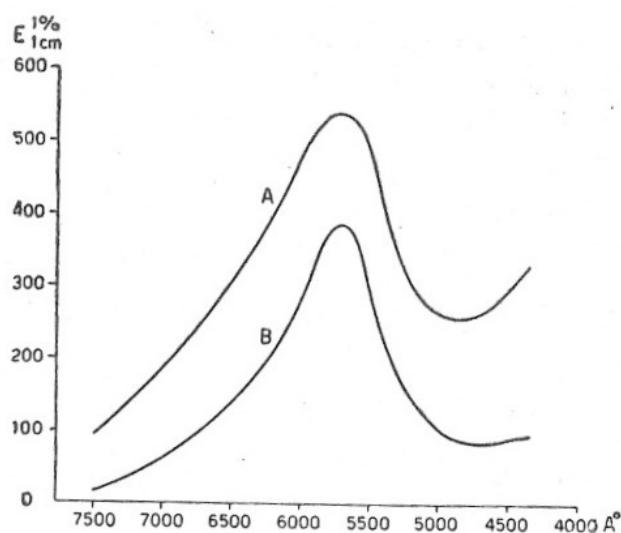


FIG. 1.

alcolica al tetranoitroderivato puro del pp' DDT sciolto in benzolo. Ho operato a due concentrazioni differenti e con i filtri S 43, 45, 47, 50, 53, 57, 61, 75 (fig. 1). I valori ottenuti per $E_{1\text{cm}}^{1\%}$, si riferiscono alla concentrazione di DDT e non di tetranoitroderivato. La differente altezza sull'asse delle ascisse delle due curve può essere attribuita, in massima parte, ad uno scostamento dalla legge di Beer.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica, 1° aprile 1948.
