



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224275

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 03 81  
(21) (PV 1461-81)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

G 01 N 21/00

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 15 12 85

(75)

Autor vynálezu

PŘÍKRYL FRANTIŠEK doc. ing. CSc., BRNO, SOUČEK JAN RNDr.,  
HALÁMEK EMIL ing. CSc., KELLNER JOSEF ing., VEVERKA VÁCLAV, VYŠKOV

(54) Způsob analýzy halogendibenzo-p-dioxinů kyselinou sírovou při  
spolupůsobení komplexu železa

1

Vynález řeší způsob analýzy halogenovaných dibenzo-p-dioxinů reakcí s kyselinou sírovou za přítomnosti acetátového komplexu trojmocného železa.

Uvedené sloučeniny vznikají jako příměsi při průmyslové výrobě herbicidů na bázi fenoxycarboxylových kyselin (Kulka, M. Canad. J. Chem., 39, 1961, s. 1973; Pohland, A.E. - Yang, G.C.: J. Agr. Food Chem. 20, 1972, s. 1093). Jedná se o vysoce toxické látky, které ohrožují životní prostředí (Sandermann, W.: Naturwissenschaften, 61, 1974, s. 207). Údaje o chemických vlastnostech těchto sloučenin v odborné literatuře jsou ojedinělé. Známé způsoby analýzy těchto vysoce toxických sloučenin jsou omezeny na úzký soubor fyzikálně chemických metod. Řada popsanych metod stanovení halogenovaných dibenzo-p-dioxinů zahrnuje předchozí separační chromatografické postupy (Williams, D.T. - Blanchfield, B.J. - J. Assoc. Offic. Analyt. Chem. 54, 1971, s. 1429).

Detekce chlorovaných dibenzo-p-dioxinů se provádí detektorem elektronového zachytu (Elvigde, D.A. Analyst, 96, 1971, s. 721, Porter, M.I. - Burks, J.A., J. Assoc. Offic. Analyt. Chem., 54, 1971, s. 1246) nebo hmotovým spektrometrem (Konde, A.S. - Wade, J.J., Environment, Health Perspectiv., 9 1973, 49). Dosud však v literatuře chybí jednoduchá a selektivní metoda stanovení halogendibenzo-p-dioxinů.

Výše uvedené nedostatky jsou odstraněny navrženým způsobem analýzy podle vynálezu, jehož podstatou je reakce halogendibenzo-p-dioxinu s kyselinou sírovou při spolupůsobení acetátového komplexu trojmocného železa. Intenzita zbarvení reakčního produktu odpovídá koncentraci stanovované složky a obsahu studovaného halogendibenzo-p-dioxinu lze stanovit kolorimetricky. Přídavek acetátového komplexu trojmocného železa umožňuje průběh reakce.

Pokud by k reakci byla použita pouze čistá kyselina sírová, neproběhne reakce za viditelné barevné změny. Vzhledem k rozpustnosti tetrahalogendibenzo-p-dioxinu v uhlovodíkových rozpouštědlech (n-heptan, xylén, isooktan), lze tuto sloučeninu snadno oddělit od většiny rušivých složek. Ostatní činidla na bázi kyseliny sírové neposkytují s halogendibenzo-p-dioxiny pozitivní barevnou reakční změnu. Vzhledem k uvedeným skutečnostem lze považovat navržený způsob analýzy podle vynálezu za jednoduchý a selektivní.

#### P ř í k l a d 1

Byl použit vzorek 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu syntetizovaný v chloroformovém roztoku přímou chloreací dibenzo-p-dioxinu (Ullmann, H. - Stein, J., Ber. dtsch. chem. ges., 39, 1906, s. 624). Produkt byl trojnásobně čistěn vakuovou sublimací a inditifikován metodou spektrofotometrie v ultrafialové a infračervené oblasti spektra (Pohland, A.E. - Yang, G.C., J. Agr. Food. Chem. 20, 1972, s. 1093).

Jednotlivé vzorky byly připraveny odvážením 1 až 5 mg uvedené sloučeniny a ke každému přidány 2 ml acetátového komplexu trojmocného železa, připraveného rozpuštěním 0,3 g chloridu železitého v 1 ml vody a doplněno na 10 ml 99% kyselinou octovou. Potom bylo doplněno na 25 ml 96% kyselinou sírovou. Maximální absorbance byla při spektrofotometrickém stanovení odečítána při 789 nm. Tímto způsobem bylo provedeno 30 paralelních stanovení a zjištěna mez stavitelnosti, která činila  $1,1 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>, což představuje 3,1  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ .

#### P ř í k l a d 2

Byly smíchány v ekvimolárních poměrech kyselina 2,4,5 trichlorfenoxycetová, 2,4 dime-tylfenoxycetová a 2,3,7,8 tetrachlorodibenzodioxin. 1 g připravené směsi byl extrahován 5 x 20 ml n-heptanu při teplotě 56 °C. Ze spojených extraktů bylo odpipetováno 10 ml, odpařeno k suchu, přidány 2 ml roztoku připraveného z 0,3 g FeCl<sub>3</sub>, 1 ml vody a 9 ml 99% CH<sub>3</sub>COOH a doplněno na 25 ml 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Absorbance byla odečítána při 789 nm. Zjištěná mez stanovení z 20 paralelních měření činila 3,5  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ , což odpovídá výsledkům, uvedeným v příkladu 1. V dalším odparku, připraveném z 10 ml n-heptanového extraktu byla zkoumána přítomnost použitých fenoxycetových kyselin.

#### P ř í k l a d 3

Byly připraveny vzorky 1,3,6,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu, 1,2,3,4,7 pentachlorodibenzo-p-dioxinu. (Pohland, A.E. - Yang, G.C., J. Agr. Food Chem., 20, 1972, s. 1093). Od každé látky byly odvážením připraveny vzorky o hmotnosti 0,5 až 6 mg, spláchnuty do odměrných baněk 2 ml roztoku, připraveného rozpuštěním 3 g FeCl<sub>3</sub> v 10 ml vody a 90 ml 99% CH<sub>3</sub>COOH a dále 10 ml 96% kyseliny sírové. Po temperaci při 65 °C po dobu 35 minut byly jednotlivé vzorky doplněny 96% kyselinou sírovou na 25 ml. Pozitivní výsledky dával vzorek 1,3,6,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu při 779 nm a 1,2,3,4,7 pentachlorodibenzo-p-dioxinu při 806 nm. Mez stanovitelnosti 1,3,6,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu činila 2,6  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  a 1,2,3,4,7 pentachlorodibenzo-p-dioxinu 2,3  $\mu\text{g.ml}^{-1}$ .

Podle vynálezu lze stanovit nežádoucí příměsi halogenovaných dibenzo-p-dioxinů, zejména 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu v herbicidních směsích na bázi fenoxycetových kyselin, které při použití způsobu analýzy podle vynálezu neruší vlastní stanovení.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob analýzy halogendibenzo-p-dioxinů kyselinou sírovou při spolupůsobení komplexu železa, vyznačený tím, že vzorek halogendibenzo-p-dioxinů, například 2,3,7,8 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu, nebo 1,2,3,4 tetrachlorodibenzo-p-dioxinu se působí roztokem soli trojmocného železa v 50 až 75% kyselině octové a 96% kyselinou sírovou kdy vzniká zbarvený produkt stanovitelný spektrofotometricky.