

# MOŽNOSTI POLAROGRAFICKEJ ANALÝZY PRI KVANTITATÍVOM STANOVENÍ 2,3,5,6-TETRACHLÓRNITROBENZÉNU V TECHNICKOM PRODUKTE

JOZEF KOVÁČ

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Do skupiny látok, ktoré brzdia klíčivosť zemiakov, patrí okrem iných aj 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzén (ďalej TCNB). Pre stanovenie reziduálnych množstiev TCNB na zemiakoch vypracovali M. E. Auerbach [1] a T. Canbäck, H. Zajaczkowska [2] kolorimetrické metódy a J. G. Webster, J. A. Dawson polarografickú metódu [2].

Pretože kolorimetrická metóda nevyhovuje pre analýzu technického produktu, hľadali sme možnosti stanoviť TCNB polarografickou metódou. Na polarografickej vlně technického produktu TCNB sa objavila malá predvlna. Pre identifikáciu tejto predvlny sme stanovili polvlnové potenciály nitroderivátov trichlórbenzenu, tetrachlórbenzenu a pentachlórbenzenu. Pretože niektoré nitroderiváty koincidujú s vlnou TCNB, hľadali sme možnosť rozdeliť ich vhodnou zmenou pH. Toto však nevedlo k výsledkom, keďže vhodný posun polvlnových potenciálov nenastal.

V technickom produkte môžu byť prítomné tieto látky: 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzén ako hlavná účinná zložka, 2,3,5,6-tetrachlór-1,4-dinitrobenzén, 2,3,4,6-tetrachlórnitrobenzén, 2,3,4,5-tetrachlórnitrobenzén, 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzén a 2,4,5-trichlórnitrobenzén.

## Experimentálna časť

### *Prístroje a zariadenie*

Záznamy sa registrovali na Heyrovského polarografe typ V 301. Použila sa nádobka podľa Lingana s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou ako anódou, s možnosťou výmeny katódového priestoru. Potenciál kalomelovej elektródy sa kontroloval oproti dvom nasýteným kalomelovým elektródam. Kyslík sa z polarografovaného roztoku odstránil prebublaním elektrolytickým vodíkom po dobu 10 minút. Počas registrovania kriviek sa nad hladinou roztoku udržiaval tlak vodíka. Prietoková rýchlosť ortuti  $m$  sa zistila zvážením 60 kvapiek pri potenciáli limitného prúdu ako priemerná hodnota. Priemerné hodnoty pre  $m = 3,16$  mg/sek., pre  $t = 2,25$  sek.

Intenzita limitného prúdu sa merala tak, že sa od výšky vlny v mm odpočítala výška zvyškového prúdu základného elektrolytu a podľa kalibrácie galvanometra sa prepočítala na mikroampéry.

### *Vyhodnotenie polvlnových potenciálov*

Maximálna hodnota  $i$  sa odčítala ako  $i_d$  a po korekcii na prúd základného elektrolytu sa prepočítala na  $\frac{i_d}{2}$ . K tejto hodnote sa našiel príslušný potenciál. Pri udávaní hod-

noty  $\frac{i_d}{2}$  sa brala korekcia na zvyškový prúd základného elektrolytu. Pri vyhodnocovaní polvlnového potenciálu sa zanedbal potenciálový spád  $\frac{i_d}{2} \cdot R_s$ . Všetky merania sme vykonali v základnom elektrolyte, ktorý mal zloženie 41,5 % roztoku o konc. 0,1 M-CH<sub>3</sub>COONa a 0,1 M-CH<sub>3</sub>COOH, 17 % acetónu a 41,5 % izopropylalkoholu. Ako rozpúšťadlo sme použili acetón, v ktorom sa TCNB a všetky ostatné nitroderiváty veľmi dobre rozpúšťajú.

### Prehľad výsledkov

Polvlnové potenciály sme vyhodnotili z údajov uvedených na obr. 1, 2, 3, 4, 5 a 6.

Stanovovaná účinná látka 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzén má za uvedených pracovných podmienok polvlnový potenciál  $-0,61$  V oproti NKE. Z prítomných nitroderivátov trichlórbenzénu, tetrachlórbenzénu a pentachlórbenzénu pri stanovení účinnej zložky skresľovali by výsledky vplyvom koincidovania vln 2,3,4,6-tetrachlórnitrobenzén s polvlnovým potenciálom  $-0,61$  V a 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzén s polvlnovým potenciálom  $-0,54$  V. 2,3,5,6-Tetrachlór-1,4-dinitrobenzén dáva dve vlny. Prvá má polvlnový potenciál  $-0,33$  V, druhá  $-0,66$  V. Pretože prvá vlna sa líši od druhej približne o 300 mV, dalo by sa eliminovať skreslenie spôsobené druhou vlnou, keďže pomer obidvoch vln je 1 : 1. Pri tomto spôsobe vyhodnocovania nesmel by byť v technickom produkte prítomný 2,4,5-trichlórnitrobenzén s polvlnovým potenciálom  $-0,46$  V a 2,3,4,5-tetrachlórnitrobenzén s polvlnovým potenciálom  $-0,37$  V.

Na základe získaných poznatkov vplýva na výsledok stanovovanej zložky TCNB 2,3,4,6-tetrachlórnitrobenzén so súhlasným polvlnovým potenciálom a 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzén s polvlnovým potenciálom  $-0,54$  V. Skreslenie 2,3,5,6-tetrachlór-1,4-dinitrobenzénom by nastalo vtedy, keby boli prítomné nitroderiváty trichlórbenzénu a tetrachlórbenzénu s polvlnovými potenciálmi blízkymi hodnote  $-0,3$  V.

Pretože dosiaľ neexistuje vhodná analytická metóda, ktorá by stanovovala výlučne TCNB, polarografická metóda je najrýchlejšia a najvhodnejšia pre stanovenie TCNB v technickom produkte.

### Pracovný postup

Naváži sa ca 0,05 g vzorky, rozpustí sa a doplní v 50 ml odmernej banke acetónom po značku.

### Príprava základného elektrolytu

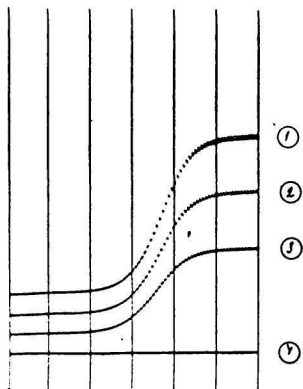
Pripraví sa roztok obsahujúci 0,2 mólu/l octanu sodného a 0,2 mólu/l kyseliny octovej, ktorý sa zmieša s izopropylalkoholom v pomere 1 : 1.

### Príprava polarografovaného roztoku

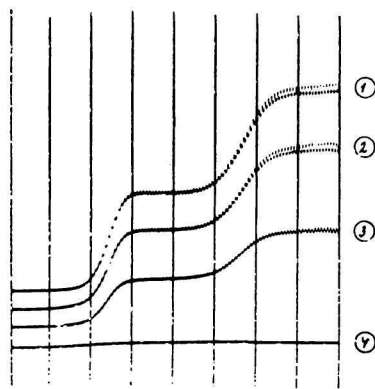
Do Novákovej nádoby sa napipetuje 2 ml acetónového roztoku vzorky a 8 ml základného elektrolytu. Polarografuje sa pri citlivosti ca 1/30—1/40, začiatok krivky 0 V, 1. abscisa 0,1 V.

Pri analýze obchodných produktov obsahujúcich obyčajne anorganické plnidlo postupujeme podobne, iba návažok vzorky vhodne upravíme podľa očakávaného percentuálneho obsahu TCNB. Vyhodnocujeme pomocou štandardu TCNB, ktorý súčasne registrujeme.

Ďakujem inž. P. Rupošovi za prípravu štandardných látok a za cenné rady týkajúce sa technického produktu TCNB.



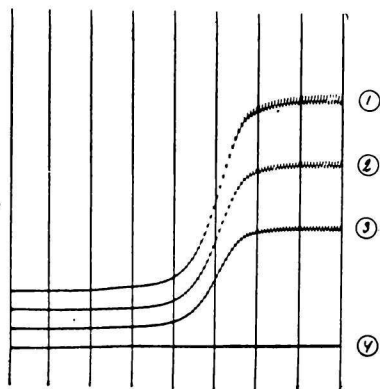
Obr. 1.



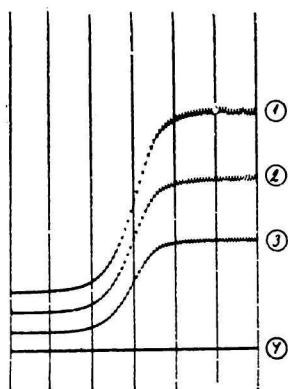
Obr. 2.

Obr. 1. Polvňový potenciál 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzenu o b. t. 100—100,5 °C. Krivka (1) konc. 200 mg/l; (2) 150 mg/l; (3) 100 mg/l; (4) základný elektrolyt (zloženie v texte). Citlivosť 1/40, začiatok kriviek —0,3 V oproti NKE, 1. abscisa 100 mV. Polvňový potenciál 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzenu (TCNB) je —0,61 V oproti NKE.

Obr. 2. Polvňový potenciál 2,3,5,6-tetrachlór-1,4-dinitrobenzenu o b. t. 228—229 °C. Krivka (1) konc. 120 mg/l; (2) 100 mg/l; (3) 50 mg/l; (4) základný elektrolyt (zloženie v texte). Citlivosť 1/40, začiatok kriviek —0,1 V oproti NKE, 1. abscisa 100 mV. Polvňový potenciál prvej vlny 2,3,5,6-tetrachlór-1,4-dinitrobenzenu je —0,33 V, druhej vlny —0,66 V oproti NKE.



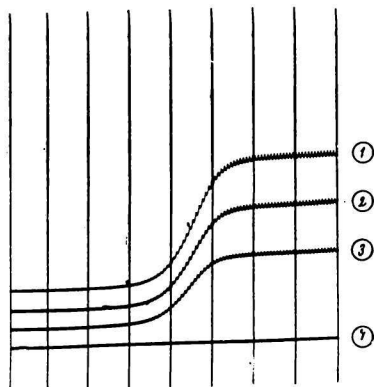
Obr. 3.



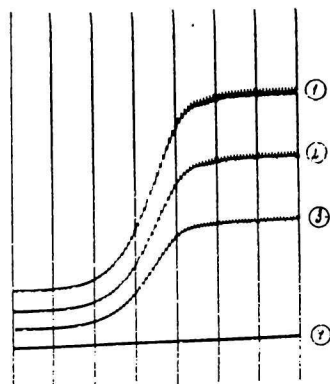
Obr. 4.

Obr. 3. Polvlnový potenciál 2,3,4,6-tetrachlórnitrobenzénu o b. t. 38,5 °C. Krivka (1) konc. 200 mg/l; (2) 150 mg/l; (3) 100 mg/l; (4) základný elektrolyt (zloženie v texte). Citlivosť 1/40, začiatok kriviek —0,1 V oproti NKE, l. abscisa 100 mV. Polvlnový potenciál 2,3,4,6-tetrachlórnitrobenzénu je —0,61 V oproti NKE.

Obr. 4. Polvlnový potenciál 2,3,4,5-tetrachlórnitrobenzénu o b. t. 62,5 °C. Krivka (1) konc. 200 mg/l; (2) 150 mg/l; (3) 100 mg/l; (4) základný elektrolyt (zloženie v texte). Citlivosť 1/40, začiatok kriviek 0 V oproti NKE, l. abscisa 100 mV. Polvlnový potenciál 2,3,4,5-tetrachlórnitrobenzénu je —0,37 V oproti NKE.



Obr. 5.



Obr. 6.

Obr. 5. Polvlnový potenciál 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzénu o b. t. 147,5 °C. Krivka (1) konc. 200 mg/l; (2) 150 mg/l; (3) 100 mg/l; (4) základný elektrolyt (zloženie v texte). Citlivosť 1/40, začiatok kriviek —0,1 V oproti NKE, l. abscisa 100 mV. Polvlnový potenciál 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzénu je —0,54 V oproti NKE.

Obr. 6. Polvlnový potenciál 2,4,5-trichlórnitrobenzénu o b. t. 58,5 °C. Krivka (1) konc. 200 mg/l; (2) 150 mg/l; (3) 100 mg/l; (4) základný elektrolyt (zloženie v texte). Citlivosť 1/40, začiatok kriviek —0,1 V oproti NKE, l. abscisa 100 mV. Polvlnový potenciál 2,4,5-trichlórnitrobenzénu je —0,46 V oproti NKE.

## Súhrn

Bola vypracovaná polarografická metóda kvantitatívneho stanovenia 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzénu (TCNB) v technickom produkte. Boli stanovené polvlnové potenciály 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzénu, 2,3,4,5-tetrachlórnitrobenzénu, 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzénu a 2,4,5-trichlórnitrobenzénu. Zistil sa vplyv uvedených zložiek na polarografické stanovenie 2,3,5,6-tetrachlórnitrobenzénu (TCNB) v technickom produkte. Z uvedených nitroderivátov trichlórbenzénu, tetrachlórbenzénu a pentachlórbenzénu výsledky stanovovanej zložky (TCNB) skresľujú 2,3,4,6-tetrachlórnitrobenzén a 2,3,4,5,6-pentachlórnitrobenzén. Skreslenie spôsobené 2,3,5,6-tetrachlór-1,4-dinitrobenzénom nastáva len vtedy, keď v technickom produkte sú prítomné 2,4,5-trichlórnitrobenzén a 2,3,4,5-tetrachlórnitrobenzén. Tieto

zložky znemožňujú eliminovanie koincidencie druhej vlny 2,3,5,6-tetra-chlór-1,4-dinitrobenzénu.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ 2,3,5,6-ТЕТРАХЛОР- НИТРОБЕНЗОЛА В ТЕХНИЧЕСКОМ ПРОДУКТЕ

ИОСИФ КОВАЧ

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

### Выводы

Разработан полярографический метод количественного определения 2,3,5,6-тетрахлорнитробензола (TCNB) в техническом продукте. Установлены  $E_{1/2}$  2,3,5,6-тетрахлорнитробензола, 2,3,4,5-тетрахлорнитробензола, 2,3,4,5,6-пентахлорнитробензола и 2,4,5-трихлорнитробензола. Установлено влияние приведенных компонентов на определение 2,3,5,6-тетрахлорнитробензола (TCNB) в техническом продукте полярографическим методом. Из приведенных нитродериватов три-, тетра- и пентахлорбензола мешают при определении компонента (TCNB) 2,3,4,6-тетрахлорнитробензол и 2,3,4,5,6-пентахлорнитробензол. Мешающее действие 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-дinitробензолом настает лишь за совместного присутствия 2,4,5-трихлорнитробензола и 2,3,4,5-тетрахлорнитробензола. Эти компоненты причиняют сливание второй волны 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-дinitробензола.

Поступило в редакцию 31. I. 1956 г.

## MÖGLICHKEITEN DER POLAROGRAPHISCHEN ANALYSE BEI DER QUANTITATIVEN BESTIMMUNG VON 2,3,5,6-TETRACHLORNITROBENZOL IM TECHNISCHEN PRODUKT

JOZEF KOVÁČ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

### Zusammenfassung

Es wurde eine polarographische Methode zur quantitativen Bestimmung von 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol (TCNB) im technischen Produkt ausgearbeitet. Dabei wurden zunächst die Halbstufenpotentiale für 2,3,5,6-Tetrachlornitrobenzol, 2,3,4,5-Tetrachlornitrobenzol, 2,3,4,5,6-Pentachlornitrobenzol und 2,4,5-Trichlornitrobenzol bestimmt. Unter den angeführten Nitroderivaten des Tri-, Tetra- und Pentachlorbenzols tritt eine Verzeichnung der Ergebnisse des zu bestimmenden Bestandteils (TCNB) durch 2,3,4,6-Tetrachlornitrobenzol und durch 2,3,4,5,6-Pentachlornitrobenzol ein. Dagegen tritt eine Verzeichnung, verursacht durch 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol, nur dann ein, wenn im technischen Produkt 2,4,5-Trichlornitrobenzol und 2,3,4,5-Tetrachlornitrobenzol anwesend sind. Diese Bestandteile machen eine Eliminierung der Koinzidenz der zweiten Stufe von 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-dinitrobenzol unmöglich.

In die Redaktion eingelangt den 31. I. 1956

## LITERATÚRA

1. Auerbach M. E., Anal. Chem. 22, 1287 (1950). 2. Canbäck T., Zajaczkowska H., J. Pharm. Pharmacol. 2, 545 (1950). 3. Webster J. G., Dawson J. A., Analyst 77, 203 (1952).

Došlo do redakcie 31. I. 1956