

*Laboratorio di Nematologia Agraria del C.N.R.
70126 Bari - Italia*

DETERMINAZIONE DI PICCOLE QUANTITÀ DI 1,3
DICLOROPROPENE IN TERRENO
MEDIANTE GAS-CROMATOGRAFIA ⁽¹⁾

di

G. RENZONI, F. ELIA e F. LAMBERTI ⁽²⁾

I fumiganti cloroorganici a base di 1,3 dicloropropene (1,3-D) hanno dato, in prove di lotta nematocida condotte da questo Laboratorio contro vari nematodi risultati generalmente soddisfacenti. Tuttavia, poiché alle volte l'esito dei trattamenti è stato inferiore alle aspettative, si è pensato utile mettere a punto un metodo che permettesse una rapida determinazione di questi prodotti nel suolo, onde poter individuare le dosi ottimali necessarie nelle diverse situazioni e spiegare le cause di alcuni insuccessi.

Il metodo da noi messo a punto, che si basa sui procedimenti analitici suggeriti dalla SHELL (WAMS 112-1), è descritto in questa Nota.

Descrizione del metodo

Le analisi vengono effettuate su aliquote di 250 g di terreno immerso in una beuta, da 0,5 l, di vetro neutro con chiusura a cono smerigliato. Per evitare al massimo le perdite di 1,3-D, inevitabili all'apertura del contenitore, la beuta stessa è riempita con acqua

⁽¹⁾ Determination of small quantities of 1, 3 dichloropropene in soil by gas-chromatography.

⁽²⁾ Comunicazione presentata al XXVIII Simposio Internazionale di Fitofarmacologia e Fitoiatria, Gent, 4-5 maggio, 1976, Belgio.

bidistillata, lavata con esano RS per pesticidi ridistillato su Sodio metallico (750 ml di acqua con 10 ml di esano) tre volte e fatta bollire per 20' a superficie libera.

Il trattamento dell'acqua è necessario per purificarla da coestratti il cui tempo di ritenzione è assai vicino a quello del cis, 1,3-dicloropropene (Fig. 1) e che potrebbero quindi interferire con la lettura dei cromatogrammi ad esso relativi.

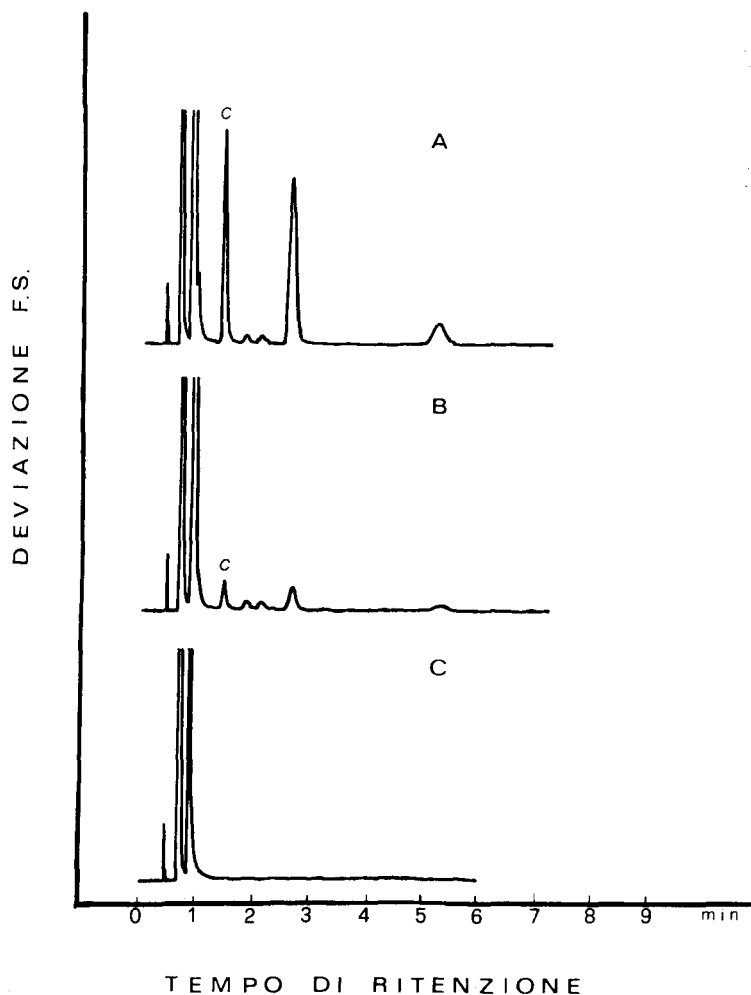


Fig. 1 - Cromatogrammi dei componenti estratti dall'acqua distillata (A), trattata con esano (B), e bollita (C) (C = coestratto che interferisce).

Il campione della beuta viene versato in un pallone da 2 l, collegato mediante un raccordo a cono smerigliato maschio-maschio, con un apparecchio di estrazione Dean e Stark modificato (Fig. 2), ed il volume si porta a 750 ml aggiungendo dell'acqua bidistillata, lavata tre volte con esano e bollita per 20' a superficie libera, dei granuli antiebollizione e qualche goccia di silicone antischiuma. Il tubo collettore viene riempito fino al livello d'inserzione del tubo di ritorno con acqua trattata come precedentemente descritto e con 5 ml di esano che permette un'alta resa di estrazione e la costanza del volume estratto al riflusso (5 ml). Si collega il tubo refrigerante e si fa refluire la miscela per 30'. Al termine, immettendo acqua bidistillata e trattata come sopra direttamente nel tubo refrigerante, si lavano il medesimo ed il tubo collettore. Infine, l'esano contenuto nel collettore e galleggiante sull'acqua viene raccolto e seccato con solfato di sodio anidro, previamente lavato con esano e seccato in muffola a 600° C, versato in contenitori Sovirel da 5 ml ed iniettato per l'esame in un gas-cromatografo Hewlett-Packard Mod. 7620-A con rivelatore a cattura di elettroni al Ni⁶³ 2 mc.

Conservazione del campione

Sono stati fatti vari tentativi per determinare la maniera migliore di conservare il campione, nel periodo intercorrente tra la sua raccolta in campo e l'analisi, senza dispersione dell'1,3-D.

Gli standards puri di 1,3-D sono stati diluiti in esano in modo tale che aliquote di 0,5 ml di questa soluzione, pipettate in beute contenenti ciascuna 250 g di terreno, contenessero ciascuna 1 ng/ μ l di ciascuno dei due isomeri nei 5 ml di esano estratto. Due serie di contenitori sono stati poi tappati senza l'aggiunta di acqua e conservati una parte a temperatura ambiente e l'altra in frigorifero a 4-5° C. In altre due serie, prima della chiusura, nelle beute è stata versata dell'acqua trattata come descritto in precedenza.

Anche in questo caso metà delle beute sono state conservate a temperatura ambiente e le altre in frigorifero.

L'esame dei campioni è stato effettuato al momento e sette giorni più tardi. Nel terreno conservato con acqua, in frigorifero, anche a sette giorni dal trattamento, si è avuto un recupero quasi totale dei due isomeri dell'1,3-D (il 99% della quantità iniziale), mentre perdite più o meno rilevanti (del 10-12% nei campioni con-

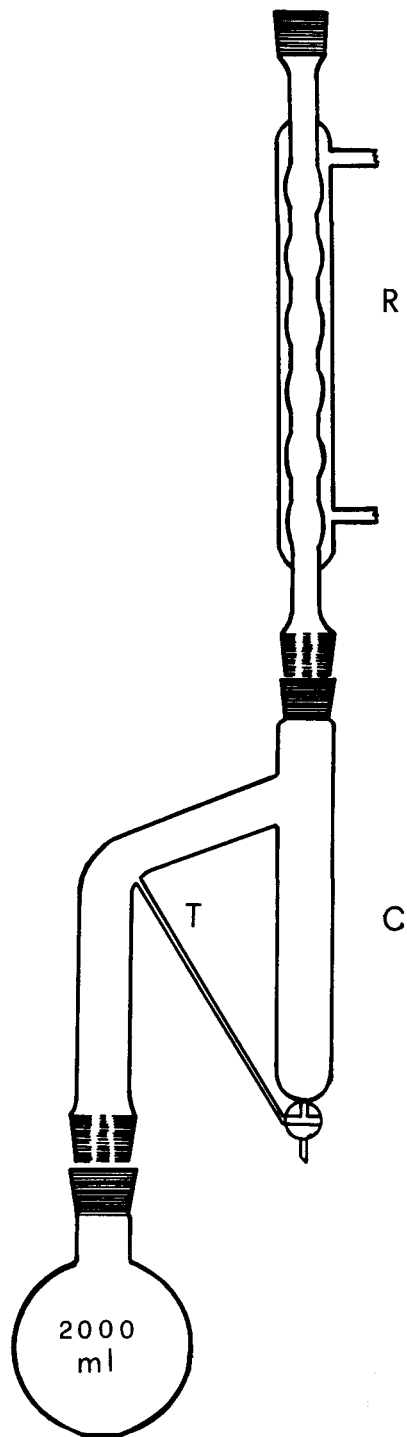


Fig. 2 - Apparecchio di estrazione Dean e Stark modificato: R, refrigerante; C, collettore; P, pallone da 2 l; T, tubo di ritorno.

servati senz'acqua in frigorifero), e comunque notevolissime nei campioni conservati senz'acqua ed a temperatura ambiente (33-35%), sono state osservate sui campioni delle altre serie.

Preparazione degli standards e delle curve di taratura

Gli standards degli isomeri cis e trans dell'1,3-D puri al 99% (Fig. 3), fornitici dalla MONTESHELL S.p.A., sono stati disciolti in esano RS per pesticidi ridistillato su Na metallico in dosi tali che 1 μ l di queste soluzioni ne contenesse, in una prima serie: 0,1 - 1 - 1,5 - 2 e 2,5 ng, ed in una seconda: 1 - 5 - 10 - 15 - 20 e 25 ng. La prima serie è stata utilizzata per costruire le curve di taratura con il rivelatore regolato ad intervalli di impulsi di 50 μ s, la seconda ad intervalli di impulsi di 5 μ s.

Come si può osservare sulla Figura 4, la risposta del rivelatore si mantiene lineare solo entro limiti ristretti di dosaggio, in pratica non superiori a 1,3 ng a 50 μ s e 13 ng a 5 μ s. Di conseguenza, nel lavoro la quantità di campione iniettato, a parità di volume, è stato commisurato in maniera tale da rientrare nei limiti di linearità di risposta del rivelatore.

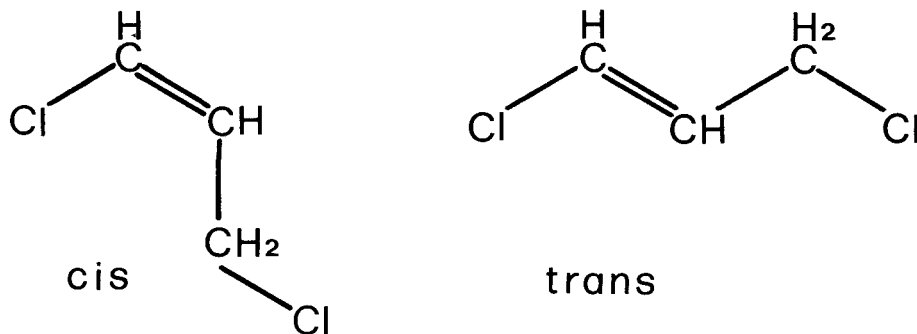


Fig. 3 - Isomeri cis e trans dell'1,3 dicloropropene.

Condizioni operative dell'analisi gas-cromatografica

Nella ricerca della colonna gas-cromatografica più rispondente alle nostre esigenze le risposte ottimali sono state ottenute utilizzando una colonna in vetro lunga 8 piedi, con diametro interno di

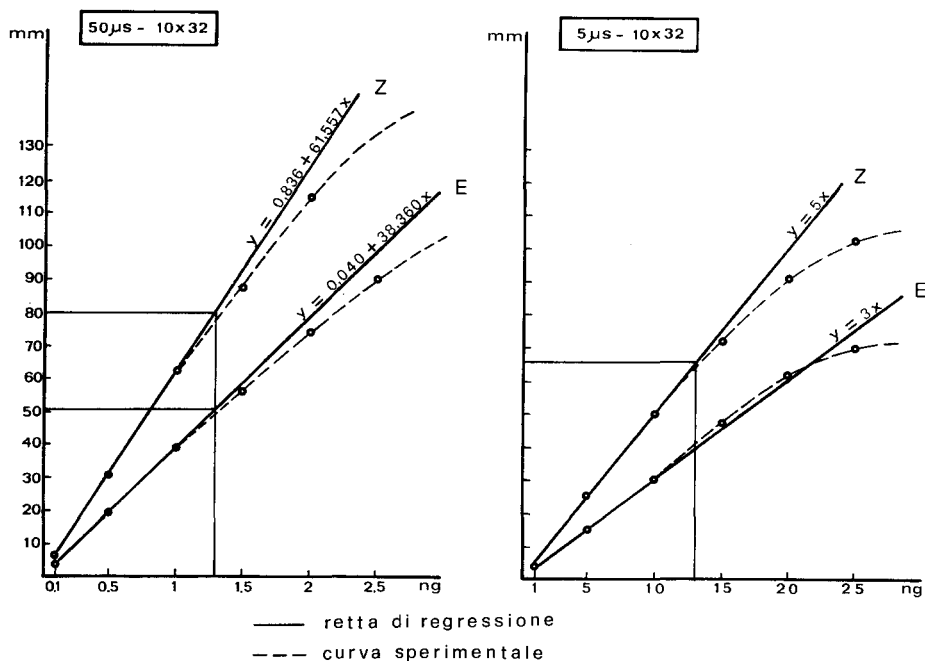


Fig. 4 - Curve di taratura e campo di linearità del cis (Z) e trans (E) 1,3 dicloropropene.

2 mm, con fase stazionaria Carbowax 20 M al 3% su Cromosorb G 80-100 mesh AW-DMCS. La temperatura dell'iniettore era di 160° C, quella della colonna di 100° C e quella del rivelatore di 180° C. Come gas di trasporto è stato usato l'Argon con 5% di metano avente un flusso di 40 ml/minuto. La corrente di fondo era a 50 μ s: $4,8 \times 10^{-10}$ amps. I tempi di ritenzione sono stati di 1' e 23" per il cis 1,3-D e di 1' e 47" per l'isomero trans (Fig. 5). Nella figura 6 sono riportati i cromatogrammi ricavati dall'analisi di terreni trattati e non con 1,3 dicloropropene 1,2 dicloropropano (D-D Soil Fumigant della Shell).

Questo metodo permette di rilevare con molta chiarezza quantità di 1,3-D dell'ordine di 10^{-10} g (0,1 ng). Esso, inoltre, è molto utile per la rapidità con la quale consente di operare. Infatti, considerando che l'intero procedimento di un campione necessita, all'incirca, di 40-45' e che l'analisi cromatografica prende solo pochi minuti, si può facilmente dedurre come, disponendo della necessaria attrezzatura, si possano effettuare numerose (nell'ordine delle centinaia) analisi al giorno.

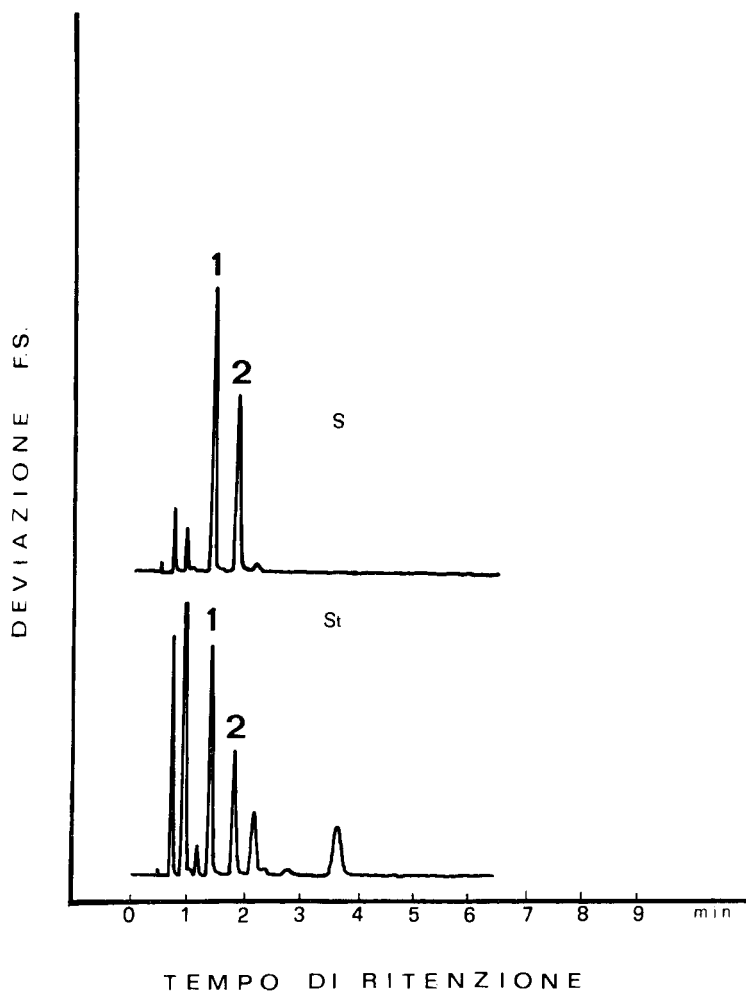


Fig. 5 - Cromatogrammi dello standard puro (S) dell'1,3-D e dell'1,3 dicloro- propene 1,2 dicloropropano (St) (1 = cis 1,3-D; 2 = trans 1,3-D).

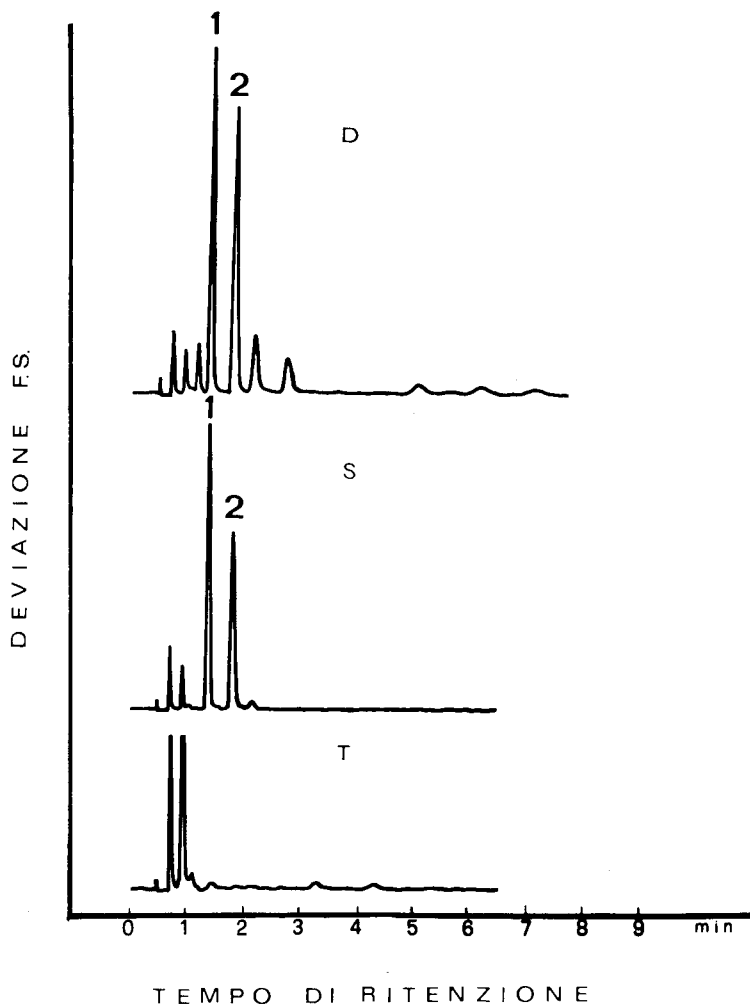


Fig. 6 - Cromatogrammi dei componenti rilevati da terreno trattato (D) e non (T) con D-D, confrontati con lo standard (S) dell'1,3-D (1 = cis; 2 = trans).

R I A S S U N T O

È stata messa a punto una metodologia per determinare piccole quantità dei due isomeri cis e trans dell'1,3 dicloropropene in terreni fumigati con questo prodotto. Con l'uso di un gas-cromatografo Hewlett-Packard Mod. 7620 A con rivelatore a cattura di elettroni è stato possibile determinare quantità di 0,001 ppm ($\mu\text{g/g}$ di terreno secco) di 1,3-D. L'estrazione del fumigante è stata ottenuta bollendo per 30' in un estrattore Dean e Stark modificato 250 g di terreno, 750 ml di acqua bidistillata lavata tre volte con esano e bollita a superficie libera per 20' e 5 ml di esano.

S U M M A R Y

Determination of small quantities of 1,3 dichloropropene in soil by gas-chromatography.

A method was devised for determining small quantities of the two isomers, cis and trans of 1,3 dichloropropene from fumigated soils. Using a HEWLETT-PACKARD 7620 A gas chromatograph with electron capture detector, it was possible to detect quantities of 0.001 ppm ($\mu\text{g/g}$ of dry soil) of 1,3-D. The chemical was extracted by boiling 250 g of soil in 750 ml of double-distilled water and 5 ml of exane for 30' in a Dean and Stark modified extractor; the water was previously washed three times with exane and boiled for 20'.

R É S U M É

Détermination de petites quantités de 1,3 dichloropropene dans le sol par le gaz-chromatographie.

Une méthode pour déterminer de petites quantités des deux isomères, cis et trans de 1,3 dichloropropene dans le sol traité a été mise au point. On a pu déterminer des quantités de 0,001 ppm ($\mu\text{g/g}$ de sol sec) de 1,3-D par un chromatographe Hewlett-Packard Mod. 7620 A, avec révélateur à capture d'électrons. L'extraction du produit a été obtenue par ébullition durant 30' dans un extracteur Dean et Stark modifié de 250 g de sol, 750 ml d'eau bidistillée, lavée trois fois à l'hexane et bouillie pendant 20' et 5 ml d'hexane.

Accettato per la pubblicazione il 2 luglio 1976.