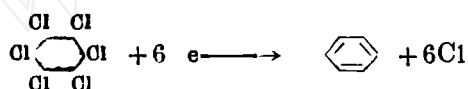


應用極譜法測定 γ -1,2,3,4,5,6六氯環已烷

周 長 海

1946年Keller (1) 等發現 1,2,3,4,5,6, 六氯環已烷 (以後簡稱666) 中的 γ 異構體可以在滴汞電極上還原。經過兩年後Ingram與Sonthern (2) 在含1%碘化鉀, 50%乙醇溶液內測定 γ -666的半波電位對飽和甘汞電極為 -1.35V 。666的其他異構體的還原電位比鉀離子高, 所以在碘化鉀溶液中不能測定其他異構體的還原電位。 γ -666的濃度自 0.005% 至 0.04%時擴散電流與濃度成正比。同年Schwabe (3) 在 0.1 N $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 的80%乙醇溶液中測定666的 α , β , γ 及80%純度 δ 異構體的半波電位得 -2.06V , -2.19V , -1.65V 及 -2.08V 。後來Schwabe (4,5) 發現各異構體的半波電位稍隨濃度改變, 但不隨 PH改變。666 在滴汞電極上的還原反應是不可逆的過程。在還原過程中有六個電子轉移, 最後的還原產物是苯 (6)。Wiktor, Kemula (7) 等應用微電量測定法也證明了在還原過程中有六個電子轉移。666 在滴汞電極的還原過程的反應可以用下列反應式表示:



七氯環已烷的存在影響 γ -666的測定。Dragt (8) 用 $\text{KCl}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 在 50%乙醇溶液作輔助電解質測定 γ -666的含量。自 -0.60V 到 -2.0V 記錄極譜波。Dragt 應用實驗方法校正由七氯環已烷存在而引起的誤差。此法在美國已經有很多人採用 (9,10,11)。但是根據作者的經驗這個方法常得不到重覆一致的結果, 有時波形太不整齊以致校正綫沒有一致的畫法。

作者於1953年夏企圖改進 Dragt的方法, 用0.1N KCl 在50%乙醇溶液作輔助電解質, 取無水乙醇代替丙酮作 666 原粉的溶劑, 並用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaOH}$ 緩衝液調整溶液的 pH值使等於11。在45分鐘內測定。雖然能得到重覆一致的結果, 但是波型不整齊, 仍不能使人滿意。

在1948—1950年之間, Makato, Suzuki與Minoru (12,13,14) 等在防虫科學上連續發表了關於 γ -666定量測定的方法。他們用0.1N $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ 或0.1N $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 在 40% 1,4 二氧六環 (dioxane) 作輔助電解質測定。Minoru 等的報告中提到這個方法比紅外光譜法測定 γ -666 要準確。但是作者應當指出這是指在沒

有或僅有少量的七氯環已烷存在情況下，才可能有準確的結果，如果有相當量的七氯環已烷存在時，這個方法就不準確了。

應用極譜法測定 γ -666 不能得到準確的結果主要是由於七氯環已烷的存在而引起的，所以很多極譜分析工作者應用不同的方法校正因七氯環已烷存在而引起的差誤。校正的方法是利用七氯環已烷在 pH 11.5 的溶液中分解速度很快，而 γ -666 在這樣的氫離子濃度下不易分解，它在 pH 13 時才開始分解，Monnier 與 Roesgen (16) 用緩衝溶液將測定的溶液調整到 pH 11.5，在 25°C，於 45 分鐘內可得到重複一致的結果。Minoru (15) 等用 0.1N $(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ 在 40% 1,4 二氧六環溶液作輔助電解質，利用緩衝溶液調整到 pH 10，在 25°C 測定，於 60 分鐘內亦可得到重複一致的結果。

提高測定時的溫度也可以免除七氯環已烷的影響。1951 年 Schwabe (5) 以 0.1N

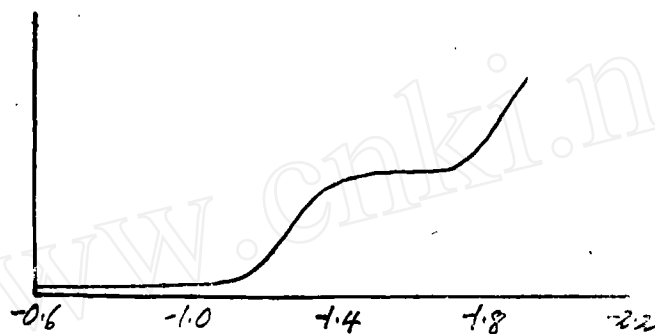


圖 1

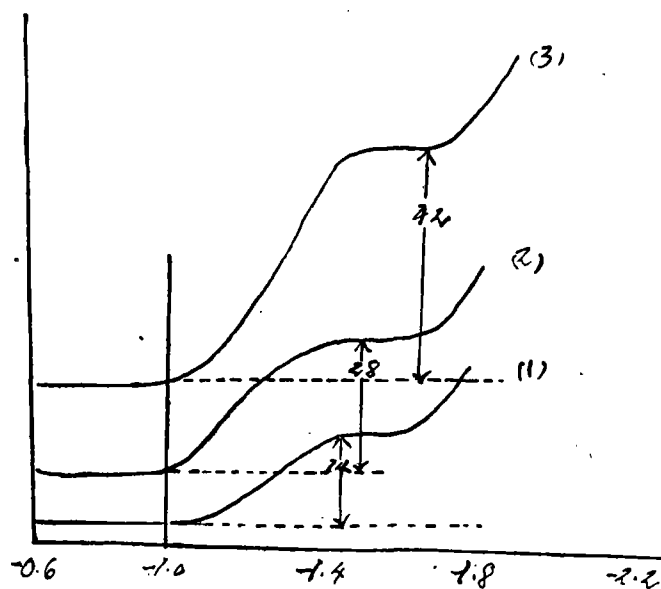


圖 2

LiCl 在 50% 乙醇溶液內作輔助電解質，在 50°C 測定自 -0.4V 到 -2.0V 記錄極譜波，得到良好的極譜波形，其結果如圖 1 所示。

Walf (17, 18) 改進 Schwabe 的方法以 0.1N LiCl 在 50% 乙醇溶液輔助電解質，加入 $0.1\text{N LiOH}-\text{H}_3\text{BO}_3$ 緩衝溶液，將測定液調整到 $\text{pH} 11.5$ 自 -0.4V 到 -2.0V 記錄極譜波得到甚為整齊的波形。今將含有不同濃度的 $\gamma-666$ 的極譜波形狀繪出如圖 2 所示。圖中的 (1) 表示 25% $\gamma-666$ ，(2) 表示 50% $\gamma-666$ ，(3) 表示 75% $\gamma-666$ 的樣本。

據作者的經驗用極譜法測定 $\gamma-666$ 的研究在 1948—1954 年期間的發展可能以 Walf 方法為最適合實際應用，並較為準確。自 Seigfried (19) 的報告中可以得到以上的證明。最近印度的 Sanjua Subrahmanya 與 Rao (20) 的報告中也指出 LiCl 是良好輔助電解質。

作者根據 Walf Siuajua 與 Rao 等的工作經驗，以 LiCl 在 50% 乙醇內做輔助電解質，用 $\text{LiOH}-\text{H}_3\text{BO}_3$ 緩衝溶液調整測定溶液 pH 到 11，進行 $\gamma-666$ 的測定，並研究七氯環己烷對 $\gamma-666$ 的影響，分析了有不同量的 $\gamma-666$ 量的樣本，希望從這些實驗的結果中明確極譜法的使用範圍和準確程度。

二、實驗部分

儀器的設計：用自己裝置的極譜分析儀器，並加入消除殘餘電流的裝置，綫路係參照 Ilkovic (21) 的設計，綫路裝置如圖 3 所示。圖中， AB 是 500Ω 大型無綫電用電位計。 R_1 是 $1,000\Omega$ 固定電阻， R_2 是 $10,000\Omega$ 活動電阻，用來調節檢流計的靈敏度， R_3 是 50Ω 活動電阻， R_4 是 $80,000\Omega$ 固定電阻。 V 是 $0-3.0\text{V}$ 直流電壓計。可以

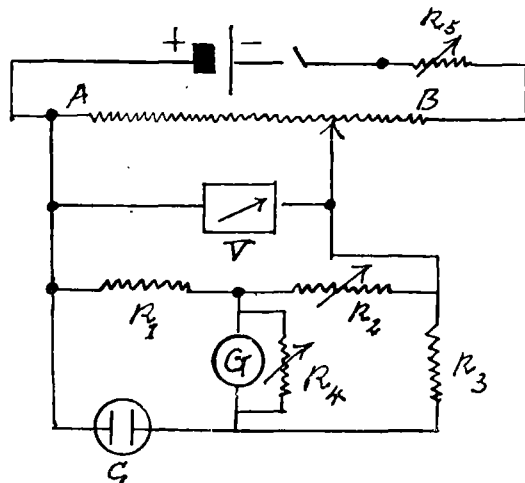


圖 3

指示到 $-\frac{1}{50}V$ 。G 是懸綫鏡型檢流計，其週期是 5 秒，內阻 $3,000\Omega$ ，靈敏度是 $1 \times 10.8A$ 。A 是 4V 蓄電池。K 是電閘。C 是電解池，正極是大的汞池，負極是滴汞電極。

七氯環己烷對測定 $\gamma-666$ 的影響：

一般 666 的原粉，七氯環己烷的含量不超過 5% (22)。但是在各別的情況下可能超過 5%。作者爲了要明確在高七氯環己烷的存在情況下，對 $\gamma-666$ 測定的影響，在原粉中加入了一定量的七氯環己烷，觀察它對測定 $\gamma-666$ 的影響。分析的樣本照下面的方法配成：

取含 12.00% $\gamma-666$ 原粉（此樣本經過多次依照 Walf 氏極譜分析方法分析，其結果均互相符合）1,000 克，與自色譜法分出的不純七氯環己烷 0.050 克溶在 100 毫升無水乙醇中。然後按照下面的方法配成五種不同濃度的溶液進行分析，觀察在較高七氯環己烷含量下，對 $\gamma-666$ 的擴散電流的影響，及與 $\gamma-666$ 濃度的關係。下面是樣品的濃度與分析的結果：

1. 取 2 毫升上述的樣本溶在 25 毫升無水乙醇中，加 1.00 M LiCl 5 毫升，pH 11 的

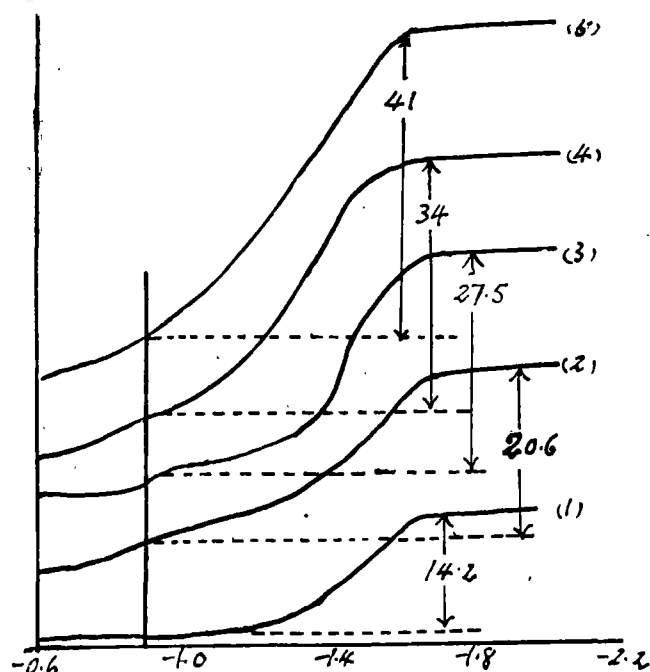


圖 4

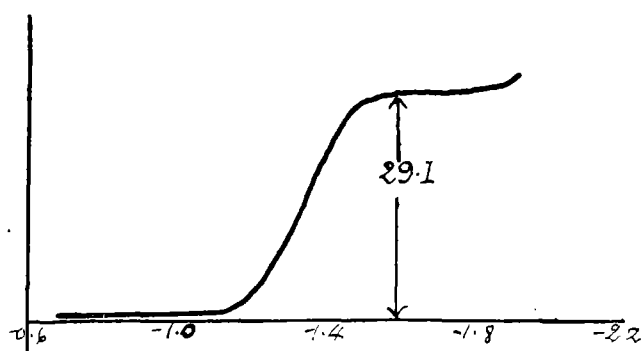


圖 4 A

氫氧化鋰—硼酸緩衝溶液10毫升，及0.1%明膠液1毫升，用蒸餾水稀釋到50毫升。取這種溶液進行分析，從 -0.6 到 $-2.0V$ 記錄極譜波，極譜波形如圖4中（1）所示。

2. 取3毫升樣本仿照上面手續分析，極譜波如圖4中（2）所示。
3. 取4毫升樣本照上面手續分析，極譜波如圖4中（3）所示。
4. 波5毫升上述樣本仿照上面手續進行分析，其極譜波如圖4中（4）所示。
5. 取 6 毫升上述樣本仿照上面的手續進行分析，其極譜波如圖4中（5）所示。

取含100毫克/升的純 γ -666溶液，在同樣情況下進行測定，將其結果與1、2、3、4、5號樣本比較作為對照。純 γ -666的極譜波如圖4A所示。分析的結果如表1所列。

表 1

號 數	濃 度（配 製）	濃 度（測 定）	誤 差 %
1	0.048克/升	0.0487克/升	1.46
2	0.072克/升	0.0705克/升	2.08
3	0.096克/升	0.0960克/升	0
4	0.120克/升	0.1165克/升	-2.9
5	0.192克/升	0.1920克/升	0
純 γ -666	0.100克/升	0.100 克/升	0

從上面測定的結果，發現在含七氯環己烷量高時準確度只能達到 $\pm 3\%$ 。

含不同量的 γ -666樣本的測定。

1. 高 γ -666含量的樣本（ γ -666含量由10.55%—18.55%）：

取一般原粉（此原粉經過重複的分析其中 γ -666含量是10.55%）與純 γ -666混合配成不同含 γ -666量的樣本溶液五種。這種樣本中 γ -666含量雖然不同，

但是其他異構體和雜質的含量是相同的。觀察測定的結果與人工配製的數據是否符合，仿照上節的手續進行分析。其極譜波如圖5中(1)，(2)，(3)，(4)，(5)所示，各表示10.55%，12.55%，14.55%，16.55%及18.55% γ -666含量的極譜波。分析結果如表2所列。

表 2

號 數	γ -666% (配 製)	γ -666% (測 定)	誤 差 %
6	10.55%	10.55%	0
7	12.55%	12.50%	-0.4
8	14.55%	14.44%	-0.77
9	16.55%	16.66%	+0.69
10	18.55%	18.33%	-1.24

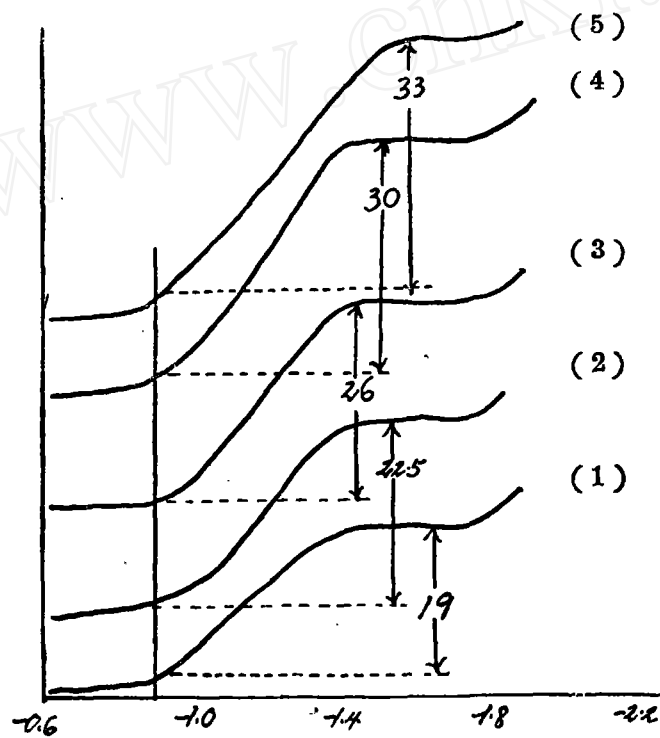


圖 5

2. 中等 γ -666含量的樣本 (γ -666含量由5.6%—9.23%)。

取上節用的666原粉(含10.55% γ -666)與提出 γ -異構體的殘渣混合(這種殘渣是用結晶法提出 γ -666異構體，其中七氯環己烷幾乎已提淨後所餘下的

殘渣，經過多次極譜法分析其中含 γ -6 6 6 1.57%) 配成不同 γ 異構體的溶液四種，其中含 γ -6 6 6 的範圍是由 5.60%—9.23%，其他異構體與雜質比較人工配製的與測定的相差程度是相等的，按照上節方法進行分析，其極譜波形如圖 6 所示。圖中的 (1)，(2)，(3)，(4) 表示含 5.60%，6.50%，7.45% 及 9.23% γ -6 6 6 的極譜波圖。結果如表 3 所列。

表 3

號 數	γ -666% (配 製)	γ -666% 測 定	誤 差 %
11	5.60	5.60	0
12	6.50	6.60	+1.54
13	7.45	7.60	+2.1
14	0.23	9.23	0

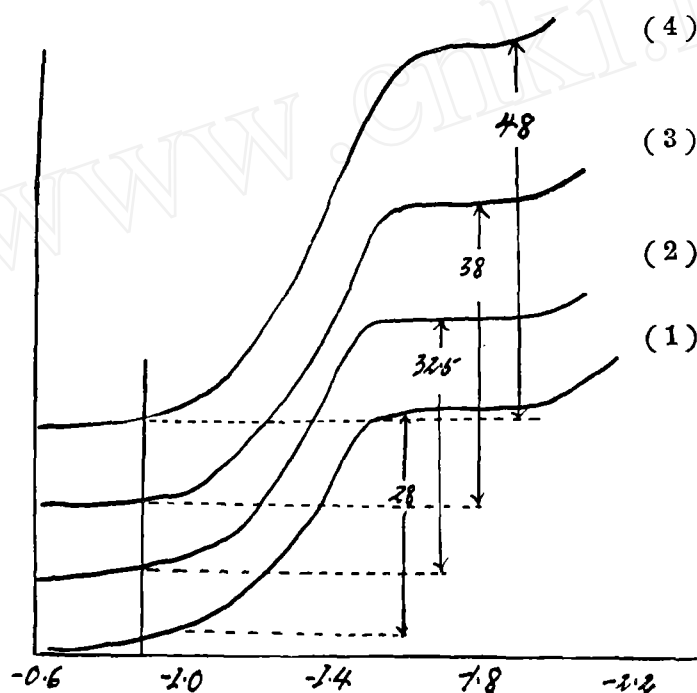


圖 6

3. 低 γ -666 含量樣本 (γ -6 6 6 含量由 1.57%—4.37%)。

將提出 γ -6 6 6 的殘渣與純 γ -6 6 6 混合配成四種不同 γ -6 6 6 含量的樣本，其 γ -6 6 6 的含量由 1.57%—4.37%，其中其他異構體及雜質是相同的。這四種樣本因為是由提出 γ -6 6 6 殘渣，其中七氯環己烷可能除去一部分，其中 γ -6 6 6 含量雖然少。但是其極譜波形比前三種良好。

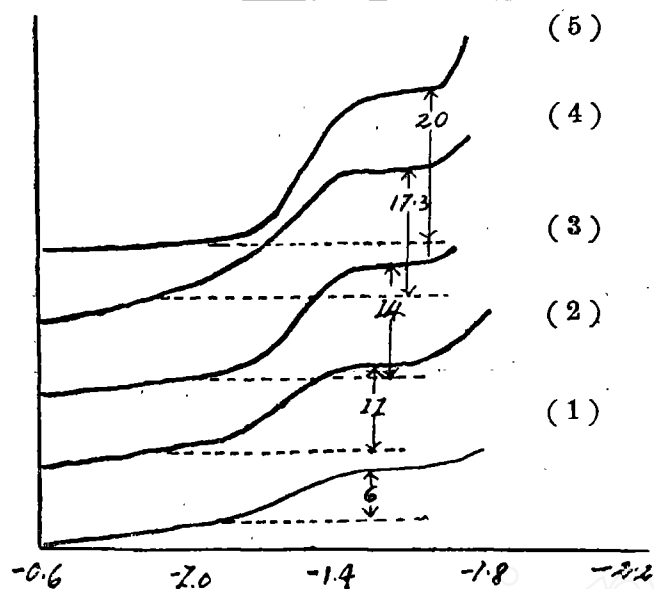


圖 7

按照第1節的手續進行分析,比較與人工配成的及與純 γ -666作比較,得到的極譜波形如圖7所示。7號中的(1), (2), (3), (4)表示含 γ -666 1.57%, 2.47%, 3.46%及4.37%的樣本得到的極譜波, (5)是相當含5%純 γ -666樣本的極譜波,分析的結果如表4所示。

表 4

號 數	γ -666 (配 製) %	γ -666 (測 定) %	誤 差 %
15	1.57	1.55	1.9
16	2.47	2.44	1.2
17	3.46	3.38	0.6
18	4.37	4.355	0.83

從分析上面的四種樣本得到的結果可以做出下面的結論: 當樣本中有比較高含量的七氯環已烷時, 即使樣本中含有 γ -666達到12%, 其準確度只能達到 $\pm 3\%$ 。如果是一般原粉, 或含有較高 γ -666 (超過10%) 的粉劑, 可以得到 $\pm 1.24\%$ 準確度, 如果含 γ -666量在5.6%以上的樣本, 可以得到 $\pm 2.1\%$ 的準確度。當樣本中含有1.57%—4.35% γ -666, 而其中不含有或只含有少量的七氯環已烷時, 也可以得到 $\pm 1.9\%$ 的準確度, 由此可見七氯環已烷的存在影響到 γ -666測定的準確性。

從上面的分析結果, 可知極譜法可用來分析一般工業 γ -666原粉, 及分析含 γ -666 5.6%的粉劑。並可檢定提出 γ -666後的殘渣中 γ -666的含量; 但是當

大量七氯環己烷存在下其準確度只能達到 $\pm 3\%$ 。

二、 摘 要：

作者以氯化鋰在50%乙醇溶液作輔助電解質，使用氫氧化鋰—硼酸緩衝液，調整pH為11。在這種情況下操作，測定一般原粉中的 γ -6 6 6可以得到1.24%準確度。分析含有 γ -6 6 6量在5.6%以上的樣本時，可以達到2.1%準確度。測定 γ -6 6 6的準確度與樣本中的七氯環己烷含量有關。如果七氯環己烷較大量存在下，雖然含 γ -6 6 6達12%時，其準確度只能達到 $\pm 3\%$ 。如果含少量或不含有七氯環己烷時，雖然 γ -6 6 6的含量為1.57%的樣本，其準確度尚能達到 $\pm 1.9\%$ 。

致 謝：

一、作者在研究 6 6 6 極譜分析的過程中，經常得到婁成俊與黃瑞綸兩位教授的指導，並與潘兆梅同志討論一些問題，特此致謝。

二、在分析 6 6 6 樣本中，部分樣本承蒙周永津同志分析，特此致謝。

參 考 文 獻：

- (1) Keller H. et al (1946) Helvchim Acta 29: 761
- (2) Ingram G.B. and Sonrthen H.K: (1948) Nature 161: 437
- (3) Schwabe K: (1948) Z.Naturforsch 3: 217
- (4) Schwabe K: (1951) Z.physih Chem 196: 342
- (5) Schwabe K: (1951) Z.anal ehem 132: 94
- (6) Schwabe K: (1951) Naturwissenschaften 38: 458
- (7) Wiktor et al: (1954) Rocznik chem 28: 275
- (8) Dragt G: (1948) Anal Chem 20: 737
- (9) Hornstein I: (1954) J Assoc offic Agr chemist 37: 623
- (10) Hosnstin I: (1953) Ibid 36: 367
- (11) Rorin g and Radom G.B. (1953) Anal. Chem 25: 817
- (12) Makato Suzuki and Minorn Nakajima, Boch ukahu (1948) (Sci Insect control) 10: 31
- (13) Minoru Nakajima et al: (1949) Ibid 11: 3—11
- (14) Minoru Nakajima et al: (1949) Ibid 13: 14
- (15) Minsu Nakajima et al. (1951) Sornikmezinaro polarograf b sjedn praze 1st congrt I, 173—92
(C. A. 44: 7013g).

- (16) Monneir D et al: (1950) Anal Chin Acta 4: 309—15
- (17) Walfs (1953) Z. anal Chem 140 : 25
- (18) Walfs: (1954) Z.anal Chem 142: 189—99
- (19) Siegfied Naturwisseschaften (1954) 41: 63—4
- (20) Sanjiva V.et. al: (1954) GIndian Inst Sci 36A: 36—38
- (21) Ilkovic D. et. al. (1932) Collectin Czcechoslov chem Communs 4: 176
- (22) Ramsay L.L. and Patterson: (1946) J. Assoc. Agr Chemist 29: 337

www.cnki.net