

## Ultra-czysty roztwór ClO<sub>2</sub> o stężeniu 200 ppm

### ARMEX 2000 w rozcieńczeniu z wodą destylowaną 1 do 10, Pozwolenie Ministra Zdrowia na wprowadzenie do obrotu produktu biobójczego nr: 2743/05

### Badania analityczne czystości roztworów wodnych ClO<sub>2</sub>, w zależności od sposobu ich wytwarzania

#### WSTĘP

##### 1.1 Przedmiot opracowania

Opracowanie prezentuje wyniki z badań analitycznych oceny porównawczej stopnia czystości roztworów wodnych ditlenku chloru (ClO<sub>2</sub>) o stężeniu 200 ppm, otrzymywanych trzema sposobami:

- na drodze konwencjonalnej, poprzez zakwaszenie chloranu(III) sodu i rozcieńczenie wodą sieciową (twardą),
- na drodze konwencjonalnej, poprzez zakwaszenie chloranu(III) sodu i rozcieńczenie wodą demineralizowaną,
- metodą Ultra-ClO<sub>2</sub>, opracowaną przez MEXEO.

##### 1.2 Cel badań

Celem badań jest potwierdzenie całkowitej selektywności oraz czystości roztworu ClO<sub>2</sub> o stężeniu 200 ppm, otrzymywanego metodą ULTRA ClO<sub>2</sub>, z przeznaczeniem do dezynfekcji wody spożywczej o specjalnych wymaganiach.

#### CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

##### 1.3 Badany materiał

Badaniom analitycznym poddano następujące roztwory ditlenku chloru:

- roztwór ClO<sub>2</sub> o stężeniu bilansowym (z bilansu masowego reakcji) 200 ppm w, sporządzony przez rozcieńczenie preparatu ARMEX 2000 otrzymanego poprzez zakwaszanie chloranu(III) sodu, a następnie rozcieńczenie w wodzie demineralizowanej w stosunku 1 do 10 – **roztwór #1**
- roztwór ClO<sub>2</sub> o stężeniu bilansowym (z bilansu masowego reakcji) 200 ppm w, sporządzony przez rozcieńczenie preparatu ARMEX 2000 otrzymanego poprzez zakwaszanie chloranu(III) sodu, a następnie rozcieńczenie w wodzie sieciowej w stosunku 1 do 10 – **roztwór #2**
- ultraczysty roztwór ClO<sub>2</sub> o docelowym stężeniu 250 ppm w ClO<sub>2</sub>, uzyskany metodą ULTRA-ClO<sub>2</sub> – **roztwór #3**

##### 1.4 Aparatura

Spektrometr UV-VIS HITACHI U-2900

Kuwety kwarcowe

Wagosuszarka RADWAG MA 210.R.WH

##### 1.5 Sposób postępowania

W celu przeprowadzenia oceny czystości ultraczystego roztworu wodnego ClO<sub>2</sub> oraz porównania tego preparatu z roztworami ClO<sub>2</sub> uzyskiwanymi w sposób „konwencjonalny”, przeprowadzono pomiar widm absorpcyjnych UV roztworów oraz oznaczenie pozostałości po odparowaniu (sucha masa) badanych

roztworów. W oparciu o maksymalną wartość absorpcji oznaczono wartości finalnego stężenia ditlenku chloru w badanych roztworach.

### 1.5.1 Pomiar widm absorpcyjnych w zakresie UV

Próbkę badanego roztworu rozcieńczono pięciokrotnie w kolbie miarowej, po czym wykonano pomiar widma UV w zakresie 200 – 500 nm.

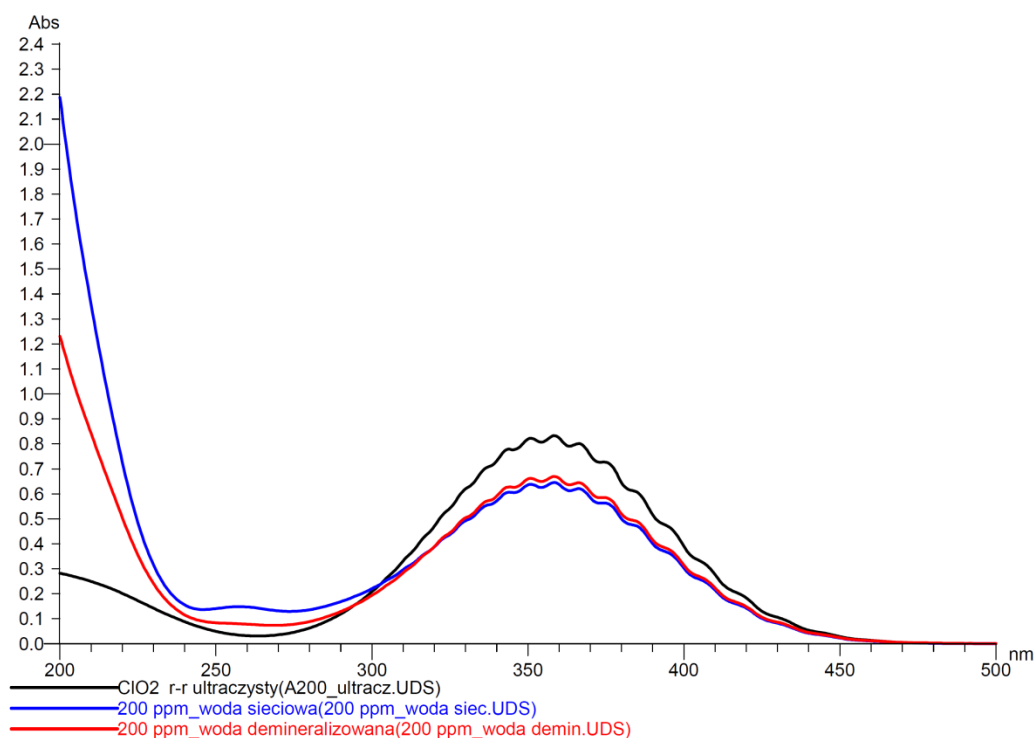
### 1.5.2 Pomiar pozostałości po odparowaniu (sucha masa).

Odważoną naważkę ok. 10.000 g roztworu umieszczono na szalce wagosuszarki po czym ogrzewano do stałej wartości masy pozostałości po odparowaniu w temp. 105°C.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### 1.6 Pomiary widm UV

Porównanie widm UV badanych roztworów przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Porównawcze widma UV trzech próbek roztworów ClO<sub>2</sub>, gdzie:

**kolor czerwony** oznacza roztwór stężeniu bilansowym (z bilansu masowego reakcji) 200 ppm w, sporządzony przez rozcieńczenie preparatu ARMEX 2000 otrzymanego poprzez zakwaszanie chloranu(III) sodu, a następnie rozcieńczenie w wodzie demineralizowanej w stosunku 1 do 10 (Roztwór #1),

- **kolor niebieski** oznacza roztwór ClO<sub>2</sub> o stężeniu bilansowym (z bilansu masowego reakcji) 200 ppm w, sporządzony przez rozcieńczenie preparatu ARMEX 2000 otrzymanego poprzez zakwaszanie chloranu(III) sodu, a następnie rozcieńczenie w wodzie sieciowej w stosunku 1 do 10 (Roztwór #2),

- **kolor czarny** oznacza ultra-czysty roztwór ClO<sub>2</sub> o docelowym stężeniu 250 ppm w ClO<sub>2</sub>, uzyskany metodą ULTRA-ClO<sub>2</sub> (Roztwór #3).

Wspólną cechą zaprezentowanych widm jest obecność charakterystycznego dla ditlenku chloru pików pojawiającego się w obszarze długości fal 215-500 nm, z maksimum przy długości fali  $\lambda=358,5$  nm, wykazującego wyraźną strukturę oscylacyjną. Pik ten jest opisany w literaturze naukowej i stanowi sygnał specyficzny dla roztworu wodnego ditlenku chloru<sup>1</sup>. Różnice w wartościach absorbancji odpowiadającej maksimum absorpcji dla powyższego charakterystycznego dla ClO<sub>2</sub> pików, obserwowane w przedstawionym zestawieniu widm, wynikają z zamierzonej, różnej wartości stężenia ClO<sub>2</sub> w roztworze ultraczystym (nominalnie 250 ppm w) względem pozostałych roztworów (nominalnie 200 nm). Niewielkie różnice pomiędzy wartościami absorbancji w maksimum pików charakterystycznych w przypadku konwencjonalnych roztworów ditlenku chloru mieszczą się w obszarze oszacowanego błędu metody. Wartości stężeń obliczone z wykorzystaniem metody MEXEO w oparciu o uzyskane wartości maksimum absorpcji dla poszczególnych roztworów przedstawiono w Tab.1.

Istotnymi sygnałami diagnostycznymi dla oceny czystości uzyskanych roztworów są sygnały pojawiające się w obszarze długości fal 200 – 204 nm oraz 240 – 290 nm. W obszarach tych pojawiają się sygnały charakterystyczne dla innych postaci chloru (głównie Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>3-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> i in.)<sup>2</sup>. W przypadku widm roztworów ditlenku chloru otrzymanych metodą konwencjonalną (widma oznaczone kolorem niebieskim i czerwonym) w obszarze 240 – 290 nm obserwowany jest wyraźny pik z maksimum przy długości fali ok. 258 nm wskazujący na mierzalną w obszarze UV ilość wspomnianych wcześniej form chloru. Ponadto w obszarze 200 – 204 nm w przypadku widm obojgu wspomnianych roztworów, widoczne jest także długofalowe ramię bardzo intensywnego pików o maksimum zlokalizowanym w obszarze poniżej 200 nm, wynikające z obecności substancji pomocniczych wykorzystanych do wytworzenia roztworów ditlenku chloru metodą konwencjonalną, zawierających karbonylowe ugrupowania chromoforowe.

Znamienną cechą widma UV ultraczystego roztworu ditlenku chloru (krzywa oznaczona kolorem czarnym), jest brak sygnałów innych form chloru w obszarze 240 – 290 nm. Obecny w obszarze długości fal 200 – 204 nm tego widma pik o intensywności ok. 4-krotnie mniejszej od opisanego wcześniej pików głównego (maksimum ok. 200 nm) jest drugim pikiem charakterystycznym dla czystego ClO<sub>2</sub> w roztworze wodnym<sup>2</sup>.

### 1.7 Pomiar pozostałości po odparowaniu

Wartości oznaczonych pozostałości po odparowaniu przedstawiono w tabeli 1. W przypadku roztworów ditlenku chloru uzyskanych metodą konwencjonalną, wartości pozostałości po odparowaniu wody osiągnęły poziom ok. 0.1-0.2% wag. Wartość ta wynika z obecności w powyższych roztworach substancji pomocniczych oraz surowców, z których wytworzono powyższe preparaty.

W przypadku ultra-czystego roztworu ditlenku chloru nie stwierdzono obecności oznaczalnych ilości pozostałości po odparowaniu.

**Tabela 1. Wyniki oznaczeń zawartości ClO<sub>2</sub> oraz pozostałości po odparowaniu.**

Badany roztwór ClO <sub>2</sub>	Stężenie ClO <sub>2</sub> oznaczone metodą spektrofotometryczną, ppm wag.	Pozostałość po odparowaniu, % wag.
Roztwór #1	205 ± 10	0,12 ± 0.02
Roztwór #2	198 ± 8	0,19 ± 0.03
Roztwór #3	256 ± 12	0,00

<sup>1</sup> Vaida V., Simon J.D. (1995): The Photoreactivity of Chlorine Dioxide. *Science*, 268: 1443-1448.

<sup>2</sup> Sant'Anna, R., T. P., Santos, C. M. P., Silva, G. P., Ferreira, J. R., Oliveira, A. P., Cortes, C. E. S., Faria, R. (2012) Kinetics and Mechanism of Chlorate-Chloride Reaction. *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 8, 1543-1550

**WNIOSKI**

Przeprowadzone badania analityczne z wykorzystaniem spektrofotometrii UV oraz oznaczenia pozostałości po odparowaniu wykazały brak obecności mierzalnych ilości substancji innych niż ditlenek chloru w ultra-czystym roztworze ditlenku chloru, otrzymanym metodą ULTRA-ClO<sub>2</sub>, opracowaną przez MEXEO.

W roztworach porównawczych, tj. roztworach ditlenku chloru otrzymanych metodą konwencjonalną poprzez zakwaszanie chloranu(III) sodu zaobserwowano obecność mierzalnych ilości zanieczyszczeń stanowiących surowce pomocnicze stosowane w technologii wytwarzania tych preparatów.

KONIEC