

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la valoración de residuos de pesticidas ésteres fosforado-clorados, usando un reactivo deshalogenante sodio-potasio-bifenilo-dimetoxietano

Rúveda, Miguel Angel

1963

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rúveda, Miguel Angel. (1963). Contribución al estudio de la valoración de residuos de pesticidas ésteres fosforado-clorados, usando un reactivo deshalogenante sodio-potasio-bifenilo-dimetoxietano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1182_Ruveda.pdf

Cita tipo Chicago:

Rúveda, Miguel Angel. "Contribución al estudio de la valoración de residuos de pesticidas ésteres fosforado-clorados, usando un reactivo deshalogenante sodio-potasio-bifenilo-dimetoxietano". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1182_Ruveda.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FOENBA.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

"Contribución al estudio de la valoración
de residuos de pesticidas ésteres fosfo-
rado-clorados, usando un reactivo desha-
logenante sodio-potasio-bifenilo-dimetil-
xietano"

Miguel Angel Rúveda

Tesis: 1132

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Orientación Qca. Orgánica.

Año 1963

1182

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

"Contribución al estudio de la valoración
de residuos de pesticidas ésteres fosfo-
rado-clorados, usando un reactivo desha-
logenante sodio-potasio-bifenilo-dimeto-
xietano"

Miguel Angel Riveda

Resumen presentado para optar al

Título de Doctor en Química

Orientación Qca Orgánica.
Año 1963

RESUMEN

La determinación de residuos de pesticidas en alimentos fue siempre de gran interés por su relación con la toxicología, farmacología y respuestas organolépticas.

De los muchos métodos de valoración de restos de insecticidas en los diferentes sustratos se destacan los específicos y el del cloro total entre los no específicos. La importancia del método del cloro total resulta evidente si se tiene en cuenta que de unos 80 insecticidas de uso comercial, 40 contienen cloro orgánico y su evaluación es considerada capaz de proporcionar información útil. Al clásico método de Stepanow se unieron posteriormente otros y todos se basan en la transformación del cloro orgánico en ionizable, determi

nable por los métodos conocidos.

El aducto metal alcalino-hidrocarburo aromático, altamente reactivo, como agente deshalogenante fue introducido por Benton y Hamill en el año 1948. A partir de entonces fue objeto de sucesivas modificaciones. La más destacable es la introducción del reactivo sodio-bifenilo-dimetoxietano. De ahí, los avances importaron en las técnicas de preparación del mismo.

Con nuestro trabajo se quiso simplificar la obtención del reactivo deshalogenante, complejo metal alcalino-hidrocarburo aromático-éter, que presentaba su problema mayor en la preparación de la dispersión del metal. Al lograr una forma relativamente práctica y rápida de preparar el reactivo, tuvimos necesidad de asociarla con un método también rápido y lo suficientemente preciso para la valoración del halógeno liberado, aplicable a residuos de insecticidas, por lo que elegimos

la titulación potenciométrica, previa incursión por otras técnicas.

Nuestra elección, en lo que a compuestos insecticidas se refiere, recayó en los ésteres del ácido fosfórico, modernos, potentes y de gran aplicación. En la gran familia de los ésteres fosforados insecticidas, hay un número considerable que poseen átomos de halógenos en su molécula. Con estos habíamos de probar el reactivo.

Con relación a lo expuesto, se propone un reactivo deshalogenante sodio-potasio-bifenilo-dimetoxietano de preparación simple y rápida y para el que se uso una aleación líquida de sodio-potasio, que facilita su obtención al permitir una rápida dispersión en el solvente, eliminando instalaciones y aparatos especiales.

Las dificultades que acarrean la estabilidad y conservación del complejo órgano-metálico se re-

ducen al mínimo al prepararlo en el momento de ser usado.

Se estudia un método de valoración de pesticidas clorados, compuestos fosforado-clorados, basado en la reducción del cloro orgánico, en el que el ataque de la muestra por el reactivo se hace en el mismo recipiente en el que luego se hará la titulación del haluro liberado, sin extracciones previas, en un medio acuoso ácido que contenía 1,2-dimetoxietano, que permite obtener registros más netos aumentando la sensibilidad y extendiendo el rango de aplicación.

En las titulaciones potenciométricas se usó un electrotitulador comercial marca Radiometer, con registro, que permitió obtener una curva de titulación en un tiempo máximo de 8 minutos, para un recorrido total de la carta de 25 cm y un recorrido del pistón de la jeringa del 100%.

La técnica propuesta permite valorar com-

puestos fosforados-clorados en un rango de 10 a 135 μg totales, aproximadamente, con una desviación standard máxima del 11,1% para las cantidades menores.

Los compuestos fosforados-halogenados puros ensayados en el desarrollo de esta técnica, se prepararon en el laboratorio, mientras que los productos técnicos y formulaciones fueron provistos por firmas comerciales.

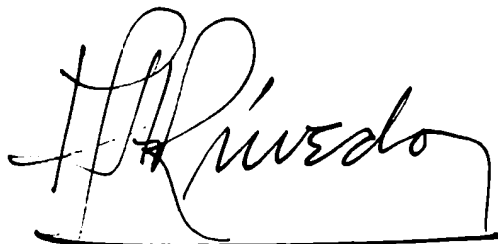
Las determinaciones de residuos se hicieron para un fosfonato y un fosfato, tomates y limones, enteros y triturados con recuperaciones que van del 95 a 101%.

Se hizo también una extensión del método a la valoración de productos técnicos y formulaciones.

Para una muestra aislada el tiempo total de análisis se estimó en 45 minutos, y 1 hora para un lote de 5.

Las objeciones que generalmente se hacen al reactivo sodio-bifenilo, se eliminaron al preparar el reactivo sodio-potasio-bifenilo y se conservaron sus ventajas.

-ooOoo-

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "H. Rivedo". The signature is written in black ink on a white background. The first letter "H" is large and stylized, followed by "Rivedo" in a fluid cursive hand. A horizontal line is drawn underneath the signature.



1
mif

FEYNBA.

Agradecimientos

Al Dr. José A. Castro

A la Sra. Elsa M. de Moutier Aldao

FOYBA

A mis padres

A mi esposa

INDICE

INTRODUCCION

Generalidades.....	pág.1
Métodos de valoración de residuos.....	pág.2
El método de valoración basado en la determina- ción del cloro total.....	pág.3
El reactivo metal alcalino-hidrocarburo aromá- tico-éter.....	pág.4

PARTE EXPERIMENTAL

Método de valoración de cloruros.....	pág.8
Aparatos.....	pág.10
Reactivos.....	pág.11
Preparación de reactivos.....	pág.12
Preparación de ésteres fosforado-halogenados....	pág.13
Ésteres fosforado-halogenados comerciales.....	pág.17

PRIMERA PARTE

Preparación de la aleación líquida de sodio-potasio.....	pág.18
Preparación del reactivo sodio-potasio-bifenilodimetoxietano.....	pág.19
Conservación del reactivo deshalogenante.....	pág.22
Influencia del 1,2-dimetoxietano en la valoración de cloruros.....	pág.23

SEGUNDA PARTE

Curva de calibración de cloruros.....	pág.26
Procedimiento analítico.....	pág.28
1.-Para los compuestos órgano-fosforados puros, técnicos y formulaciones.....	pág.29
2.-Para los compuestos órgano-fosforados en residuos.....	pág.31
A.-En frutos enteros.....	pág.32
B.-En cáscaras de frutos.....	pág.33
C.-En frutos triturados.....	pág.34

TERCERA PARTE

Conclusiones.....pág.35

Bibliografía.....pág.38

-ooOoo-

INTRODUCCION

Generalidades

Con el uso cada vez más frecuente de compuestos orgánicos insecticidas, se ha agudizado el problema de su valoración cuando contaminan, en especial, alimentos para el hombre y animales.

Aunque estos insecticidas están sujetos a degradaciones y otras pérdidas en las condiciones de uso, muchos persisten por largo tiempo. El analista de residuos, por lo tanto, está llamado a determinar unos pocos microgramos de una molécula orgánica contenida en una naranja, en un grano, en jugos de fratos o en otro complejo sustrato. Estos sustratos proporcionan generalmente cantidades variables de productos extraíbles por solventes, tales como ácidos orgánicos, pigmentos, aceites, ceras, etc. Para ensayar adecuadamente

el insecticida, éste debe estar libre, en su mayor parte, de estos contaminantes.

Método de valoración de residuos

"La valuación de la compleja interrelación entre toxicología, farmacología y respuestas organolépticas a los efectos de los residuos de pesticidas sobre los alimentos, está directamente ligado a la determinación de los mismos en los diferentes sustratos.

Los métodos analíticos son generalmente clasificados de acuerdo a su especificidad, pero por razones de conveniencia suelen agruparse en métodos biológicos, físicos y químicos, aunque la medida final sea física en cada caso.

La selección del método de medida está siempre influenciado por la presencia o ausencia de sustancias que interfieren en la muestra, tal como se obtiene luego de ser tratada para librarla de componentes

su forma ionizable, y segundo, la determinación del ión halógeno por métodos convencionales. Por la composición de la muestra puede usarse el clásico método de Stepanow con sus modificaciones, el método de Schöniger, la combustión, la bomba de Farr, la cámara de combustión, el reactivo sodio-bifenilo-etilen glicol dimetil éter, etc.

El reactivo metal alcalino-hidrocarburo aromático-éter

El uso del aducto metal alcalino-hidrocarburo aromático como reactivo energético de deshalogenación de compuestos orgánicos, fue superado recientemente por Benton y Hamill(3), quienes usaron el aducto sodio-naftaleno. Con el mismo fin Pecherer y colaboradores(18) recomendaron el sodio-bifenilo, luego de ensayar naftaleno-disódico y antraceno-disódico. Como solvente usaron 1,2-dimetoxietano y tetraetilen glicol-dimetil-éter. Aplicaciones del complejo sodio-bifenilo-

dimetoxietano hicieron Liggett(14) y otros (4,5,13,16, 19,24). El primero describe además un método de preparación ventajoso respecto de otros propuestos (3,18). Posteriormente Blinn (5) modificó la técnica para preparar el reactivo, logrando un apreciable avance al usar una dispersión de sodio comercial y un aparato homogenizador para hacer la reacción de éste con el bifenilo en presencia del éter.

Las primeras aplicaciones del reactivo deshalogenante, metal alcalino-hidrocarburo aromático, en la determinación de residuos de pesticidas clorados, fueron hechas por Sergeant(22 y 23) y Egan(10) respectivamente, quienes usaron el aducto sodio-naftaleno en tetrahidrofurano, en una técnica que recuerda al de Stepanow. Blinn (5) usó el reactivo sodio-bifenilo-dimetoxietano para la determinación de microcantidades de insecticidas clorados y sugirió su aplicación a la valo

-

-

-

11

12

-

-

-

13.70

-

,

13.72

13.7

1

PARTE EXPERIMENTAL

Método de valoración de los cloruros

En la determinación cuantitativa del ión cloruro, obtenido en la reducción del cloro orgánico por el reactivo metal alcalino-hidrocarburo aromático, se usaron, hasta el momento, técnicas volumétricas argentimétricas (Volhard) (14,16,19,24), mercurimétricas (10,13); titulaciones potenciométricas (3,16,18); medidas de f.e.m. (5) y colorimétricas (2,4,15).

Nosotros preferimos el método de titulación potenciométrica, luego de incurcionar en técnicas colorimétricas, alentados por los resultados obtenidos con el añadido de 1,2-dimetoxietaño al medio solvente del ión Cl^- liberado en la deshalogenación, así como también frente a la posibilidad de usar un instrumento

electrónico, con registro, que puede inscribir una curva de titulación en un tiempo máximo de 8 minutos.

Previo al uso del Titulador Radiometer se hicieron ensayos modificando las distintas variables del aparato para lograr las mejores condiciones de trabajo.

De las variables posibles del aparato se adoptaron como constantes, para todas las titulaciones las siguientes:

Engranaje de la carta..... $A=10\text{mm/rev}$

Motor de la carta..... $B=4 \text{ r.p.m.}$

Motor de la pluma..... $C=30 \text{ r.p.m.}$

Engranaje de la pluma..... $D=1\%$

Calibración de la carta... $=-10$

Retardo de corte..... $=\infty$

Compensación..... -2

Banda proporcional..... $=1$

Se ensayaron también distintas relaciones de agua: ácido nítrico: 1,2-dinitoxietano hasta lograr la más conveniente.

Aparatos

1.- Titulador RADIOMETER Tipo TTT1, con equipo de titulación Tipo TTA1.

2.- Titulador RADIOMETER Tipo TTT1, con equipo de titulación Tipo SBR2/TTA2.

3.- Electrodo de Plata RADIOMETER, Tipo P400

4.- Electrodo RADIOMETER, Tipo K9001 (lleno con solución saturada de sulfato de potasio)

5.- Pesafiltro especial (Fig.1) de vidrio con tapa esmerilada, capacidad aproximada 20ml, con boca en forma de embudo.

6.- Jeringa hipodérmica, con su aguja, capacidad 1ml, menor división 0,01.

7.- Microjeringa "Hamilton" de 50 ul.

8.- Microbureta, capacidad 1 ml, menor división 0,01.

Reactivos

1.-1,2-Dimetoxietano "Ansul Chemical Co." reflujaado con sodio y destilado. Se almacena en una bureta automática con las entradas de aire protegida de la humedad ambiente con cloruro de calcio anhidro.

2.-Sodio metálico, reactivo analítico

3.-Potasio metálico, reactivo analítico.

4.-Tolueno, reactivo analítico, reflujaado con sodio y destilado.

5.-Acido nítrico, reactivo analítico, en solución aproximadamente 3n. Se almacena en una bureta automática.

6.-Nitrato de plata, reactivo analítico, solución 0,005n.

7.-Cloruro de potasio, reactivo analítico

solución 0,005n.

8.-Cloruro de potasio, reactivo analítico, desecado en estufa 3 horas a 250°-300°C.

9.-Bifenilo, reactivo analítico, solución 2,6 M en 1,2-dimetoxietano anhidro.

Preparación de reactivos

Solución 0,005n de nitrato de plata

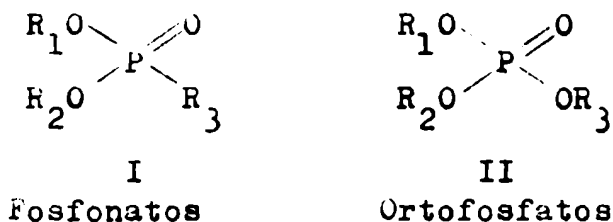
Se tituló potenciométricamente una solución aproximadamente 0,1n de nitrato de plata, con el Titulador Radiometer Tipo TTT1 con equipo de titulación Tipo TTA1, usando como standard primario cloruro de potasio. Una alícuota se diluyó convenientemente con agua destilada para hacer una solución 0,005n.

Solución 0,005n de cloruro de potasio

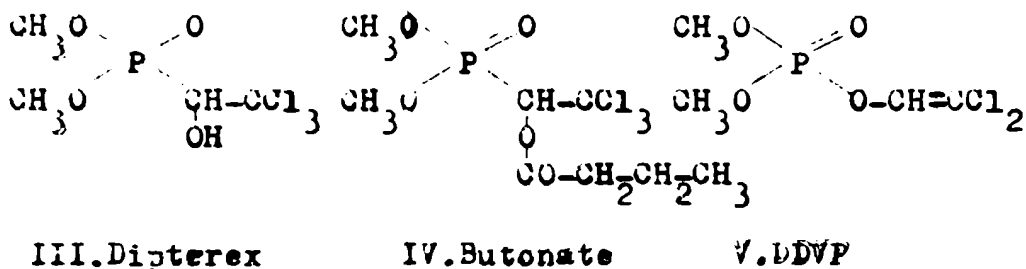
Por pesada directa del cloruro de potasio y disolución en la cantidad conveniente de agua destilada.

Preparación de ésteres fosforado-halogenados

De los insecticidas halogenados posibles, se seleccionaron los ésteres del ácido fosfórico, potentes, modernos y de uso muy extendido. Esta gran familia de insecticidas cuenta con un gran número de miembros que contienen halógenos en su molécula y que para dos de sus clases pueden representarse por las fórmulas generales siguientes:



Los compuestos correspondientes a las fórmulas III, IV y V son los de mayor interés comercial, dentro de su clase.



Ante la imposibilidad de contar con ellos en número y purezas requeridos, se decidió intentar la preparación de alguno de sus miembros.

1.- Obtención del 0,0-Dimetil-2,2,2-Tricloro-1-Hidroxi-etil Fosfonato (Dipterex).

Se siguió la técnica descrita por Barthel y colab.(2) y Lorenz y colab.(15). A 147,5 g (1 mol) de cloral, se le añade, goteando y con agitación, 110 g (1 mol) de dimetil fosfito recientemente destilado. La reacción es vigorosa, como lo evidencia la marcada elevación de temperatura. La reacción se controla enfriando de manera tal de alcanzar una temperatura final de 130°-140°C. Sin suspender la agitación se deja que la masa reaccionante se enfríe a la temperatura ambiente. El líquido siruposo obtenido se deja en el refrigerador hasta que cristalice. La masa de cristales se filtra por empuje de placa porosa, con succión, para eli-

3.-Obtención del O,O-Dimetil-O-(2,2-Dicloroetil) Fosfo
to (DDVP).-

Se siguió las directivas de Lorenz y colab.

(15). A 32,2 g de O,O-Dimetil-2,2,2-Tricloro-1-Hidroxie
til Fosfonato crudo, obtenido en la preparación ante-
rior, disueltos en 125 ml de agua a 40°C se le añade,
con agitación y a gotas, 5 g de hidróxido de sodio di-
sueitos en 12,5 ml de agua. La mezcla reaccionante se
continúa agitando hasta alcanzar la temperatura ambien
te. Separa una capa inferior aceitosa, que se decanta
y disuelve en aproximadamente la mitad de su volumen
de benceno. La solución bencénica se lava con agua he-
lada tres veces, se separa y seca sobre sulfato de so-
dio anhidro toda la noche. Se destila al vacío eliminan
do previamente el benceno y después rápidamente el pro
ducto a 105°-107°C, 8,5 mm Hg. El producto crudo obteni
do se redestila, usando una columna corta de Vigreux,

y se recoge la fracción que pasa a 118,5°C y 13,5mm Hg.
Rendimiento 7,1 g (25,7%).

Esteres fosforado-halogenados comerciales

En el deseo de contar con un número mayor de ésteres fosforado-halogenados para ensayar el reactivo deshalogenante, gestionaron obtenerlos de casas comerciales, con el resultado siguiente:

O,O-Dimetil-2,2,2-Tricloro-1-n-Butiril-Oxi-
etil Fosfonato (Butonate), grado técnico 95%, provisto por la Prentiss Drug & Chemical Co.

Dipterex PS 80. Formulación comercial con 80% de O,O-Dimetil-2,2,2-Tricloro-1-Hidroxietil Fosfonato, provisto por Proindar S.A.

Firmas estas a las que agradecemos su colaboración.

PRIMERA PARTE

Preparación de la aleación líquida de sodio-potasio

(22.7 % de sodio)

La composición de la aleación líquida de sodio-potasio seleccionada se corresponde con la de su eutéctico (p.f. 12,5°C).

Las precauciones que se tomaron en su preparación son las que convienen teniendo en cuenta la capacidad de los constituyentes de la misma de oxidarse, propiedad que hereda la aleación.

Se pesan cantidades convenientes de sodio y potasio, previamente librados de la costra que los recubre, bajo tolueno, en un pesafiltro angosto y alto. Se calienta este en baño de aceite hasta 120°-130°C. Se agita de tanto en tanto hasta que este todo fundido. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se mide, a lo

—

2

vos para la reacción de adición que tiene lugar.

Si bien, la formación de compuestos organometálicos por la reacción directa de una aleación líquida de sodio-potasio con ciertos hidrocarburos aromáticos ya fue lograda con mucha anterioridad(6,7,8,29) la formación del compuesto de adición reaccionando el bifenilo con la aleación líquida de sodio-potasio en 1,2-dimetoxietano y su aplicación como reactivo de deshalogenación, no fue hecha, no obstante que Arest-Yakovich y colab.(1) informan la obtención de un complejo negro grisáceo al hacer reaccionar, a temperatura ambiente, bifenilo con una aleación líquida de sodio-potasio, en solventes tales como el tolueno, octano o trietilamina.

En un intento de simplificar la técnica de obtención del reactivo deshalogenante, metal alcalino-hidrocarburo aromático-éter, que hasta ahora presentaba su mayor inconveniente en la preparación de la dis

persión del metal, nos propusimos usar una aleación líquida de los mismos y además prepararlo en forma individual para cada determinación, con lo que resultó la técnica siguiente:

a.-En el pesafiltro especial (Fig.1) limpio y seco, se vierten 1,25 ml de 1,2-dimetoxietano anhidro, medidos con la jeringa hipodérmica.

b.-Se añade luego 0,08 ml de la aleación líquida de sodio-potasio, medidos con la jeringa hipodérmica.

c.-Se tapa el pesafiltro y se lo agita energicamente 30 seg. aproximadamente, con lo que se obtiene una fina dispersión de la aleación en el solvente.

d.-Se destapa el pesafiltro con cuidado y se le añade 1,25 ml de la solución de bifenilo, medidos con la jeringa hipodérmica.

e.-Se tapa el pesafiltro y se agita enérgi

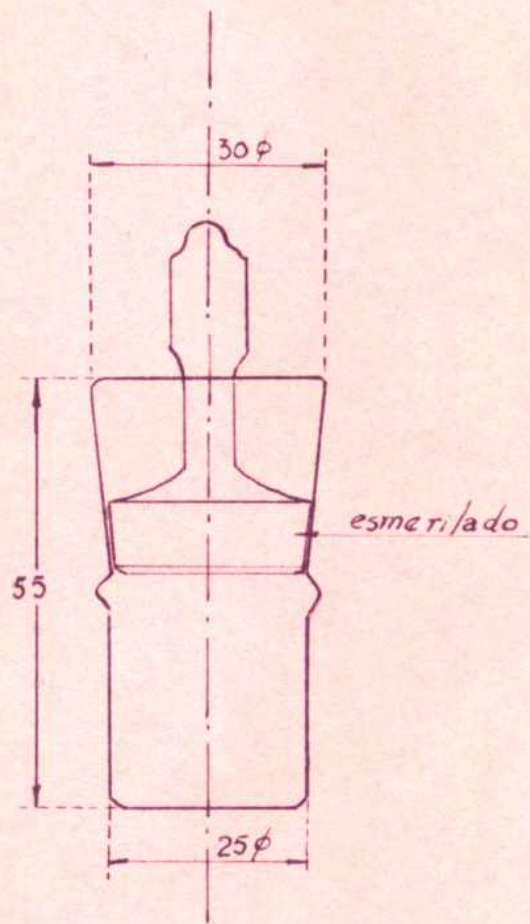


Fig.1

camente durante unos 15 seg. La agitación se repite varias veces en un lapso de 15 a 20 minutos.

El reactivo está así listo para ser usado y puede ser conservado, sin alteración visible, en lugar fresco.

Conservación del reactivo deshalogenante

El reactivo metal alcalino-hidrocarburo aromático-éter reacciona con el agua y el anhídrido carbónico(12,20,21).

Su conservación exige protegerlo de la humedad y el aire. Además es conveniente almacenarlo a bajas temperaturas(14). Nosotros lo preparamos para cada determinación en el momento de ser usado y lo conservamos, sin alteración de sus propiedades deshalogenante, no menos de 4 días. Los resultados obtenidos en la deshalogenación del Dipterex, con el reactivo recién preparado y a los cuatro días de hecho, están recopilados en

TABLA I
Influencia del envejecimiento del reactivo sodio-potasio-bifenilo
en la deshalogenación del Dipterex

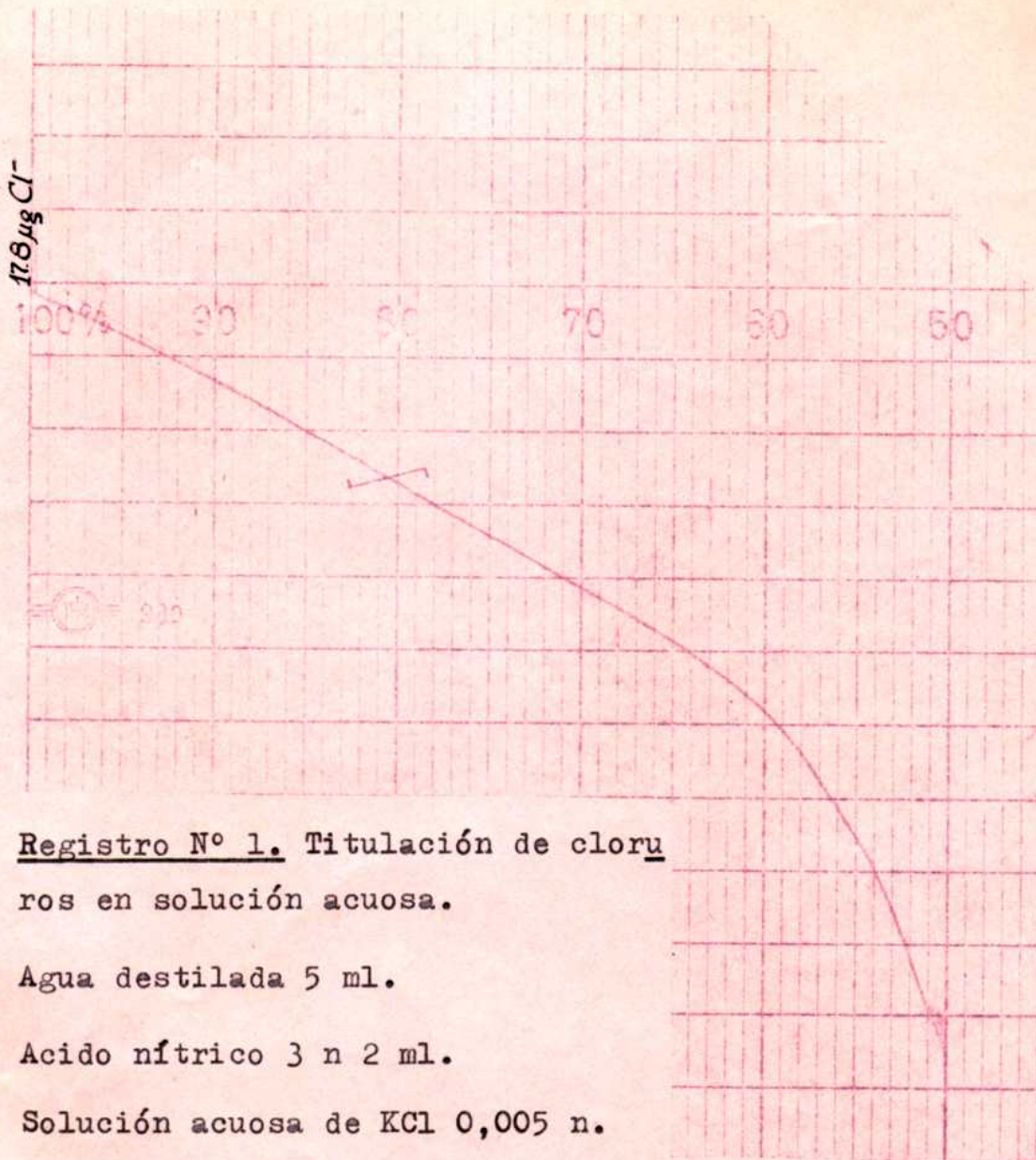
	Dipterex		Promedio
	Acidido	Hallado	
reactivo sodio- potasio-bifenilo	μs	μs	μs
Recientemente preparado	21,5	23,0 ; 24,6 ; 24,6	24,4
A los 4 días de preparado	21,5	24,6 ; 24,0 ; 23,0	23,2

la Tabla I. Los mismos indican que el reactivo es estable en el tiempo ensayado, pero es aconsejable usarlo dentro de las 24 horas de preparado, puesto que la tapa del pesafiltro se adhiere fuertemente.

Influencia del 1,2-dimetoxietano en la valoración de cloruros

La determinación de cloruros por titulación potenciométrica es práctica corriente. En la determinación de residuos por cloro total, el ión cloruro obtenido puede ser titulado potenciométricamente. Por este método, el límite generalmente aceptado, es de 50 μg de Cl^- (11). El aparato usado por nosotros permite visualizar un punto de inflexión en el registro de titulación a aproximadamente 18 μg de Cl^- (Registro N°1), trabajando en solución acuosa.

Para estudiar la influencia del 1,2-dimetoxietano sobre la definición de las curvas de titula-

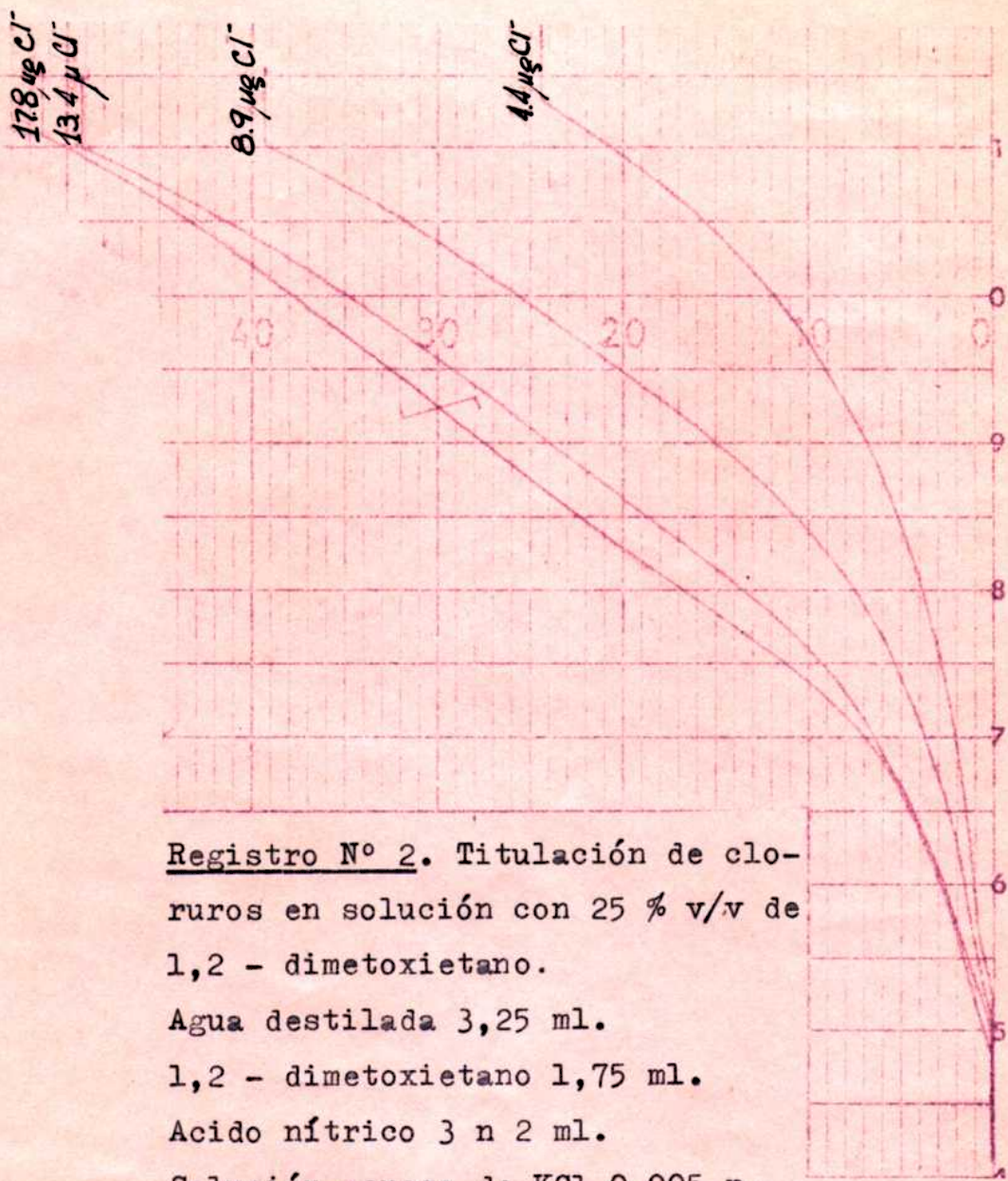


Registro N° 1. Titulación de cloruros en solución acuosa.

Agua destilada 5 ml.

Acido nítrico 3 n 2 ml.

Solución acuosa de KCl 0,005 n.



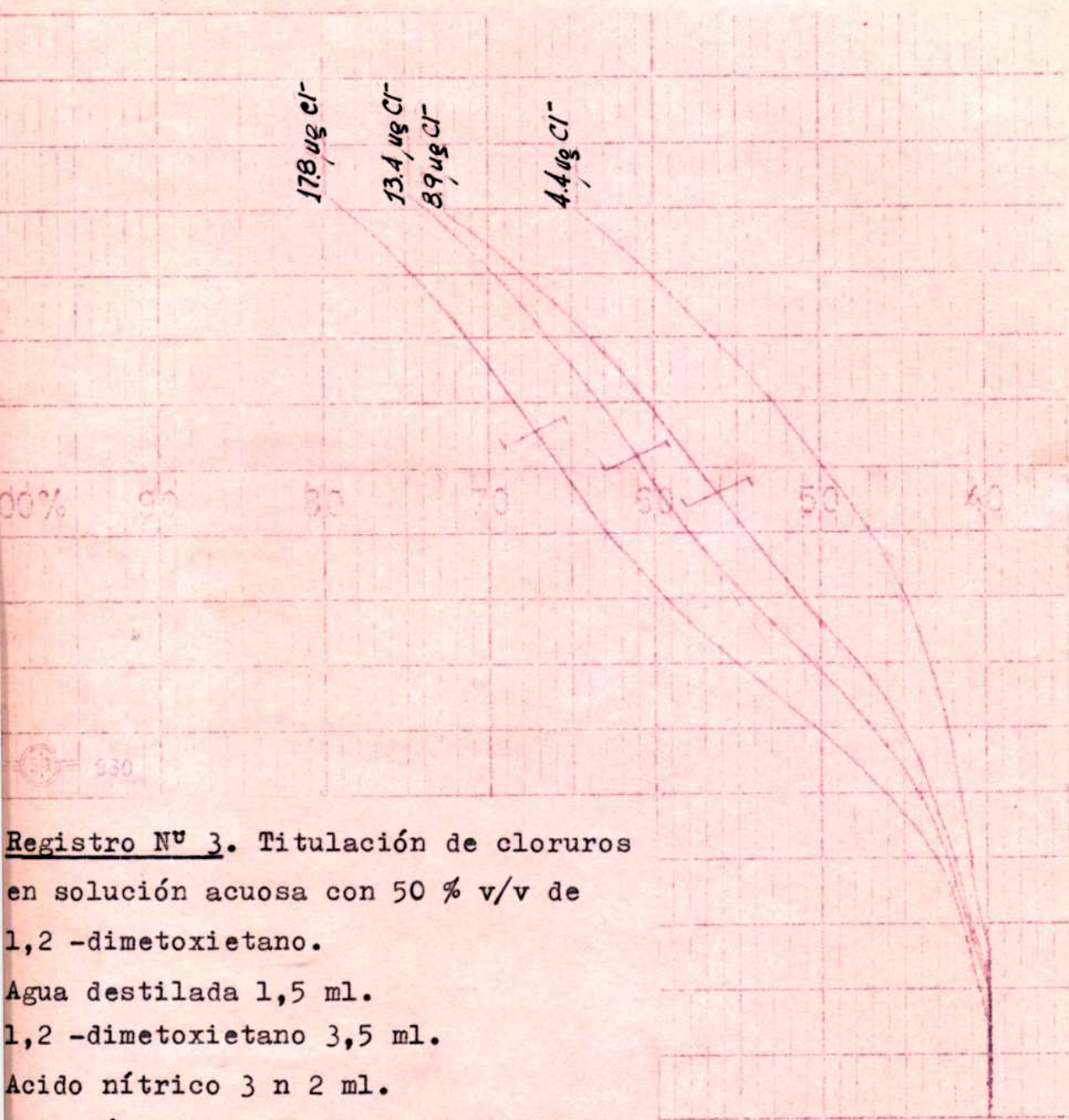
Registro N° 2. Titulación de cloruros en solución con 25 % v/v de 1,2 - dimetoxietano.

Agua destilada 3,25 ml.

1,2 - dimetoxietano 1,75 ml.

Acido nítrico 3 n 2 ml.

Solución acuosa de KCl 0,005 n.



Registro N° 3. Titulación de cloruros

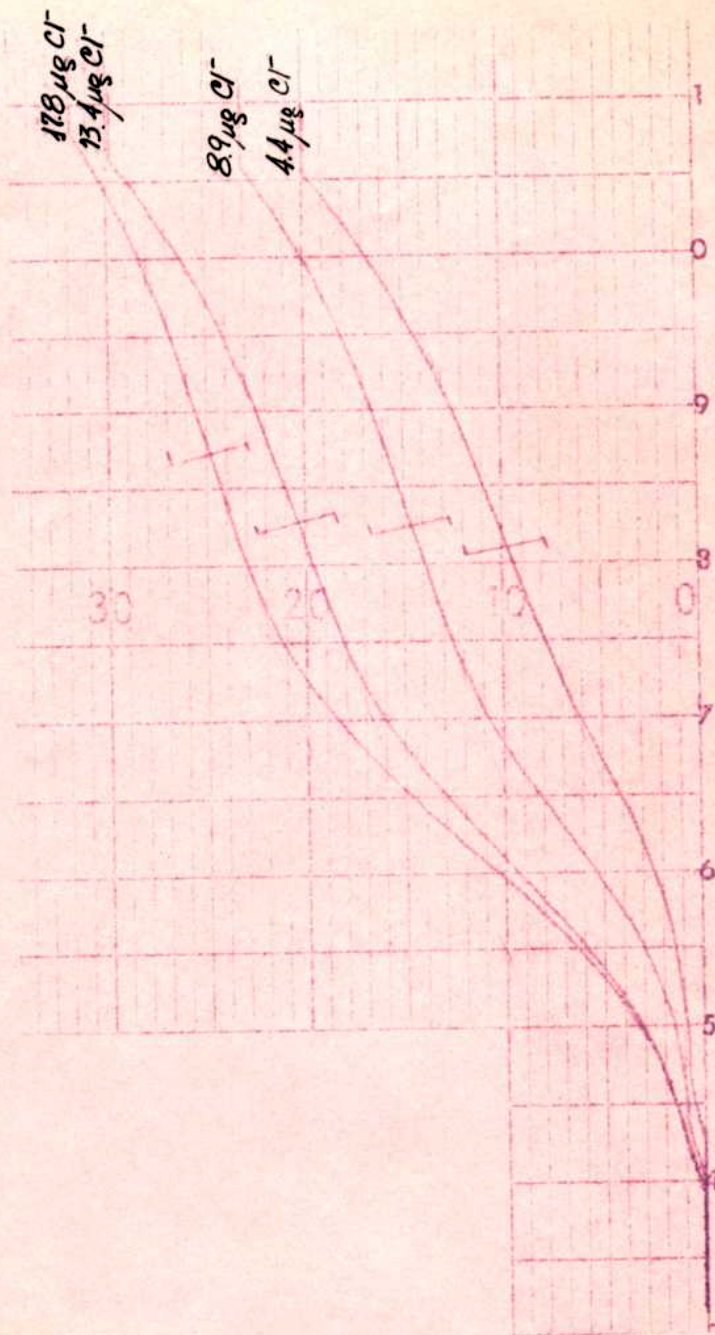
en solución acuosa con 50 % v/v de
1,2 -dimetoxietano.

Agua destilada 1,5 ml.

1,2 -dimetoxietano 3,5 ml.

Acido nítrico 3 n 2 ml.

Solución acuosa de KCl 0,05 n.

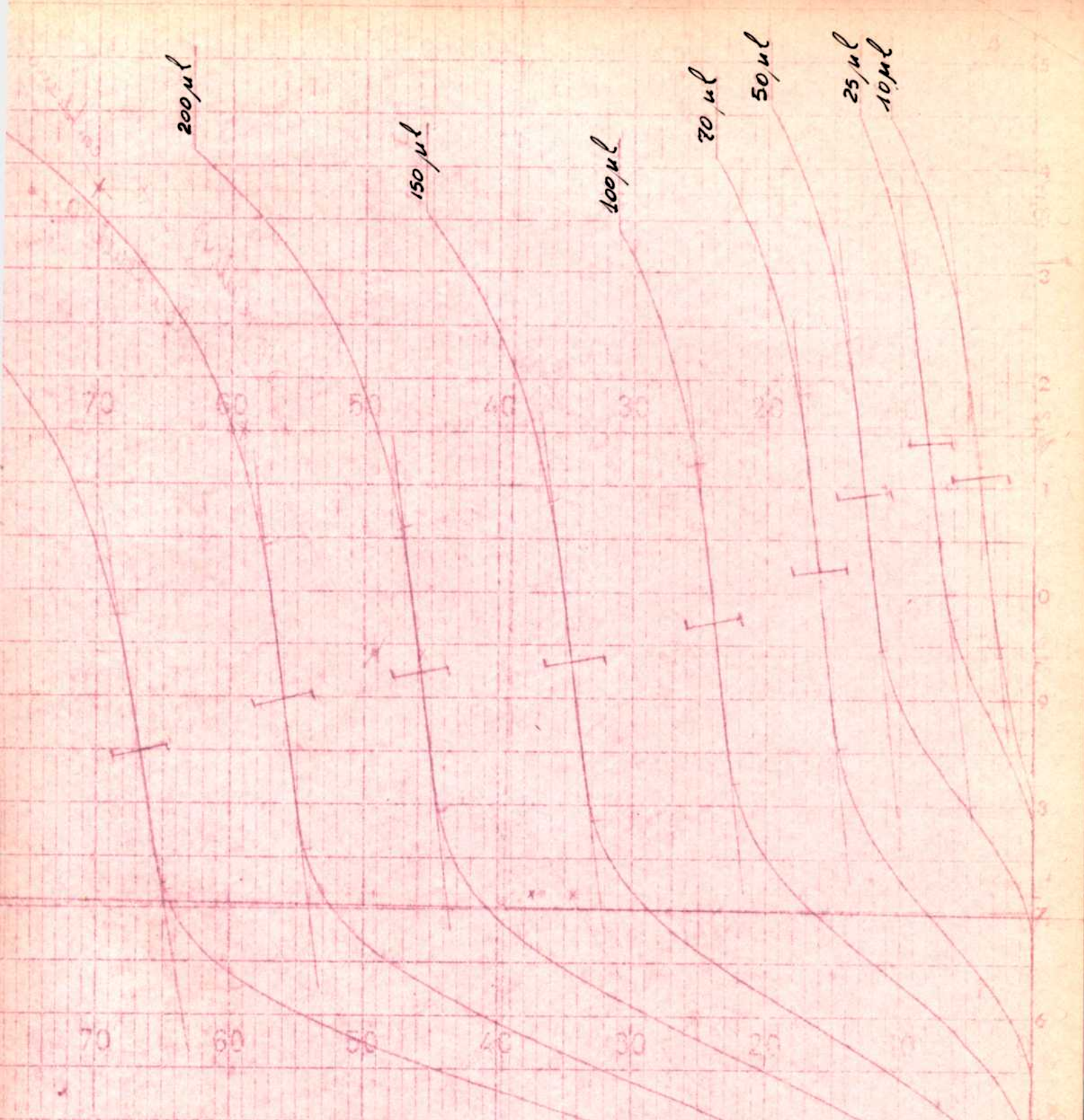


Registro N° 4. Titulación de cloruros
 en solución acuosa con 70 % de 1,2 -di-
 metoxietano.

1,2 -dimetoxietano 5 ml.

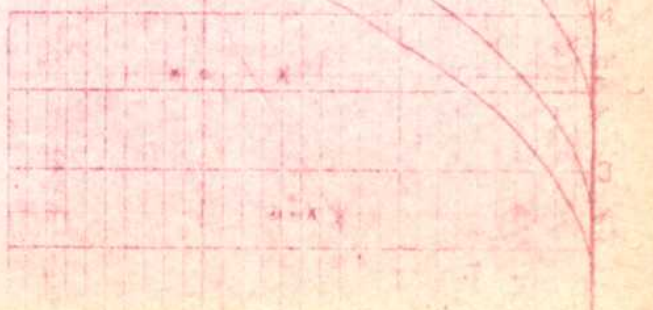
Acido nítrico 3 n 2 ml.

Solución acuosa de KCl 0,005 n.



Registro N° 5. Titulación de cloruros en ausencia de los productos de descomposición del reactivo deshalogenante.

- Acido nítrico 3 n 1,5 ml.
- 1,2 -dimetoxietano 6,5 ml.
- Solución acuosa de KCl 0,005 n.

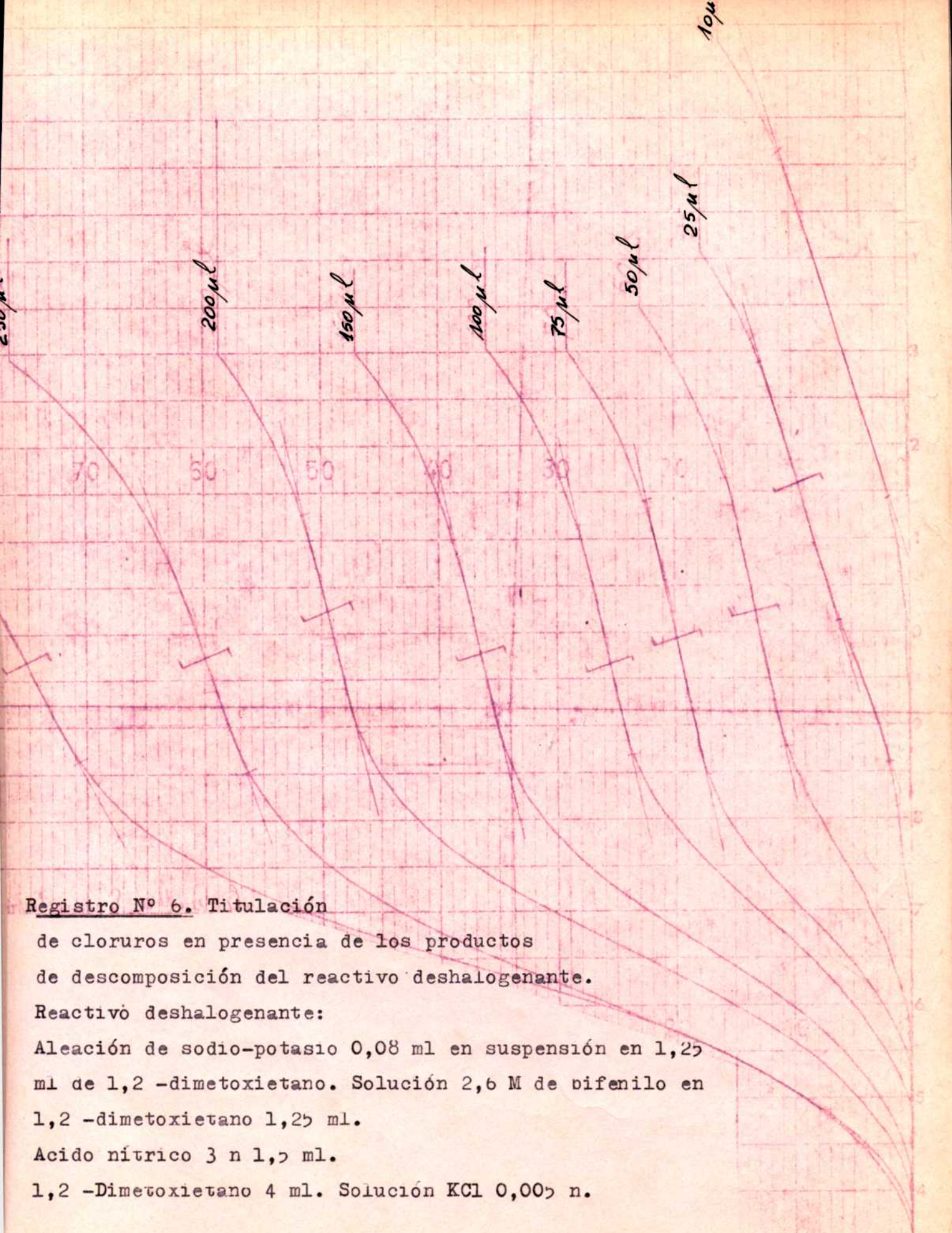


ción se hicieron ensayos en concentraciones del 25%v/v (Registros N°2), 50%v/v (Registros N°3), 75%v/v (Registros N°4) y 81%v/v (Registros N°5).

El añadido de 1,2-dimetoxietano hace posible la titulación de un mínimo de 2 μg totales de Cl^- , aproximadamente, en un volumen de 3 ml (Registros N°5).

Comparando las curvas de titulación con y sin el añadido de cantidades variables de 1,2-dimetoxietano, se aprecia su acción efectiva, pues un incremento en la concentración favorece la definición de las mismas con la consiguiente facilidad para determinar su punto de inflexión y un aumento en la sensibilidad al extender el límite de determinación hacia los valores más pequeños.

La presencia de los productos de la descomposición del reactivo deshalogenante fija el límite inferior de valoración en 4 μg de Cl^- totales, como se ob-



Registro N° 6. Titulación

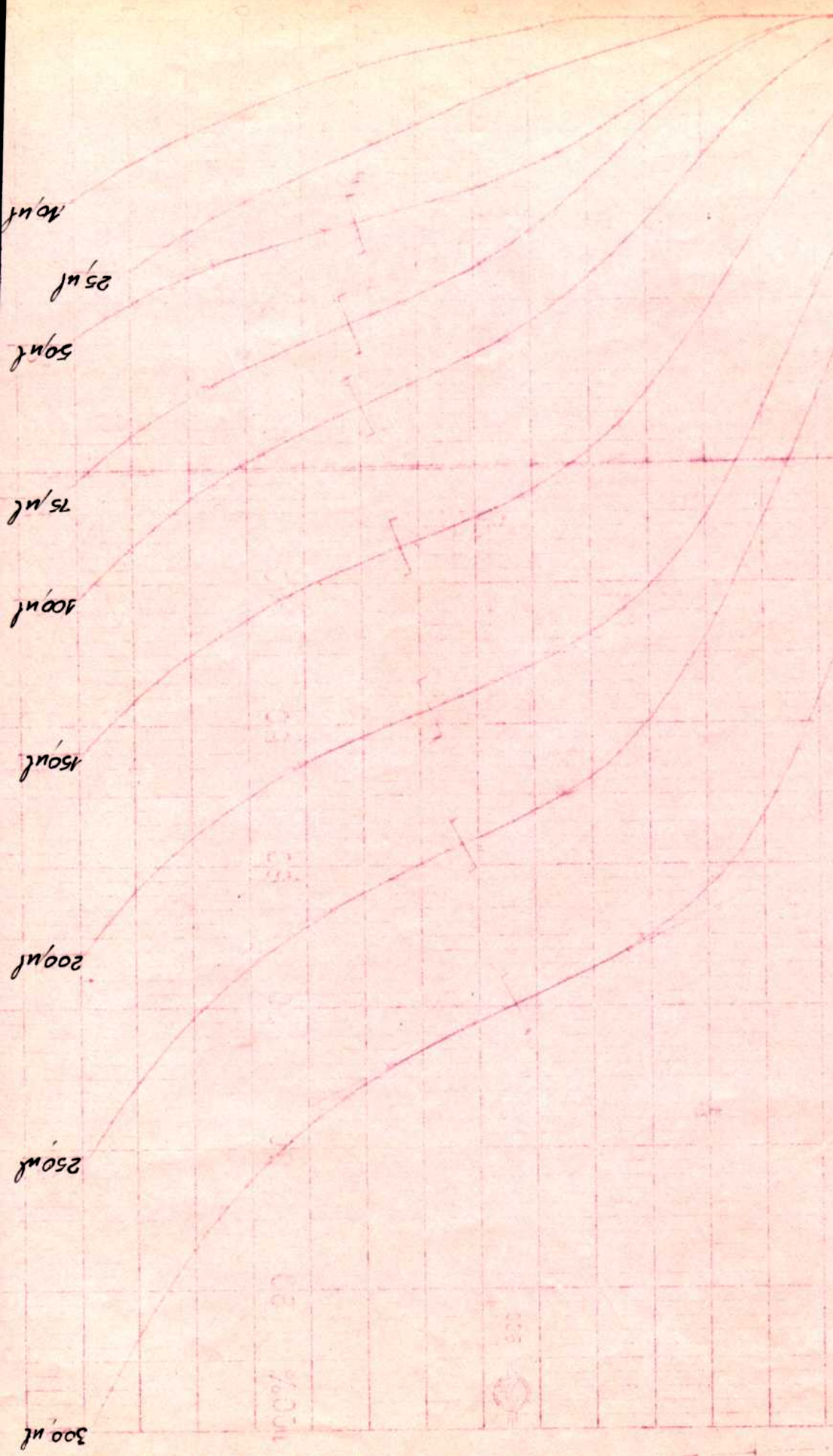
de cloruros en presencia de los productos de descomposición del reactivo deshalogenante.

Reactivo deshalogenante:

Aleación de sodio-potasio 0,08 ml en suspensión en 1,25 ml de 1,2 -dimetoxietano. Solución 2,6 M de bifenilo en 1,2 -dimetoxietano 1,25 ml.

Acido nítrico 3 n 1,5 ml.

1,2 -Dimetoxietano 4 ml. Solución KCl 0,005 n.



Registro N° 7. Titulación de cloruros en presencia de los productos de descomposición del reactivo deshalogenante, sin eliminar el tolueno.
 Reactivo deshalogenante: 0,08 ml aleación sodio-potasio en suspensión en 1,25 ml de 1,2-dimetoxietano; 1,25 ml soluc. 2,6 M de bifenilo en 1,2-dimetoxietano.
 Acido nítrico 3 n 1,5 ml; 1,2-dimetoxietano 4 ml, tolueno 1 ml. Solución KCl 0,005 n.

serva comparando los Registros 5 y 6. El añadido de tolueno al sistema, provoca la separación de dos fases líquidas y limita las determinaciones en unos 9 μg mínimo de Cl^- (Registros N°7).

Comparando los Registros 6 y 7 es destacable la pérdida de sensibilidad de las titulaciones en presencia de tolueno. Además los resultados de reproducibilidad no fueron los deseables, sobre todo para los valores inferiores a los 18 μg de Cl^- totales, por lo que se abandonó la idea de titular sin eliminar el solvente del insecticida fosforado-halogenado.

SEGUNDA PARTE

Curva de calibración de cloruros

A los pesafiltros conteniendo el reactivo preparado según la técnica descripta, se le añadió 4,4; 8,9; 13,4; 17,8; 26,7; 35,5 y 44,5 μg de Cl^- respectivamente, medidos desde una solución 0,005 n de cloruro de potasio. Se taparon y agitaron vigorosamente 3 a 4 minutos. Se quitaron las tapas, lavando éstas y las paredes del recipiente con unas gotas del éter dimetílico. Se añadió luego, lavando las tapas y paredes del recipiente, al mismo tiempo que se agitó el líquido del vaso con una varilla de vidrio, 2 ml de ácido nítrico 3 n. Se terminó el añadido lavando la varilla con la misma solución. A continuación se eliminó el solvente a $30^\circ\text{-}35^\circ\text{C}$ por calentamiento sobre una plancha y barrido de la superficie de

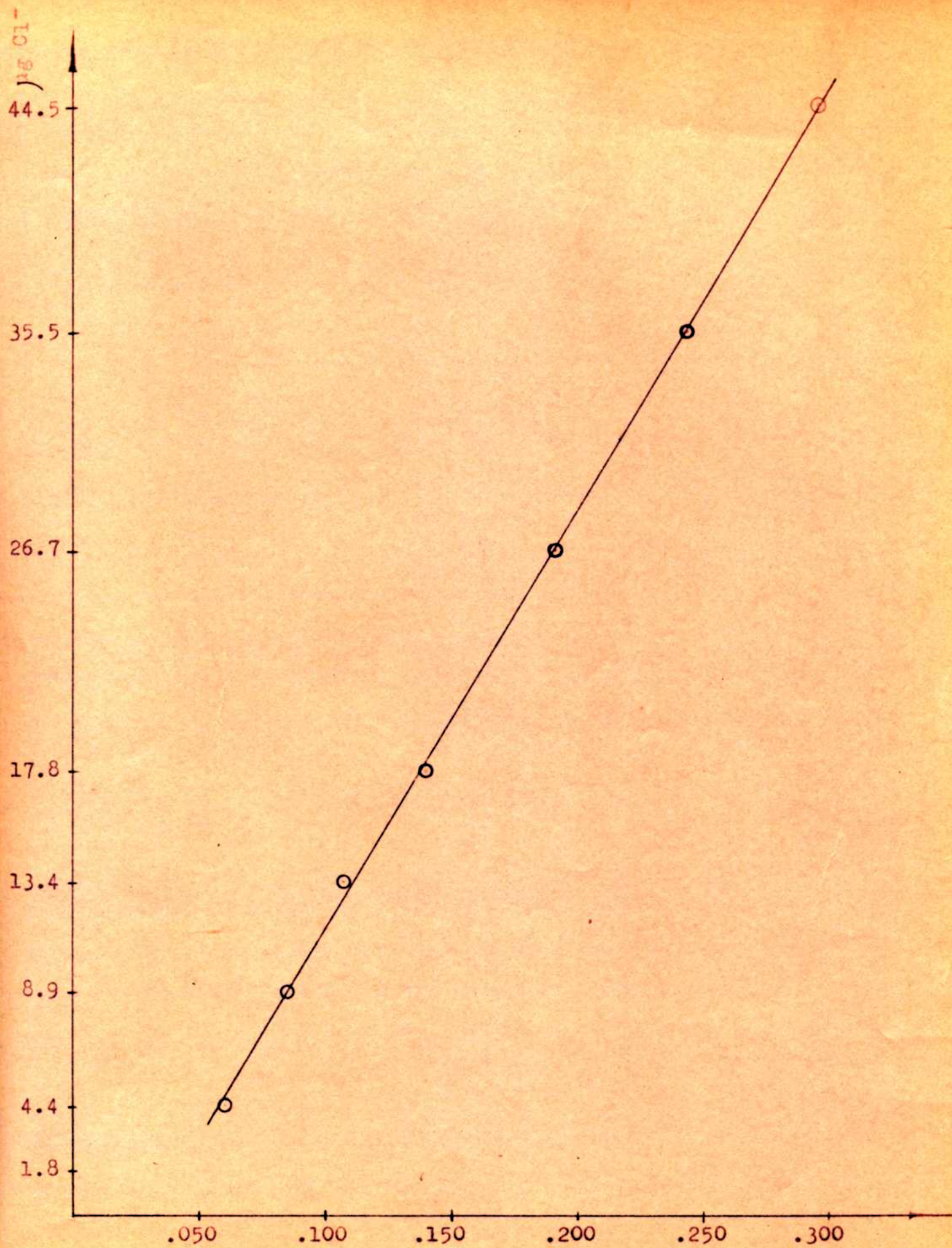


Fig.2 CURVA DE CALIBRACION

ml Soluc. 0.005 n AgNO₃

evaporación con una corriente suave de aire filtrado, hasta que el nivel del líquido descendió hasta la marca de 2 ml previamente gravado en el posifiltro. Se agregó luego 5 ml de 1,2-dimetoxietano, lavando las paredes del recipiente y agitando el líquido del vaso con una varilla de vidrio. El análisis se termina lavando la varilla con el éter.

Inmediatamente se tituló el haluro liberado, lavando el electrodo de plata, antes de cada determinación, por inmersión sucesiva en una solución de hidróxido de amonio al 10%, ácido nítrico 6 n y agua destilada. La temperatura de la muestra, leída en un termómetro sumergido en el líquido y que no seagitó durante la determinación, se fijó en cada caso con la perilla correspondiente del aparato.

La curva de calibración (Fig. 2) se trazó usando los puntos resultantes del promedio de una serie de determinaciones para cada uno de ellos.

Procedimiento analítico

De los insecticidas halogenados ensayados se informan solamente los efectuados sobre los ésteres del ácido fosfórico, en razón de no existir datos bibliográficos sobre su determinación por deshalogenación con un reactivo del tipo metal alcalino-hidrocarburo aromático. Para insecticidas tales como el DDT, Dieldrin, Aldrin, Heptacloro, Hexaclorociclohexano, etc., la bibliografía informa extensamente sobre determinaciones con ese reactivo.

El procedimiento analítico, consistente en la deshalogenación y posterior titulación del haluro liberado, se aplicó primero a los compuestos órgano-fosforados puros para dejar establecido el método y luego hacer su extensión a productos técnicos y formulaciones. En una segunda parte se ensajó el método en la valoración de residuos.

TABLA II

Análisis de ésteres fosforado-halogenados

Ester fosforado-halogenado	Añadido	Hallado	Promedio	Recuperación	Desviación Standard
	µg	µg	µg	%	%
O,O-Dimetil-2,2,2-Tricloro-1-Hidroxi etil Fosfonato	10,8	10,8 ; 9,4 ; 10,8 ; 9,4 ; 8,7 ; 10,5	9,9	91,6	11,1
	21,5	23,0 ; 24,6 ; 24,6 ; 24,6 ; 22,0 ; 23,0	23,6	109,7	10,7
	42,9	41,6 ; 40,4 ; 42,9 ; 40,4 ; 39,2	40,9	95,3	5,1
	86,0	86,7 ; 86,0 ; 88,8 ; 91,0 ; 85,3	87,6	101,9	2,6
O,O-Dietil-2,2,2-Tricloro-1-Hidroxi etil Fosfonato	11,9	13,4 ; 11,9 ; 13,8 ; 11,1	12,6	105,9	10,9
	23,8	24,4 ; 26,0 ; 27,1 ; 25,5	25,8	108,3	10,5
	47,6	53,7 ; 53,7 ; 53,7 ; 47,6	52,2	109,7	11,1
O,O-Dimetil-O-(2,2-Dicloroetenil) Fosfato	13,8	12,0 ; 12,9 ; 12,9 ; 13,4 ; 12,0 ; 12,5	12,6	91,3	9,4
	27,7	23,3 ; 28,3 ; 29,6 ; 30,5 ; 27,7 ; 25,8	23,4	102,5	5,8
	55,3	52,1 ; 51,3 ; 51,3 ; 54,5 ; 52,1	52,3	94,6	5,8

1.- Para los compuestos órgano-fosforados puros, técnicos y formulaciones.

Se procedió según lo indicado para la "Curva de calibración" añadiéndose, en vez de la solución de cloruro de potasio, el compuesto fosforado-halogenado previamente disuelto en toluen anhidro (puede usarse otro solvente inerte, tales como el benceno, xilenos, éter sulfúrico y de petróleo, etc. libres de halógenos) en cantidad tal que contenga el equivalente de 4 a 45 μ g de Cl⁻ totales.

En la Table II se llevaron los valores de las determinaciones hechas para los distintos ésteres fosforados puros.

La precisión del método muestran una Desviación Standard del 11,1% para cantidades del éster fosforado del orden de los 10 μ g.

En la Fig.3 están representados los valo-

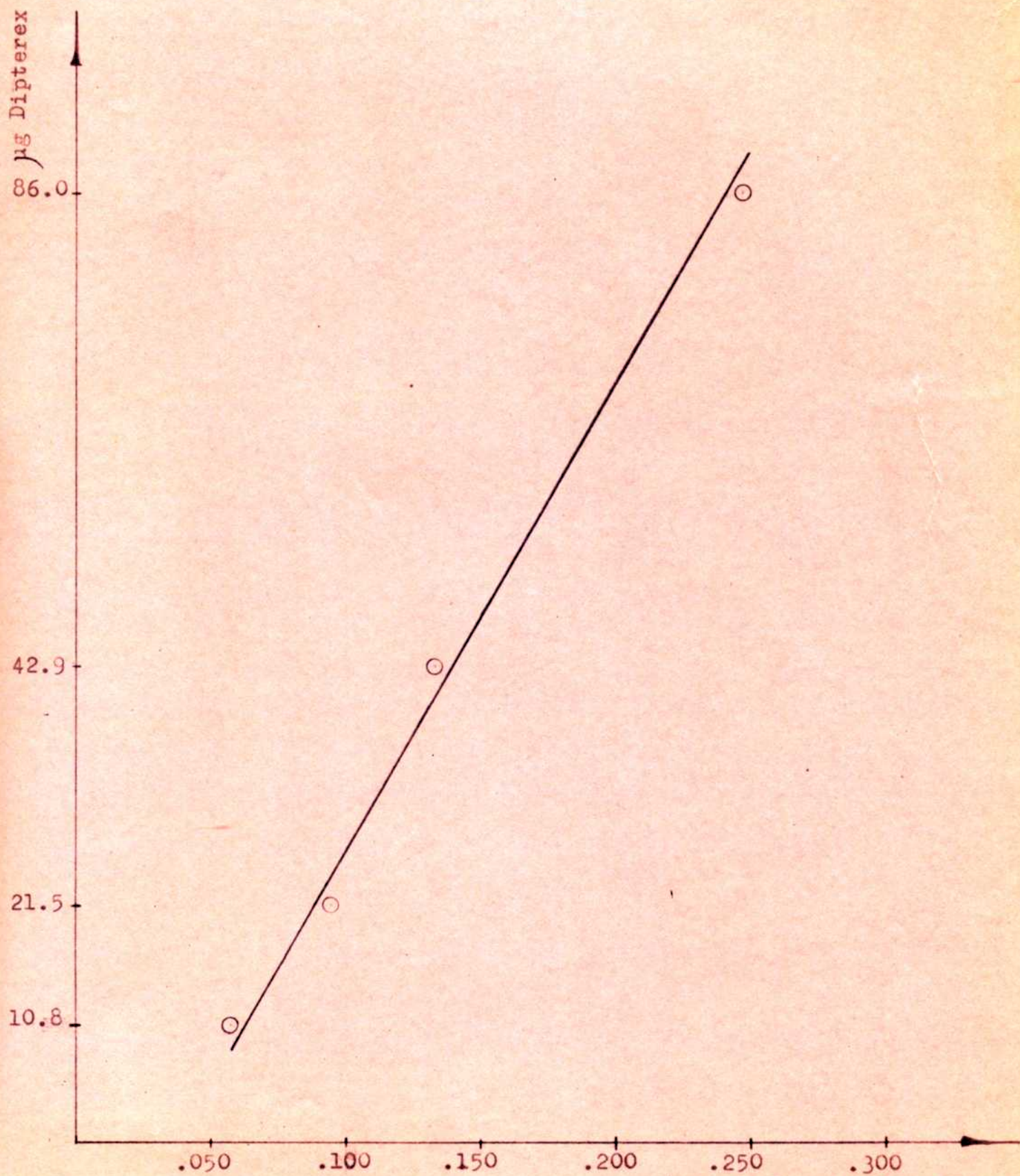
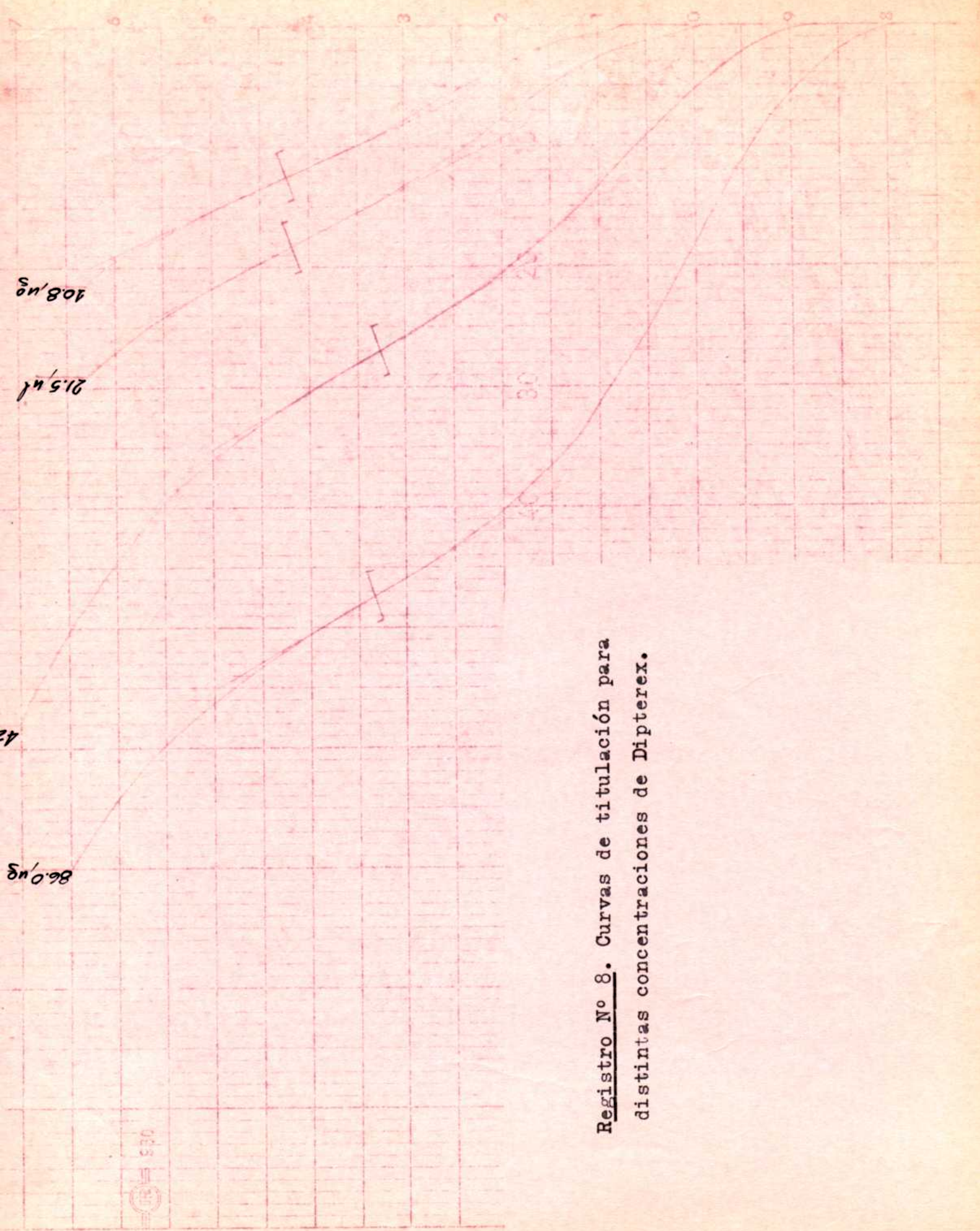


Fig.3 CURVA DE VALORACION DEL DIPTEREX

ml Soluc. AgNO₃ 0.005 n



Registro N° 8. Curvas de titulación para distintas concentraciones de Dipterec.

res promedios encontrados para cada punto en la determinación del Dipterex, sacados de la Tabla II.

Una reproducción de curvas típicas de titulación se muestran en los Registros N°8 para distintas concentraciones de Dipterex,

Observando las Desviaciones Standard vemos que es posible trabajar en un rango de precisión del 2,6 al 11,1%. Es obvio que es posible trabajar, cuando las diluciones del fosforado son grandes, con un volumen mayor, para que la precisión caiga dentro de límites prefijados. En la determinación de residuos, nosotros usamos 5 ml de la solución del fosforado, limitados por el tamaño del pesafiltro, pero es evidente que podríamos haber trabajado con un volumen mayor para aumentar la precisión. Resulta claro también que es probable que haya que aumentar paralelamente la cantidad de reactivo, para evitar su dilución excesiva. En este último caso una nue

TABLA III
Valoración de compuestos fosforado-halogenados técnicos
y en formulaciones

Compuesto	Añadido del comp. puro	Hallado	Promedio	Recuperación
	μg			
Butonate	13,7	12,8 ; 11,9 ; 13,3 ; 14,1 ; 12,8	13,0	97,8
	27,3	27,3 ; 27,9 ; 27,3 ; 28,5 ; 27,3	27,7	101,5
	54,6	55,0 ; 53,8 ; 53,0	53,9	98,7
Dipterex PS80	10,8	10,1 ; 10,1 ; 11,1 ; 10,1 ; 10,5	10,4	96,3
	21,5	24,2 ; 23,0 ; 23,0 ; 23,0 ; 23,0	23,2	107,9
	42,9	43,9 ; 42,9 ; 45,1	43,9	102,3

TABLA IV

Influencia de la dilución del éster en la deshalogenación

Compuesto	Solución toluénica	Añadido	Hallado	Promedio
		µg	µg	µg
Dipterex	25 ul 0,005 n	10,8	10,8 ; 9,4 ; 10,8 ; 9,4	10,1
		10,8	8,0 ; 9,8 ; 8,4 ; 8,4	8,7
	2,5 ml 0,00005 n	10,8	10,5 ; 9,4 ; 8,7 ; 8,4	9,3
		1,5	20,2 ; 10,2 ; 21,0 ; 20,1	20,1
	5,0 ml 0,00000 n	10,8	10,2 ; 11,0 ; 11,0	21,5
		27,7	29,0 ; 27,1 ; 26,4	27,5
DDVP	5,0 ml 0,00005 n	27,7	27,7 ; 25,8 ; 27,1	27,5

va curva de calibración deberá construirse.

La influencia de la dilución en la deshalogenación del éster fosforado en tolueno se hicieron para el Dipterex y DDVP. Los valores hallados están recopilados en la Tabla IV, e indican que la deshalogenación no es afectada por las diluciones estudiadas.

Como aplicación del método a la valoración de productos técnicos y formulaciones, se incluyen en la Tabla III los resultados hallados para el Butonate y Dipterex PS 80, en razonable concordancia con los valores de recuperación obtenidos para los compuestos puros.

Para los compuestos órgano-fosforados en residuos

Para la determinación de residuos se seleccionaron dos ésteres fosforados halogenados, uno el Dipterex, soluble en agua, y el otro el DDVP, insoluble, siendo ambos soluble en tolueno.

De los sustratos se seleccionaron dos típicos según Gunther y Blinn(11). Uno acuoso, tomates y el otro no acuoso, limones. En ambos frutos se hicieron determinaciones de superficie(11), expresándose los resultados en μg del fosforado por ml de solución, ante la imposibilidad de medir las áreas. Las determinaciones de penetración(11) se hicieron, en los tomates, sobre todo el fruto triturado y en los limones, sobre la cáscara triturada, expresándose los resultados en p.p.m.

A.-En frutos enteros

En un frasco de vidrio de boca ancha de aproximadamente 2 litros, se colocaron 0,5 Kg de frutos previamente enjuagados con agua destilada y secados con papel de filtro. Se añadieron luego 70 ml de solución 0,00005 n del fosforado en tolueno anhidro y se agitó a mano 30 minutos de modo tal que el líquido moje los frutos. Se transvasó el líquido, filtrando por papel, a o-

tro recipiente menor y se dejó con sulfato de sodio anhidro 24 horas.

5 ml de la solución seca se procesaron según lo indicado en el procedimiento analítico para fosforados puros técnicos y formulaciones.

B.-En cáscaras de frutos

Se enjuagaron los frutos con agua destilada y se secaron con papel de filtro. Se mondaron éstos y 100 g de cáscaras se trituraron en un aparato Serval modelo Omni-Mixer con 200 ml de solución 0,00005 n del fosforado en tolueno anhidro. El homogeneizado se filtró, decantando, y el filtrado se dejó con sulfato de sodio anhidro 24 horas.

Las determinaciones se hicieron sobre 5 ml del líquido secado, procediéndose como lo indica la técnica analítica para los compuestos fosforados puros, técnicos y formulaciones.

C.-En frutos triturados

Se trabajó con 100 g de frutos y 200 ml de solución 0,00005 n del fosforado en tolueno, procediéndose de acuerdo con la técnica: "En cáscaras de frutos".

Los valores obtenidos en la determinación de residuos de Dipterex y DDVP en diferentes sustratos están recopilados en la Tabla V. Los "blancos" procesados de igual forma que para los residuos, no consumen nitrato de plata. Las recuperaciones son aceptables variando del 95 al 101%.

TERCERA PARTE

Conclusiones

El estudio efectuado nos lleva a proponer un reactivo deshalogenante, complejo metal alcalino-hidrocarburo aromático-éster, de preparación simple y rápida. Se usó una aleación líquida de sodio-potasio que permitió obtener fácilmente la dispersión de los metales en el solvente, eliminando el uso de instalaciones o aparatos especiales que exige el método actualmente en uso. El reactivo se prepara para cada determinación en el momento de ser usado, en el mismo recipiente donde se realiza la deshalogenación, eliminándose así los problemas de su conservación. Sin alteración de las ventajas del reactivo sodio-bifenilo, se eliminaron sus objeciones(17).

Se estudió un método de titulación del halogenuro liberado que se realizó, sin extracciones previas,

en el mismo recipiente de deshalogenación. Se sugiere el uso de un pesafiltro especial que facilita las manipulaciones cuantitativas.

El haluro se tituló potenciométricamente, en un aparato con registro, en un medio acuoso ácido que contenía 1,2-dimetoxietano. Se logran así curvas de titulación más definidas, aumentando la sensibilidad y haciendo posible extender el rango de valoración por debajo de los 18 μg de Cl^- totales.

El método estudiado permitió valorar de unos 10 a 135 μg totales del fosforado-halogenado.

Se probó la técnica sobre compuestos puros, técnicos, formulaciones y residuos. Para los compuestos puros se encontró una desviación standard del 11,1% para las mínimas cantidades de compuestos titulados. Las determinaciones de los residuos se hicieron para el Difterex y el DDVP, en diferentes sustratos, obteniéndose

recuperaciones del 95 al 101 %.

El tiempo total de análisis pudo estimarse en 45 minutos por muestra aislada y de 1 hora para una serie de cinco.-

-ooOoo-

BIBLIOGRAFIA

- 1.- AREST YAKUBOVICH, A.; GANTMAKHER, A. y MEDVEDEV, S. C.A.
56, 6148 (1962).-
- 2.- BARTHEL, W.; GIANG, P. y HALL, S. J. Ap. Chem. Soc. 76
4156 (1954).-
- 3.- BENTON, L. y HAMILL, H. Anal. Chem. 20, 269 (1948).-
- 4.- BERGMANN, J. y SANIK, J. Anal. Chem. 29, 241 (1957).-
- 5.- BLINN, R.C. Anal. Chem. 32, 292 (1960).-
- 6.- CONANT, J. y BLATT, A. J. Am. Chem. Soc. 49, 2599 (1927).-
- 7.- CONANT, J. y BLATT, A. J. Am. Chem. Soc. 50, 542 (1928).-
- 8.- CONANT, J. y BLATT, A. J. Am. Chem. Soc. 50, 551 (1928).-
- 9.- CHU, T. y YU, S. J. Am. Chem. Soc. 76, 3367 (1954).-
- 10.- EGAN, H. y EVANS, W. Analyst. 85, 842 (1960).-
- 11.- GUNTHER, F.A. y BLINN, R.C. "Analysis of Insecticides
and Acaricides" págs 366, 46 y 155 Interscience Pu
blishers, Inc. (1955).-

- 12.- JEANES, A. y ADAMS, R. J. Am. Chem. Soc. 59, 2608 (1937).-
- 13.- JOHNCLOCK, P.; MUSGRAVE, W y WIPLER, A. Analyst. 84, 245
(1959).-
- 14.- LIGGETT, L. Anal. Chem. 26, 749 (1954).-
- 15.- LORLENZ, W.; HENGLIN, A. y SCHRADLER, G. J. Am. Chem. Soc.
77, 2556 (1955).-
- 16.- LYKKEN, L J. Assoc. Offic. Agr. Chemists. 44, 595 (1961).-
- 17.- MENVILLE, R. y PARKER, W. Anal. Chem. 31, 1901 (1959).-
- 18.- PECHLERER, B.; GAMBRILL, C. y WILCOX, G. Anal. Chem. 22,
311 (1950).-
- 19.- RUVEDA, M.A.; CASTRO, J.A. Y MOUTIER ALDAO, E.M. Indus
tria y Química. 22, N°1, 37 (1962).-
- 20.- SCOTT, N. y WALKER, J. J. Am. Chem. Soc. 60, 951 (1938).-
- 21.- SCOTT, N; WALKER, J. y HANSLEY, V. J. Am. Chem. Soc. 58,
2442 (1936).-
- 22.- SERGEANT, G.A. Analyst. 83, 335 (1958).-
- 23.- SERGEANT, G. y THOMPSON, B. Analyst. 85, 251 (1959).-
- 24.- SEZERAT, N.. Anal. Pharm. Franc. 13, 745 (1955).-

FOYH-DA

25.- ZIEGLER, K. y THIELMANN, F. Ber. 26 B, 1740 (1923).-

-ooOoo-

H. Wieda

W. Wieda