



NORMA TÉCNICA

L5.023

Ago/1988
21 PÁGINAS

Sedimentos - determinação de resíduos de pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa: método de ensaio

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

<http://www.cetesb.sp.gov.br>

CETESB	SEDIMENTOS – DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA Método de Ensaio	L5.023 AGO/88
--------	--	------------------

SUMÁRIO	Pág.
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Norma complementar.....	2
3 Definições.....	2
4 Aparelhagem.....	2
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	7
Anexo A - Limpeza e tratamento de materiais.....	19
Anexo B - Padronização da coluna de Florisil por ajuste de massa baseado na adsorção de ácido láurico.....	21
Anexo C - Referências bibliográficas.....	23

INTRODUÇÃO

A crescente utilização dos biocidas naturais ou sintéticos no controle das pragas tem provocado uma ampla contaminação ambiental pelos seus resíduos. Dentre os vários pesticidas sintéticos utilizados, os organoclorados, devido à sua persistência e facilidade de bioacumulação, têm demandado extensos estudos para o conhecimento de seus reais efeitos sobre os seres humanos. A bioacumulação em organismos aquáticos, através da cadeia alimentar, conduz a fatores de concentração da ordem de cem mil vezes o valor originalmente presente na água. Quando absorvidos pelo corpo humano, não sendo rapidamente metabolizados, acumulam-se nos tecidos gordurosos. Apesar de serem utilizados há décadas, seus efeitos sobre o homem, em baixas concentrações, não são perfeitamente conhecidos, acreditando-se entretanto que exerçam ação cancerígena.

O método mais comumente empregado para a determinação de pesticidas organoclorados é o da cromatografia gasosa, com detector e processo de separação apropriados.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em sedimentos, por cromatografia gasosa, empregando-se detector de captura de elétrons.

1.2 Este método se aplica a faixas de concentração variáveis para cada pesticida, sendo que a faixa ideal de trabalho é da ordem de $\mu\text{g}/\text{kg}$.

2 NORMA COMPLEMENTAR

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- CETESB L5.144 - Água - Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma é adotada a seguinte definição:

Grau Pesticida

Expressão da pureza de um reagente que apresenta $10^{-9}\%$ de resíduo expresso como aldrin e $10^{-8}\%$ de resíduo expresso como paration.

4 APARELHAGEM

4.1 Consultar os itens 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 da Norma CETESB L5.144.

4.2 Frascos de coleta, capacidade de 1 kg, vidro âmbar, com boca larga e tampa de vidro esmerilhada, ou de teflon. Alternativamente, pode-se utilizar papel de alumínio entre a boca do frasco e a tampa, quando esta não for de vidro ou teflon.

4.3 Funis com diâmetro de 110 mm, de haste longa.

4.4 Funis de separação, de 500 e 250 mL de vidro borossilicato, com tampa e torneira de teflon.

4.5 Mufla.

4.6 Dessecador.

4.7 Cadinho de porcelana.

4.8 Agitador Omni Sorvall com câmara de 400 mL.

4.9 Micro-seringas, de 5 ou 10 μL .

4.10 Provetas de 100, 250 e 1 000 mL, de vidro borossilicato.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípios gerais

Consultar o item 4.1 da Norma CETESB L5.144.

5.2 Princípio do método

Amostra de sedimento é parcialmente seca e extraída por eluição em coluna com uma mistura de acetona/hexano (1:1). O extrato é lavado com água para remover a acetona. O extrato é desidratado, concentrado a um volume adequado, fracionado em coluna de Florisil, é feito se necessário, eliminação de enxofre e finalmente analisado por cromatografia gasosa.

5.3 Interferentes

5.3.1 Consultar itens 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4 da Norma CETESB L5.144.

5.3.2 Interferência de enxofre

Enxofre elementar é encontrado na maioria de amostras de sedimentos, algas marinhas e resíduos industriais. A solubilidade de enxofre em vários solventes é muito semelhante aos pesticidas organoclorados; portanto, o enxofre segue junto com os pesticidas durante a extração e "clean-up". O enxofre interfere nas análises de pesticidas organoclorados por cromatografia gasosa com detectores de captura de elétrons, fotométrico de chama operado no modo S ou P e detector de condutividade eletrolítica Coulson. Se o cromatógrafo a gás é operado em condições normais para análise de pesticida, a interferência de enxofre pode mascarar completamente a região do pico do solvente até o aldrin.

5.4 Reagentes e materiais

5.4.1 n-hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, grau pesticida.

5.4.2 Acetona, CH_3COCH_3 , grau pesticida.

5.4.3 Diclorometano, CH_2Cl_2 , grau pesticida.

Nota: A cada novo lote ou quando houver suspeita de contaminação, concentrar 200 a 300 mL até quase secura em Kuderna-Danish, terminar de evaporar em fluxo de nitrogênio, diluir com o solvente de trabalho e injetar no cromatógrafo, nas mesmas condições da amostra.

5.4.4 Éter etílico, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$, grau pesticida.

Consultar nota do item 4.4.4 da Norma CETESB L5.144.

5.4.5 Fases líquidas: OV-210 5%, OV-17 (ou SP 2250) 1,5% mais QF-1 (ou SP 2401) 1,95%, QF-1 6% mais SE-30 4%, OV-1 3% e outras.

5.4.6 Sulfato de sódio, Na_2SO_4 , anidro, p.a.

Calcinar o sal em mufla (previamente aquecida a $1\ 000^\circ\text{C}$) a 500°C durante 12 horas e guardá-lo em dessecador de sílica. Verificar a presença de interferentes, passando cerca de 200 mL de solvente de extração através de 30 a 40 g do sal, concentrando o volume em rota vapor e depois com fluxo de nitrogênio até o volume de 1 mL e injetar no cromatógrafo nas mesmas condições da amostra.

5.4.7 Iso-octano, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, grau pesticida.

5.4.8 Acetato de etila, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, grau pesticida.

5.4.9 Álcool etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, grau pesticida.

5.4.10 Solução diclorometano/n-hexano, 15% v/v.

5.4.11 Solução acetona/n-hexano (1:1).

5.4.12 Solução saturada de sulfato de sódio.

5.4.13 Nitrogênio ultra-puro, isento de oxigênio e de umidade.

5.4.14 Lã de vidro pré extraída com diclorometano em extrator Soxhlet.

5.4.15 Papel de filtro, tipo Whatman nº 40, com diâmetro de 150 mm. Lavar o papel, deixando-o imerso em n-hexano e, em seguida, em um solvente polar; secá-lo no dessecador. Consultar o item 5.4.6 para verificar a presença de interferentes.

5.4.16 Florisil, 60/100 mesh. Calcinar o Florisil a 675°C durante 12 horas e guardá-lo em frasco escuro, em estufa, a 130°C . Esfriá-lo em dessecador de sílica antes de usar. Verificar a presença de interferentes, conforme descrito no item 5.4.6.

5.4.17 Consultar os itens 4.4.10, 4.4.11, 4.4.12 e 4.4.14 da Norma CETESB L5.144.

5.5 Lavagem preliminar

Toda a vidraria empregada na coleta de amostras e na análise deve ser lavada e tratada conforme as instruções do Anexo A.

5.6 Coleta da amostra

Amostras de sedimentos de fundo e lodos são coletadas com equipamento especial, como por exemplo, draga de Ekmann (Figura 1), draga de Petersen (Figura 2), amostrador de Surber (Figura 3) e transferidas para frascos de boca larga com tampa de teflon. Alternativamente utilizar frascos de boca larga com tampa esmerilhada ou em casos de tampa de plástico utilizar folha de alumínio entre a boca do frasco

e a tampa.

5.7 Procedimento

5.7.1 Consultar os itens 4.7.1, 4.7.2, 4.7.4, 4.7.5, 4.7.6 e 4.7.7 da Norma CETESB L5.144.

5.7.2 Preparação da amostra e extração

5.7.2.1 Decantar e descartar a fase aquosa do sedimento. Misturar o sedimento para obter uma amostra tão homogênea quanto possível e transferir para uma travessa para secar parcialmente ao ar por 3 dias à temperatura ambiente.

Nota: O tempo de secagem varia consideravelmente de acordo com o tipo de solo e condições de secagem. Para solo arenoso é suficiente secagem por um dia, enquanto a lama requer pelo menos três dias. O lodo e sedimento estão suficientemente secos quando a superfície começar a rachar.

5.7.2.2 Pesar 50 g de amostra parcialmente seca na câmara de 400 mL do agitador Omni. Adicionar 50 g de Na_2SO_4 e misturar bem com uma espátula. Deixar em repouso agitando esporadicamente por aproximadamente uma hora.

Nota: Como os cálculos finais são feitos na base seca, é necessário neste ponto fazer um teste de porcentagem de sólidos totais na amostra que está sendo extraída para a determinação de pesticidas. Imediatamente após pesar 50g de amostra para a extração, pesar 5 g de sedimento parcialmente seco num cadinho, previamente tarado. Determinar a porcentagem dos sólidos, secando-se por uma noite em estufa a 103°C . Deixar esfriar num dessecador por meia hora antes de pesar.

5.7.2.3 Colocar a câmara de 400 mL a um agitador Omni ou Sorvall e ligar por cerca de 20 segundos. A amostra deverá estar fluindo livremente neste ponto.

5.7.2.4 Transferir a amostra para uma coluna cromatográfica. Lavar a câmara com pequenas porções de hexano e adicionando o solvente de lavagem na coluna.

5.7.2.5 Eluir a coluna com 250 mL de acetona/n-hexano (1:1) a um fluxo de 3 - 5 mL/min num béquer de 400 mL.

5.7.2.6 Concentrar o extrato da amostra para cerca de 100 mL com fluxo de N_2 gasoso, a temperatura não maior do que 55°C . Transferir

a um funil de separação contendo 300 mL de água destilada e 25 mL de solução saturada de Na_2SO_4 .

5.7.2.7 Agitar o funil de separação por 2 minutos. Drenar a fase aquosa para um béquer limpo e a fase orgânica para um funil de separação de 250 mL limpo.

5.7.2.8 Transferir a fase aquosa de volta ao funil de separação de 500 mL e reextrair com 20 mL de diclorometano a 15% em n-hexano agitando-se o funil por 2 minutos. Deixar separar as fases.

5.7.2.9 Descartar a fase aquosa e combinar os extratos orgânicos dos itens 5.7.2.7 e 5.7.2.8 no funil de separação de 250 mL.

5.7.2.10 Lavar o extrato combinado do solvente agitando com 100 mL de água destilada por 30 segundos. Descartar a água de lavagem e relavar o extrato com mais 100 mL de água destilada, descartando esta fase.

5.7.2.11 Em um funil de haste longa, contendo um pouco de lã de vidro, colocar cerca de 1,3 cm de Na_2SO_4 ativado.

5.7.2.12 Passar o extrato orgânico através do funil com Na_2SO_4 e coletar em um frasco K-D conectado a uma ampola de 10 mL, lavar com 3 porções de 5 mL cada de n-hexano e coletar no mesmo frasco.

5.7.2.13 Conectar a coluna Snyder no frasco K-D e por o sistema num banho-maria concentrando o extrato a aproximadamente 5 mL. Acabar de concentrar o extrato com fluxo de nitrogênio gasoso, até quase a secura e depois completar o volume a 1 mL com iso-octano.

5.7.3 Eliminação de interferentes com coluna de florisil
Seguir o mesmo procedimento do item 4.7.5 da Norma CETESB L5.144.

5.7.4 Eliminação de enxofre
Se houver indicação da presença de enxofre através das injeções no CG do extrato final, fazer a sua remoção seguindo o procedimento indicado abaixo.

5.7.4.1 Concentrar o extrato no tubo concentrador até exatamente 1,0 mL com fluxo de N_2 gasoso à temperatura ambiente.

Nota 1: Se a concentração de enxofre for tal que ocorra cristalização, transferir cuidadosamente 500 μL do extrato sobrenadante (ou um volume menor que o depósito de enxofre for muito alto) num tubo de vidro cônico de centrífuga de 12 mL graduado. Adicionar 500 μL de iso-octano.

Nota 2: Se o enxofre cristalizar após concentração dos eluatos de 6% e 15% da coluna de florisil serão necessários também, um tratamento com cobre.

5.7.4.2 Adicionar pequenos pedaços de cobre eletrolítico, fechar e misturar vigorosamente um minuto num agitador Vortex.

Nota: Se for necessário tratar o cobre eletrolítico para remover óxidos superficiais, deixar em contato com HNO_3 por 30 segundos. Decantar o ácido, lavar várias vezes com água destilada e finalmente com acetona. Secar sob fluxo de N_2 gasoso.

5.7.4.3 Transferir cuidadosamente 500 μL do sobrenadante do extrato tratado para um tubo concentrador de 10 mL. Uma injeção no CG neste ponto dará informação a respeito da diluição posterior do extrato para quantificação.

Nota1: Certos pesticidas serão também degradados por esta técnica como o clorobenzilato e o heptacloro. Contudo, estes pesticidas não são frequentemente encontrados em amostras de sedimentos rotineiros, pois facilmente sofrem degradação no ambiente aquático.

Nota2: A eliminação de enxofre pode ser também feita com mercúrio, porém, em virtude da maior toxicidade do mercúrio e devido aos valores encontrados de efeito de exposição dos pesticidas organoclorados (Tabela 2) ao mercúrio e cobre optou-se pelo uso do cobre.

6 RESULTADOS

6.1 Fator de diluição

Se o extrato orgânico for:

- a) concentrado para 1 mL, o fator de diluição D, será igual a 1;
- b) concentrado para valores menores que 1 mL, o fator de diluição será uma fração decimal;
- c) diluído para valores maiores que 1 mL, o fator de diluição D, será um número maior do que 1.

6.2 Cálculo

6.2.1 Determinar a porcentagem de sólidos na base seca:

$$\% \text{ sol. base seca} = \frac{100 \times \text{grama de amostra seca}}{\text{grama de amostra}}$$

onde:

grama de amostra seca = é o peso da amostra seca em estufa a 103°C,
por uma noite

grama da amostra = é o peso da amostra seca parcialmente ao ar
por 3 dias à temperatura ambiente

6.2.2 Determinar as concentrações de pesticidas por comparação di
reta com o padrão quando o volume de injeção e a resposta estiverem
dentro de 10% daquela da amostra de interesse.

6.2.2.1 Calcular a concentração do pesticida pela fórmula:

$$\mu\text{g/kg de pesticida} = \frac{A.B.C.D.}{E.F.G.}$$

onde:

A = massa do padrão de pesticida, em ng

B = altura do pico da amostra, em mm, ou área, em mm²

C = volume do extrato, em µL

D = fator de diluição

E = altura do pico do padrão, em mm, ou área, em mm²

F = volume do extrato injetado, em µL

G = massa da amostra extraída, em mg, corrigida conforme item 6.2.1.

6.2.2.2 Expressar os resultados em micrograma por quilograma (µg/
/kg), da amostra em base seca.

6.2.2.3 A área do pico é dada por:

$$A = h \times d$$

onde:

A = área do pico, em mm²

B = altura do pico, em mm

d = largura do pico (medida na metade da altura), em mm.

/FIGURAS

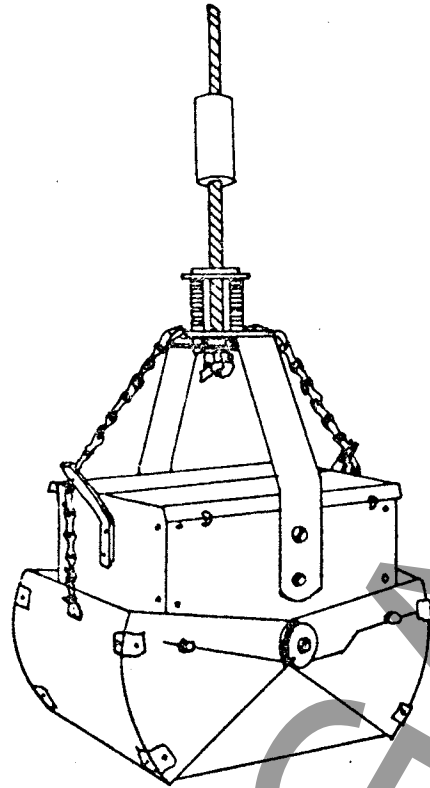


FIGURA 1 - Draga de Ekman

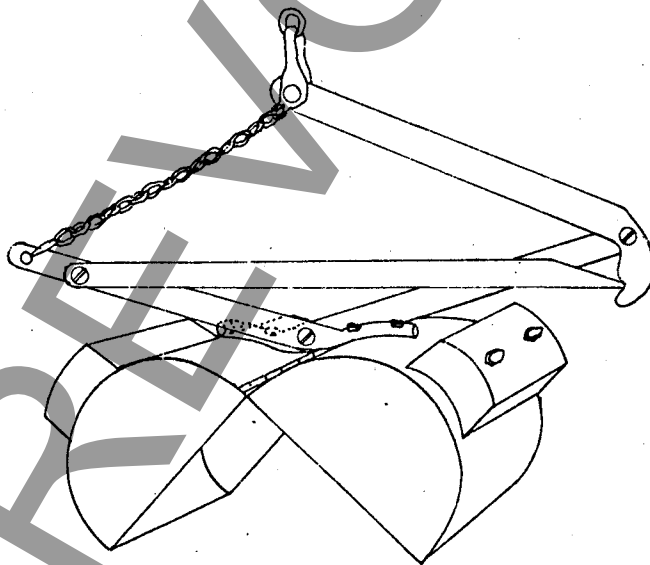


FIGURA 2 - Draga de Petersen

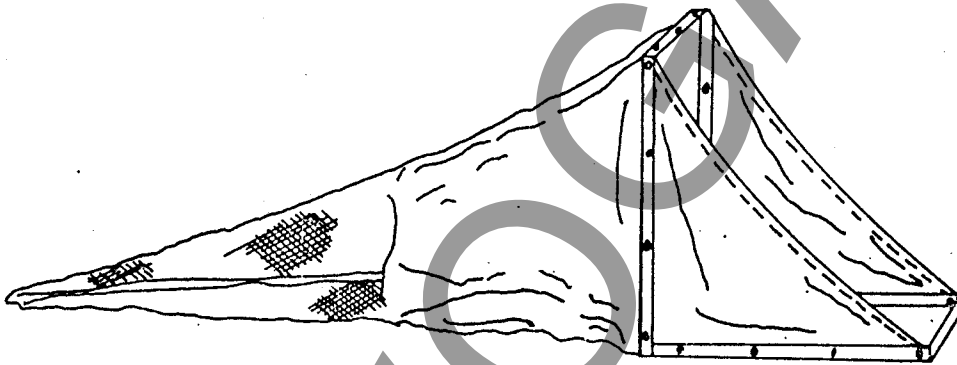
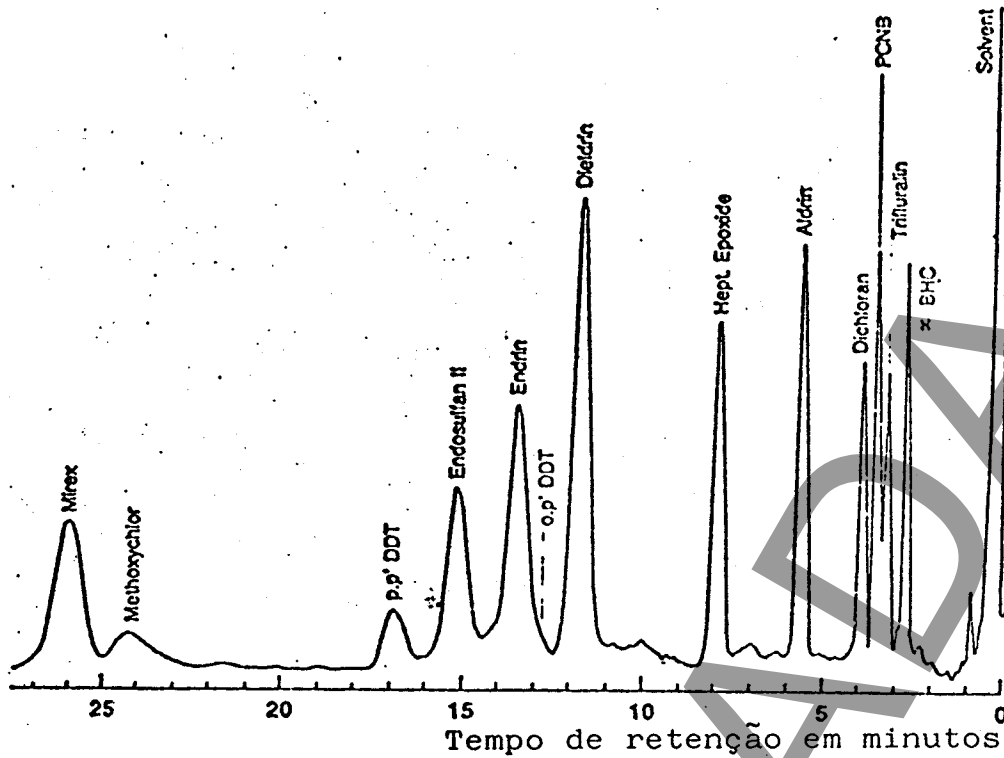
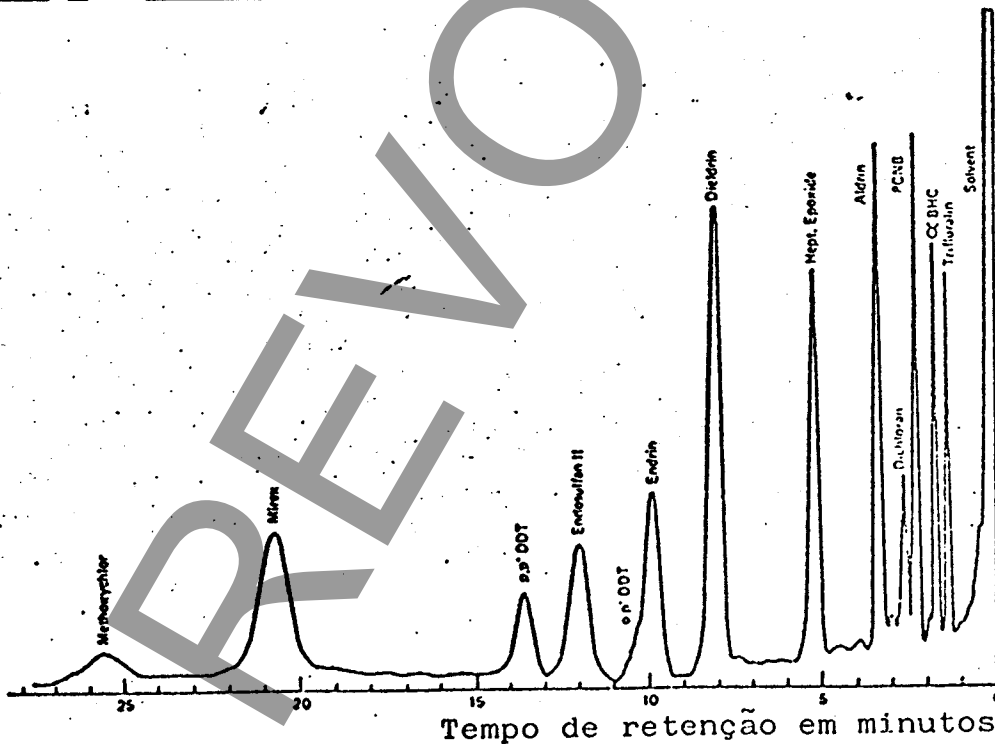


FIGURA 3 - Amostrador de Surber



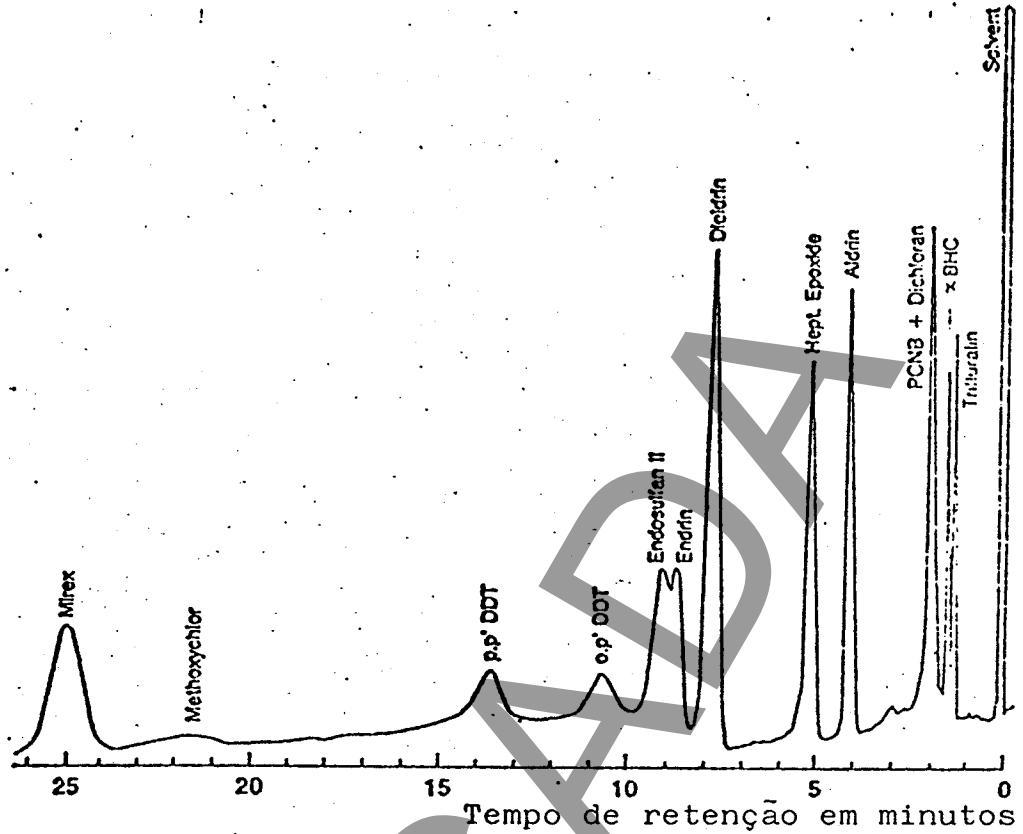
Coluna empacotada com 6% QF-1 + 4% SE-30
 Gás de arraste: argônio/metano a 60 mL/min
 Temperatura da coluna: 200°C
 Detector: captura de elétrons

FIGURA 4 - Cromatograma de mistura de pesticidas (Exemplo A)



Coluna empacotada com 1,5% OV-17 + 1,95 QF-1
 Gás de arraste: argônio/metano a 60 mL/min
 Temperatura da coluna: 200°C
 Detector: captura de elétrons

FIGURA 5 - Cromatograma de mistura de pesticidas (Exemplo B)



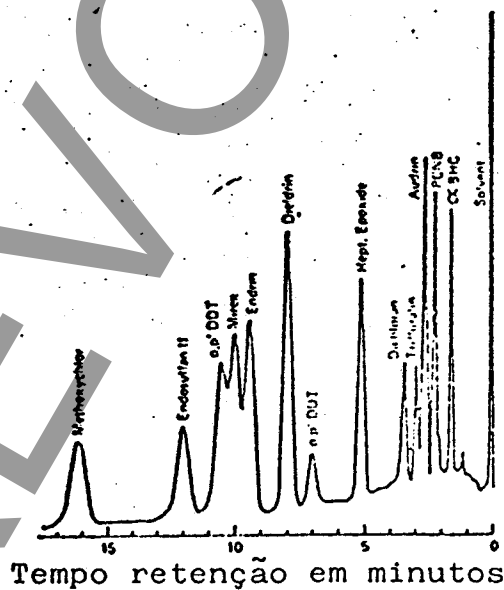
Coluna empacotada com 3% OV-1

Gás de arraste: argônio/metano a 70 mL/min

Temperatura da coluna: 180°C

Detector: captura de elétrons

FIGURA 6 - Cromatograma de mistura de pesticidas (Exemplo C)



Coluna empacotada com 5% OV-210

Gás de arraste: argônio/metano a 70 mL/min

Temperatura da coluna: 180°C

Detector: captura de elétrons

FIGURA 7 - Cromatograma de mistura de pesticidas (Exemplo D)

TABELA 1 - Efeito de exposição de pesticidas a mercúrio e cobre

Compostos	% de recuperação baseada na média de testes em duplicata	
	Mercúrio	Cobre
BHC	81,2	98,1
Lindane	75,7	94,8
Heptachlor	39,8	5,4
Aldrin	95,5	93,3
Heptachlor Hepóxido	69,1	96,6
p,p'-DDE	92,1	102,9
Dieldrin	79,1	94,9
Endrin	90,8	89,3
DDT	79,8	85,1
Chlorobenzilate	7,1	0
Arochlor 1254	97,1	104,3
Malathion, Diazinon, Parathion, Ethion, Trithion	0	0

/TABELA 2

REVOGADA

TABELA 2 - Retenção relativa a aldrin de vários pesticidas organoclorados

Fase líquida*	1,5% OV-17 + 1,95% QF-1	5% OV-210	3% OV-1	6% QF-1 + 4% SE-30
Temperatura da coluna (°C)	200	180	180	200
Fluxo do gás de arraste argônio/metano (mL/min)	60	70	70	60
Pesticida	RR	RR	RR	RR
α-BHC	0,54	0,64	0,35	0,49
PCNB	0,68	0,85	0,49	0,63
lindane	0,69	0,81	0,44	0,60
dicloran	0,77	1,29	0,49	0,70
heptacloro	0,82	0,87	0,78	0,83
aldrin	1,00	1,00	1,00	1,00
heptacloro epóxido	1,54	1,93	1,28	1,43
endossulfan I	1,95	2,48	1,62	1,79
p,p'-DDE	2,23	2,10	2,00	1,82
dieldrin	2,40	3,00	1,93	2,12
captan	2,59	4,09	1,22	1,94
endrin	2,93	3,56	2,18	2,42
o,p'-DDT	3,16	2,70	2,69	2,39
p,p'-DDD	3,48	3,75	2,61	2,55
endossulfan II	3,59	4,59	2,25	2,72
p,p'-DDT	4,18	4,07	3,50	3,12
mirex	6,1	3,78	6,6	4,79
metoxicloro	7,6	6,5	5,7	4,60
Aldrin (min)	3,5	2,6	4,0	5,6

* Colunas de vidro, 180 cm x 4 mm D.I., suporte sólido Gas-Chrom Q, 100/200 mesh.

REVOGADA

ANEXO A - LIMPEZA E TRATAMENTO DE MATERIAISA-1 Vidraria

As etapas comumente empregadas na limpeza de vidraria são:

A-1.1 Lavar, inicialmente, com solvente orgânico (acetona) para remoção grosseira de resíduos, quando as vidrarias tiverem sido utilizadas com amostras sabidamente contaminadas.

A-1.2 Imergir em detergente ou equivalente. O mais comumente empregado é o Extran MA-0, alcalino da Merck, embora possa ser utilizado qualquer outro detergente, desde que não contenha compostos orgânicos que interfiram na análise cromatográfica. Opcionalmente, pode-se usar uma solução aquosa alcalina 2,5%.

A-1.3 Lavar bem com água de torneira e deixar escorrer bem.

A-1.4 Imergir em mistura sulfocrômica por 30 minutos. Tomar precauções rigorosas no manuseio desta solução.

A-1.5 Lavar muito bem com água de torneira e depois com água destilada deionizada.

A-1.6 Lavar novamente com solvente orgânico quando a vidraria tiver sido utilizada com amostras sabidamente contaminadas. Utilizar acetona ou outro qualquer de grau pesticida.

A-1.7 Secar em estufa.

A-2 Micro-seringas

Deixar seus componentes imersos em solventes orgânicos de diferentes polaridades, empregando ultra-som.

/ANEXO B

REVOGADA

ANEXO B - PADRONIZAÇÃO DA COLUNA DE FLORISIL POR AJUSTE DE MASSA BASEADO NA ADSORÇÃO DE ÁCIDO LÁURICO

Um método rápido para determinar a capacidade de adsorção de magnésio/sílica-gel é baseado na adsorção de ácido láurico de solução de hexano. Usa-se um excesso de ácido láurico e a quantidade não adsorvida é medida por titulação com álcali. A massa de ácido láurico adsorvido é usado para calcular, por simples proporção, as quantidades equivalentes de gel para lotes com diferentes capacidades adsorptivas.

B-1 Reagentes

B-1.1 Álcool etílico, USP ou absoluto, neutralizado com fenolftaleína.

B-1.2 Hexano, destilado em aparelhagem toda de vidro.

B-1.3 Solução de ácido láurico: transferir 10,000 g de ácido láurico para um balão volumétrico de 500 mL, dissolver em hexano e diluir para 500 mL (1,00 mL = 20 mg).

B-1.4 Indicador fenolftaleína: dissolver 1 g em álcool e diluir para 100 mL.

B-1.5 Hidróxido de sódio 0,05 N: diluir 25 mL NaOH 1 N para 500 mL com água destilada. Padronizar como segue:

- pesar de 100 a 200 mg de ácido láurico dentro de um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 50 mL de álcool etílico neutralizado e 3 gotas de fenolftaleína indicador, titular até o ponto final permanente e calcular os mg de ácido láurico por mL NaOH (cerca de 10 mg/mL).

B-2 Procedimento

B-2.1 Transferir 2,000 g de magnésio/sílica-gel para um erlenmeyer de 25 mL com tampa de vidro.

B-2.2 Cobrir com uma folha de alumínio e aquecer por uma noite, a 130°C. Fechar, esfriar à temperatura ambiente e adicionar 20 mL de solução de ácido láurico (400 mg), fechar e agitar ocasionalmente durante 15 minutos.

B-2.3 Decantar o adsorvente e pipetar 10 mL do sobrenadante para um erlenmeyer de 125 mL.

B-2.4 Adicionar 50 mL de solução alcóolica neutra e 3 gotas de solução indicador fenolftaleína; titular com NaOH 0,05 N até ponto final permanente.

B-3 Cálculo do ácido láurico e ajuste da massa na coluna

B-3.1 Calcular a quantidade de ácido láurico adsorvido no gel como segue:

- valor de ácido láurico = mg ácido láurico/g gel = 200 - (mL necessários para titulação x mg ácido láurico/mL NaOH 0,05N).

B-3.2 Para obter a quantidade equivalente de qualquer lote de gel, dividir 110 pelo valor de ácido láurico e multiplicar por 20 g. Verificar a eluição dos pesticidas pelo procedimento abaixo.

B-4 Teste para modo de eluição e recuperação de pesticidas

Preparar uma mistura contendo, aldrin, heptacloro epóxido, p'p'-DDE, dieldrin, paration e malation. Dieldrin e paration devem eluir no eluído de 15%, traços de malation no eluído de 50% e outros no eluído de 6%.

/ANEXO C

ANEXO C - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- C-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16 ed., New York, 1985.
- C-2 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM - Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1977, vol. 31.
- C-3 CHAU, A.S.Y. - Analysis of Chlorinated Hydrocarbon Pesticides in Waters and Wastewaters. Ottawa, 1972.
- C-4 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA - Instrumental Analysis of Chemical Pollutants Training Manual. Cincinnati, Ohio, 1974.
- C-5 _____ Environmental Toxicology Division, Research Triangle Park, North Carolina, Manual of Analytical Methods for the Analysis of Pesticides Residues in Human and Environmental Samples. EPA - 600/8 - 80 - 038, junho, 1980.
- C-6 FEDERAL REGISTER - Method for Organochlorine Pesticides in Industrial Effluents, 38, nº 75, pt II, 1973.
- C-7 MILLS, P.A. - Variation of Florisil Activity: Simple Method for Measuring Adsorbent Capacity and its use in Standardizing Florisil Columns, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 51, 29, 1968.
-