



NORMA TÉCNICA

L5.179

Jul/1988
23 PÁGINAS

Água - determinação de resíduos de pesticidas organofosforados 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	ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA Método de Ensaio	L5.179 JUL/88
--------	--	------------------

<u>SUMÁRIO</u>	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma complementar.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	8
Anexo A - Limpeza e tratamento de materiais.....	19
Anexo B - Padronização da coluna de florissil por ajuste de massa baseado na adsorção de ácido láurico.....	21
Anexo C - Referências bibliográficas.....	23

1 OBJETIVO

1.1 A presente norma prescreve o método de determinação de resíduo de pesticidas organofosforados em águas naturais, de abastecimento e de efluentes, por cromatografia gasosa, empregando-se detector nítrogênio-fósforo (N-P).

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 1 µg/L.

2 NORMA COMPLEMENTAR

Na aplicação desta norma é necessário consultar:

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

3 DEFINIÇÃO

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 como parathion.

4 APARELHAGEM

4.1 Banho-maria.

4.2 Coluna cromatográfica, com diâmetro de 20 mm e comprimento de 400 mm, com disco de vidro sinterizado de porosidade média e torneira de teflon (ver Figura 1).

4.3 Cromatógrafo a gás, com as seguintes características:

- a) coluna de vidro borossilicato, com 180 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno, empacotada com material apropriado;
- b) detector nitrogênio-fosfóro (NPD);
- c) linha de gás de arraste, provida de peneira molecular seccante e filtro de absorção de oxigênio;
- d) registrador, compatível com o detector e com o sistema amplificador;
- e) forno de coluna, de temperatura regulável, com tolerância de $\pm 0,5$ C.

4.4 Estufa

4.5 Rota-vapor (ver Figura 2).

4.6 Frascos de coleta, de 1 000 mL, de vidro âmbar, com tampa rosqueada de teflon. Como alternativa, pode-se utilizar papel de alumínio entre a boca do frasco e a tampa, quando esta não for de teflon, ou frasco de vidro de tampa esmerilhada.

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

4.8 Funis de separação, de 2 000 mL, de vidro borossilicato, com tampa e torneira de teflon.

4.9 Micro seringas, de 5 ou 10 μ L.

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

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípios gerais

5.1.1 Na cromatografia gás-líquido, os componentes a determinar são volatilizados e levados por um gás de arraste (fase móvel) através de uma coluna separadora aquecida (fase estacionária). A fase estacionária é constituída de um sólido inerte de alta porosidade, impregnado de um líquido orgânico não volátil. A velocidade com que cada componente passa através da coluna depende do coeficiente de partição do componente entre a fase estacionária e a fase móvel. O tempo de retenção na coluna é característico para cada componente,

nas condições de operação; eles emergem no fim da coluna e passam por um detector que indica a presença e mede a quantidade de cada componente através da interpretação da resposta elétrica que se registra na forma de cromatograma. No caso de pesticidas organofosforados, o detector apropriado é o nitrogênio-fósforo (NPD), porque é específico para medir compostos com esses elementos.

5.1.2 Detector Nitrogênio-Fósforo (N-P)

O detector nitrogênio fósforo (NPD), detecta N e P em compostos orgânicos. O princípio de funcionamento deste detector consiste no aquecimento elétrico de uma pérola de rúbdio ($700-900^{\circ}\text{C}$). Quando os compostos são eluídos da coluna, nitrogenados ou fosforados, se decompõem na superfície da pérola formando seus respectivos íons. Os íons são coletados e a corrente é medida através de um eletrômetro.

5.1.3 A determinação qualitativa se baseia na comparação do tempo de retenção do padrão, nas mesmas condições de operação; a determinação quantitativa se baseia na comparação da área registrada no cromatograma para um componente com a área registrada para um padrão de concentração conhecida, nas mesmas condições de operação. Nem sempre é possível ter certeza de que o pico em questão é devido a um determinado pesticida e não outra substância com o mesmo tempo de retenção; torna-se necessário efetuar uma confirmação através da técnica da comparação de tempos de retenção relativos em no mínimo duas colunas de polaridades diferentes. Seria altamente desejável, sempre que possível, a utilização de técnicas de confirmação mais definitivas, como a espectrometria de massa.

5.2 Princípio do método

5.2.1 Este método é adequado para a determinação de: Carbophenothion (trithion), DDVP, Diazinon, Di-syston, Ethion Fenitrothion (Sumithion) Malathion, Metil-parathion, Etil-parathion, Phorate, Ronnel, guthion. Sob circunstâncias favoráveis podem também ser determinados outros pesticidas organofosforados.

5.2.2 Neste procedimento, os pesticidas são extraídos com dicloro metano. O extrato é concentrado por evaporação e, se necessário, faz-se o "clean-up" por cromatografia de coluna de adsorção. Os pesticidas são identificados por cromatografia gasosa.

5.3 Interferentes

5.3.1 Todos os materiais de vidro devem ser livres de interferentes nas condições de análise.

5.3.2 As interferências de efluentes industriais são altas e variadas e frequentemente dão grandes problemas na determinação acurada e precisa dos pesticidas. Não é possível descrever todos os procedimentos que eliminem todas as interferências que podem ser encontradas nos efluentes industriais.

5.3.3 Compostos como organoclorados, PCB's e ésteres ftálicos interferem na análise de organofosforados quando se utiliza detector de captura de eletrons. Estes podem ser superados pelo uso de detectores específicos para fósforo. Quando este detector não é disponível estas interferências podem ser minimizadas por processos de "clean-up".

5.3.4 O enxofre elementar interfere na determinação de pesticida organoclorado e organofosforado tanto quando se usa detector específico para fósforo como quando se usa o detector de captura de eletrons.

5.4 Reagentes e materiais

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

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

5.4.3 Cloreto de metileno, 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 rota vapor, 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.

Nota: O éter etílico pode formar peróxidos. Testá-lo, colocando 10 mL de éter e 1 mL de solução de iodeto de potássio a 10%; cor amarela em qualquer das fases indica a presença de peróxidos. Remover os peróxidos, adicionando 40 g de sulfato ferroso (na forma de solução a 30% em água) a cada litro de éter. Ao éter isento de peróxidos adicionar 2% de álcool, grau pesticida.

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, concentrar em rotavapor 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 n-hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, grau pesticida. (ver Nota 5.4.3).

5.4.9 Nitrogênio ultra puro, isento de oxigênio e de umidade.

5.4.10 Soluções-padrão-estoque de pesticidas fosforados. Dissolver 10 mg de cada pesticida em acetato de etila e diluir a 100 mL em balão volumétrico (1,00 mL contém 0,1 mg).

5.4.11 Soluções intermediárias de pesticidas. Diluir 1,00 mL da solução estoque a 10 mL com acetato de etila (1,00 mL contém 10 μg).

5.4.12 Soluções de trabalho de pesticidas. Preparar a concentração final de padrões em n-hexano ou acetato de etila de acordo com a sensibilidade e intervalo de trabalho ideal do detector.

5.4.13 Florisil 60/100 Mesh. Calcinar o florisil a 675°C , durante 12 horas e guarda-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.

5.4.14 Suporte sólido gás-chrom Q, 100/120 mesh, chromossor B W-HP, 100/120 mesh, e outros.

5.4.15 Lã de vidro, silanizada.

5.4.16 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. Verificar a presença de interferentes, conforme descrito no item 5.4.6.

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 e preservação da amostra

Consultar Norma CETESB L5.144 (item 4.6).

5.7 Procedimento

5.7.1 Preparação do cromatógrafo

Consultar Norma CETESB L5.144 (item 4.7.1).

Nota: Preparar a mistura de padrões de pesticidas organofosforados na concentração de 200 ng/ μL de cada componente. Depois de condicionados com os pesticidas, ligar a coluna ao detector e deixar estabilizar no mínimo por uma hora, preferivelmente

por uma noite. A coluna então estará pronta para o uso.

5.7.2 Técnica de injeção

Consultar Norma CETESB L5.144 (item 4.7.2).

5.7.3 Extração das amostras

5.7.3.1 Agitar a amostra e medir com precisão todo o conteúdo da amostra numa proveta graduada de 1 litro.

5.7.3.2 Ajustar o pH da amostra para 6,5 - 7,5, se necessário com solução de H_2SO_4 50% ou NaOH 40%.

5.7.3.3 Colocar a amostra dentro de um funil de separação de 2 litros. Lavar o frasco da amostra e a proveta com 60 mL de diclorometano, colocar este solvente dentro do funil de separação e agitar vigorosamente por 2 minutos.

5.7.3.4 Deixar que as fases se separem, esperando pelo menos 10 minutos.

5.7.3.5 Drenar cuidadosamente a fase orgânica do funil de separação para uma coluna de 2 cm de diâmetro externo contendo 8 a 10 cm de Na_2SO_4 anidro e coletar em um balão de fundo redondo ou erlenmeyer, com boca de junta esmerilhado para ser acoplado ao rotavapor.

5.7.3.6 Adicionar à fase aquosa do funil de separação, 60 mL do solvente, diclorometano, para repetir a extração de amostra de acordo com o procedimento 5.7.3.3 a 5.7.3.5, coletando a fase orgânica no mesmo balão.

5.7.3.7 Fazer uma terceira extração com 60 mL de solvente, empregando procedimento idêntico aos itens 5.7.3.3 a 5.7.3.5, coletando a fase orgânica no mesmo balão.

5.7.3.8 Lavar o Na_2SO_4 anidro com diversas porções de solvente, coletando-os no mesmo balão do item 5.7.3.5.

5.7.3.9 Conectar o balão ao rotavapor e reduzir o volume do solvente até cerca de 7 mL. Esfriar, retirar o balão do rotavapor, transferindo cuidadosamente o seu conteúdo para uma ampola de 10 mL. Lavar o balão com pequenas porções de solvente, transferindo também para a ampola. Concentrar a 1 mL com fluxo de nitrogênio e analisar no cromatógrafo a gás, se necessário fazer "clean-up".

5.7.4 "Clean-up" com florissil

5.7.4.1 Ajustar o volume do extrato da amostra para 10 mL.

5.7.4.2 Colocar uma certa quantidade de florisil ativado numa coluna cromatográfica. A massa é determinada pelo valor de ácido láurico (ver Anexo B).

5.7.4.3 Após o empacotamento da coluna, colocar aproximadamente 1,3 cm de sulfato de sódio anidro granular.

5.7.4.4 Pré eluir a coluna, após esfriar, com 50 a 60 mL de éter de petróleo. Um pouco antes de ser atingida a camada de sulfato, transferir quantitativamente o extrato da amostra na coluna. Descartar o eluído de éter de petróleo.

5.7.4.5 Fazer a primeira eluição com 200 mL de 6% de éter etílico em éter de petróleo, a segunda eluição com 200 mL de 15% de éter etílico em éter de petróleo, a terceira eluição com 200 mL de 50% de éter etílico em éter de petróleo e a quarta eluição com 200 mL de 100% de éter etílico.

5.7.4.6 Ajustar a velocidade de eluição para cerca de 5 mL/min e coletar separadamente os eluídos em balão de fundo redondo ou erlenmeyer, com boca de junta esmerilhada para ser acoplado ao rotavapor.

5.7.4.7 Concentrar os eluídos em rotavapor, depois, transferir cuidadosamente para uma ampola de 10 mL, lavar o balão com pequenas porções de solvente e transferir para ampola, concentrar a 1 mL em fluxo de nitrogênio e analisar por cromatografia gasosa.

5.7.5 Composição do eluato

Utilizando-se uma quantidade equivalente de qualquer lote de florisil com seu valor de ácido láurico determinado (ver Anexo B), os pesticidas serão separados como indicam abaixo:

- a) Eluído com 6% de éter etílico em éter de petróleo:
Di-syston
- b) Eluído com 15% de éter etílico em éter de petróleo:
Carbophenotion (trithion)
Ethion
Fenitrothion (sumithion)
Metil-Parathion
Etil-Parathion
Phorate
Ronnel
- c) Eluído com 50% de éter etílico em éter de petróleo:
Diazinon
Malathion
Guthion (20%)

d) Eluído com 100% de éter etílico:

Guthion (80%)

Notas: 1) Os tempos de retenção de vários pesticidas em relação ao parathion são apresentados na tabela 1.

2) Cromatogramas de misturas de pesticidas em diversos tipos de coluna são apresentados nas figuras 3, 4, 5 e 6.

5.7.6 Determinação da eficiência de extração

5.7.6.1 Adicionar quantidades conhecidas de pesticidas em solução de acetato de etila a um litro de água e seguir o mesmo procedimento empregado nas amostras.

5.7.6.2 Chamar de "a" a altura do pico padrão e de "b" a altura do pico do padrão adicionado a água. A eficiência de extração é medida pela expressão b/a .

5.7.6.3 Determinar periodicamente a eficiência de extração e fazer o controle do branco para testar o procedimento.

5.7.6.4 Os dados referentes à recuperação e eluição em coluna de florissil de alguns compostos orgânicos fosforados são apresentados na tabela 2.

6 RESULTADOS

6.1 Fator de diluição

Se o extrato orgânico for:

- concentrado para 1 mL o fator de diluição D é igual a 1;
- concentrado para valores menores que 1 mL, o fator de diluição D, será uma fração decimal;
- 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 as concentrações de pesticidas por comparação direta com o padrão quando o volume de injeção e a resposta estiverem dentro de 10% daquela da amostra de interesse.

6.2.2 Calcular a concentração do pesticida pela fórmula:

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

onde:

- A = massa do padrão de pesticida
 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 padrão, em mm, ou área, em mm²
 F = volume do extrato injetado, em µL
 G = volume da amostra extraída, em mL

6.2.3 Expressar os resultados em micrograma por litro sem correção de eficiência.

6.2.4 A área do pico é dada por:

$$A = h \times d$$

onde:

- A = área do pico, em mm²
 h = altura do pico, em mm
 d = largura do pico (medida na metade da altura), em mm

6.3 Limite de detecção

O limite de detecção de uma substância é afetado por vários fatores, tais como, sensibilidade do detector, a natureza do composto analisado e nível de sinal/ruído do detector.

O DDPV (vapona) pode ser determinado a um nível de 0,001 µg/L em uma amostra de água relativamente não poluída, enquanto para o Ronnel o limite de detecção é maior, 0,08 µg/L.

A relação abaixo apresenta o limite de detecção de alguns pesticidas organofosforados:

<u>ORGANOFOSFORADOS</u>	<u>LIMITE DE DETECÇÃO (µg/L)</u>
DDVP (vapona)	0,001
Phorate	0,005
Diazinon	0,01
Fenitrothion (Sumithion)	0,01
Parathion	0,01
Metil-Parathion	0,015
Ethion	0,02
Malathion	0,02
Ronnel	0,08

REVOGADA

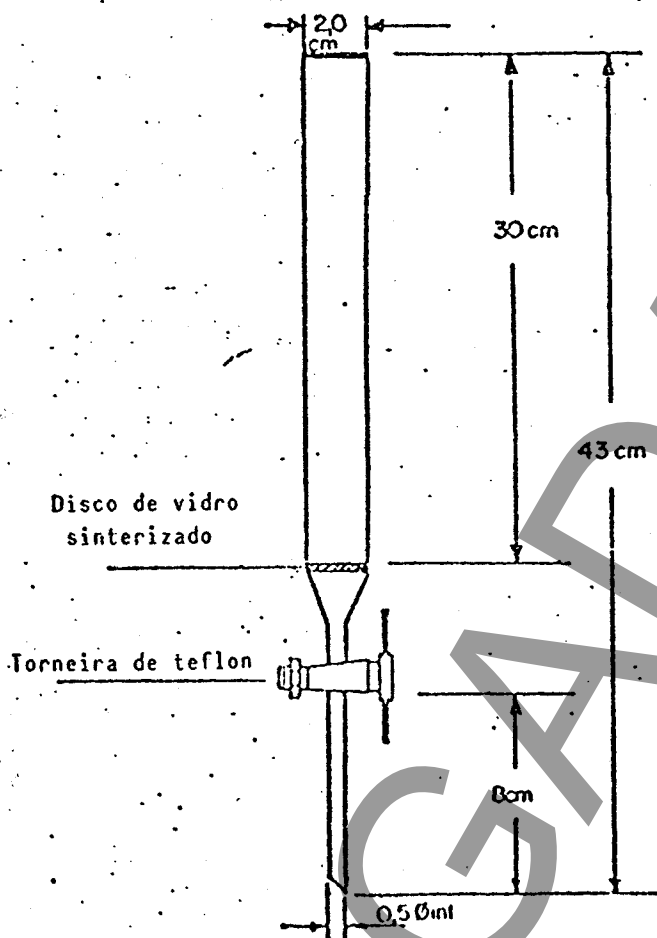


FIGURA 1 - Coluna cromatográfica

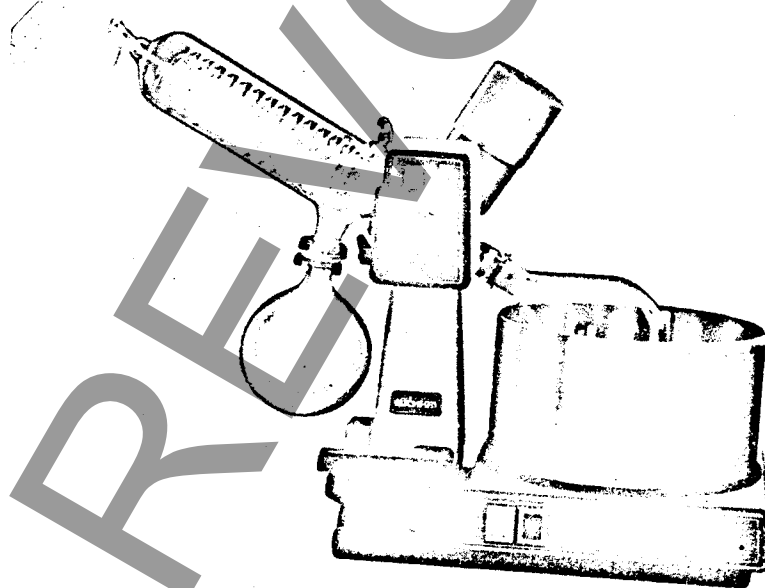
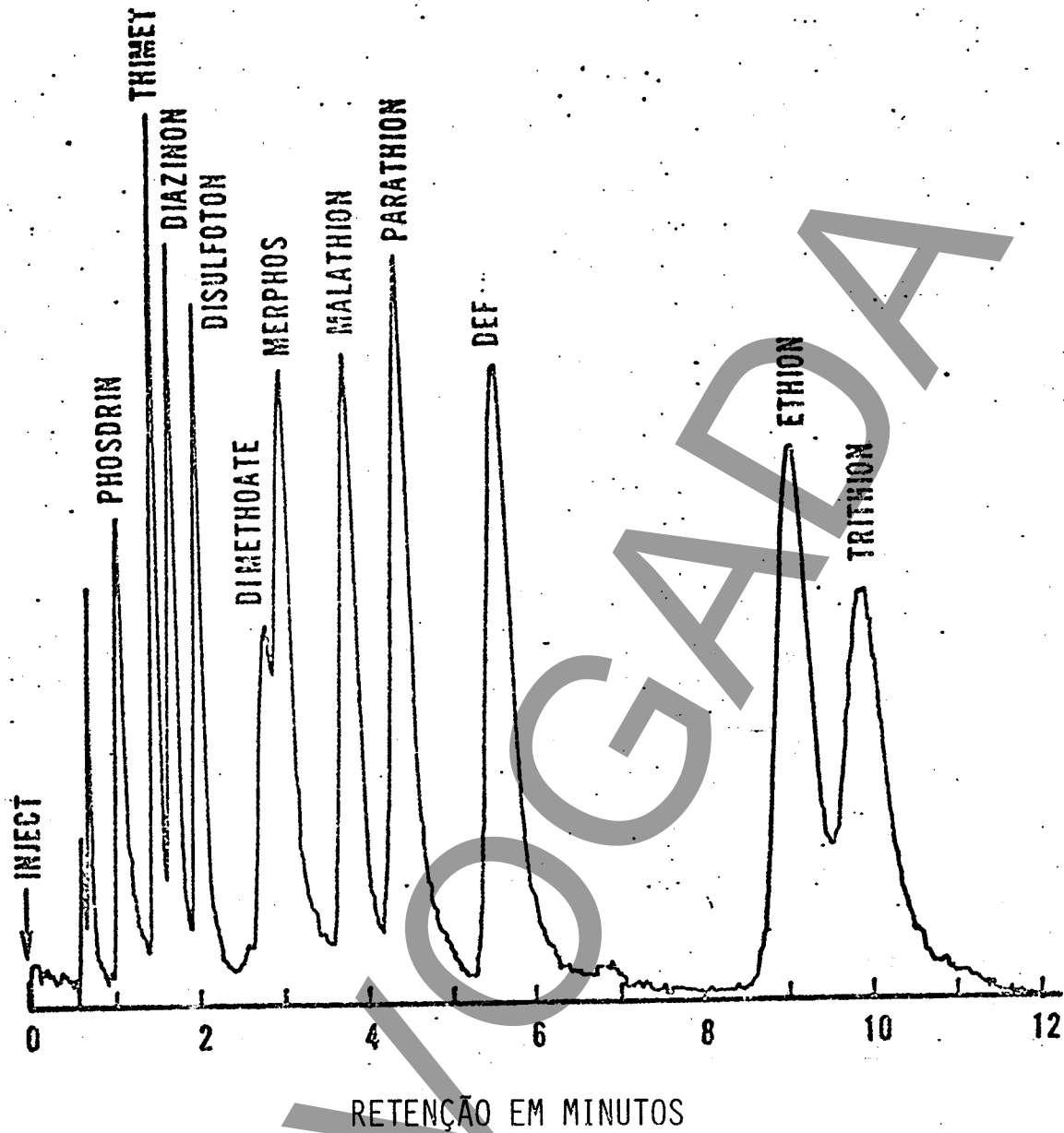
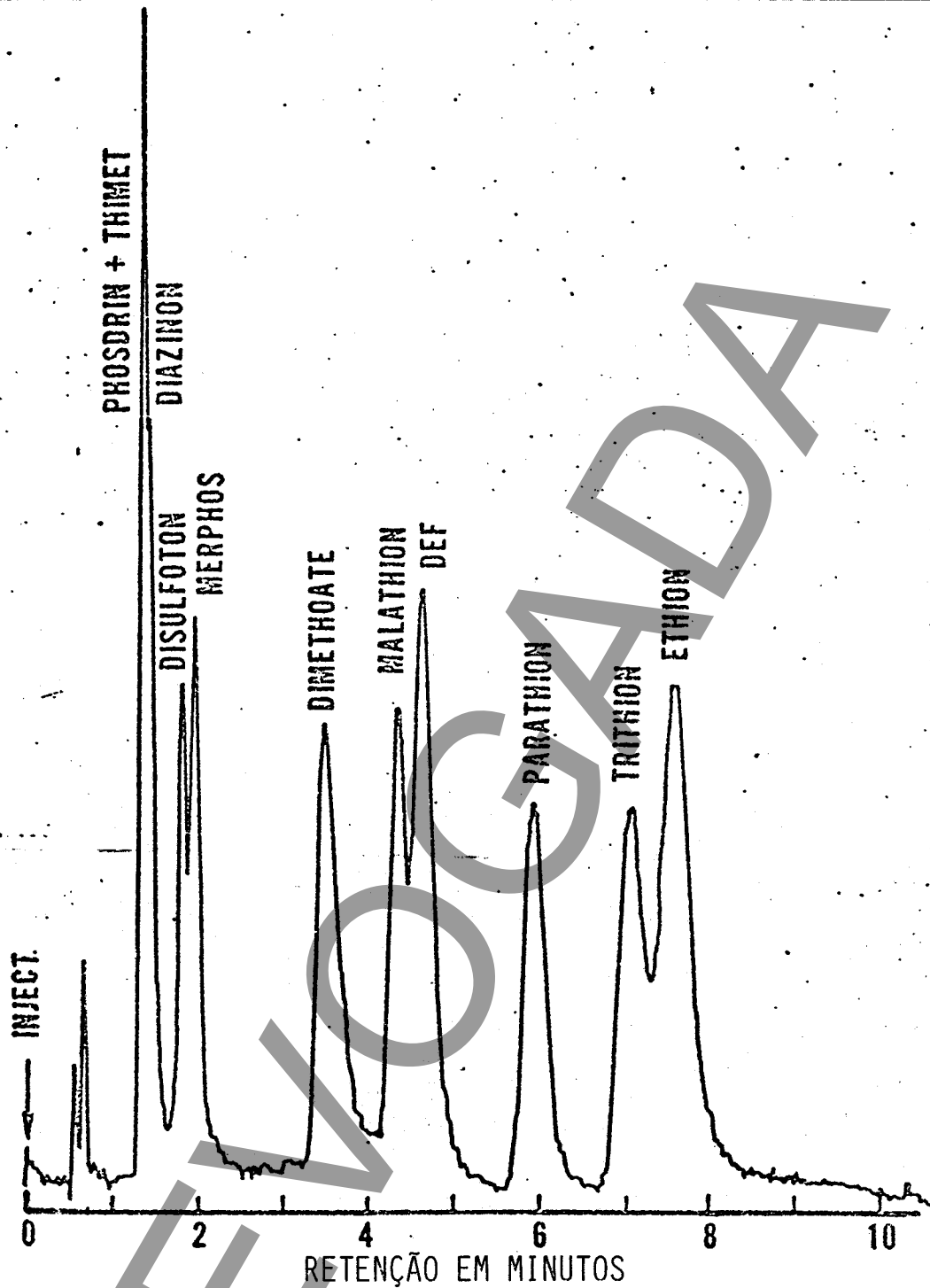


FIGURA 2 - Rotavapor



Coluna empacotada com 1,5% OV-17 + 1,9% QF-1
Gás de arraste: nitrogênio a 70 mL/min
Temperatura da coluna: 215°C
Detector: fotométrico de chama (fósforo)

FIGURA 3 - Cromatograma de mistura de pesticidas (exemplo A)



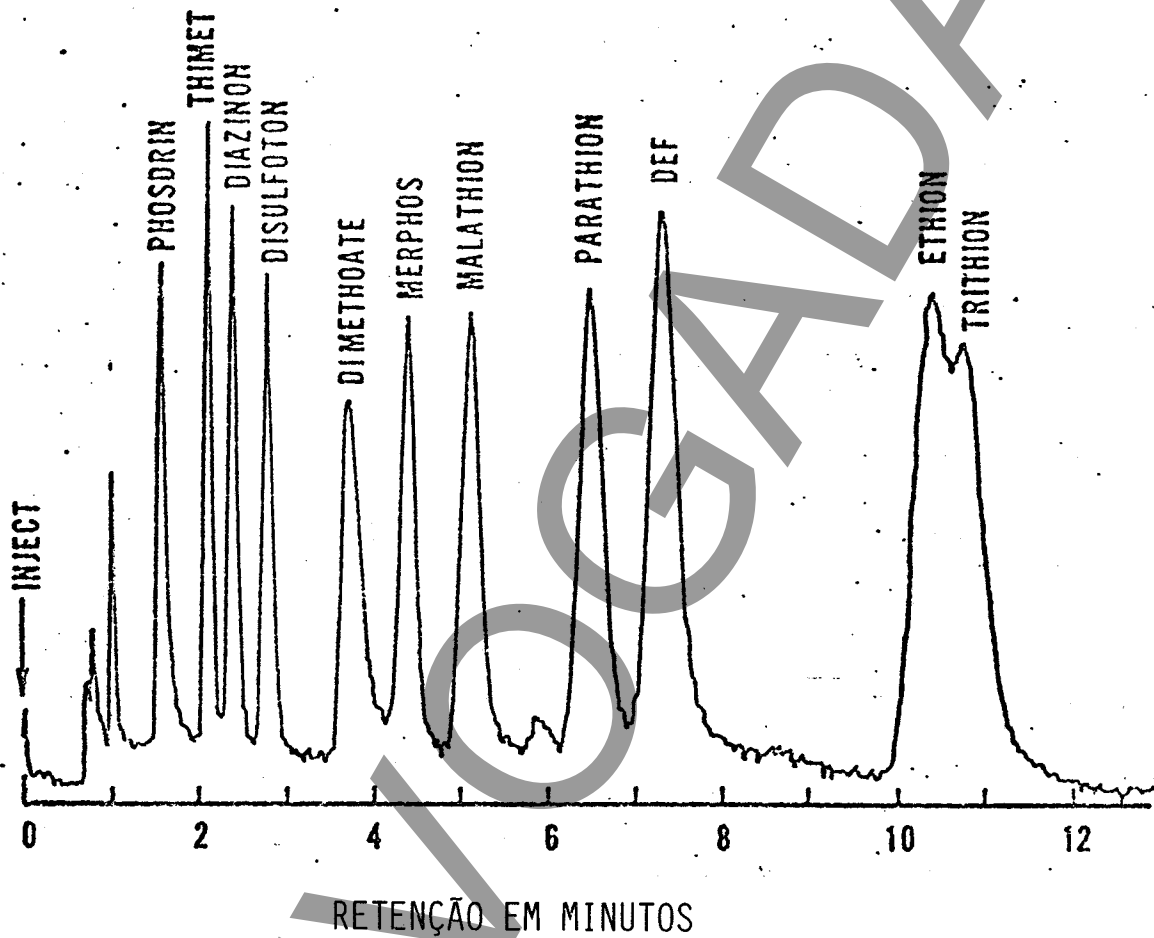
Coluna empacotada com 5% OV-210

Gás de arraste: nitrogênio a 60 mL/min

Temperatura da coluna: 200°C

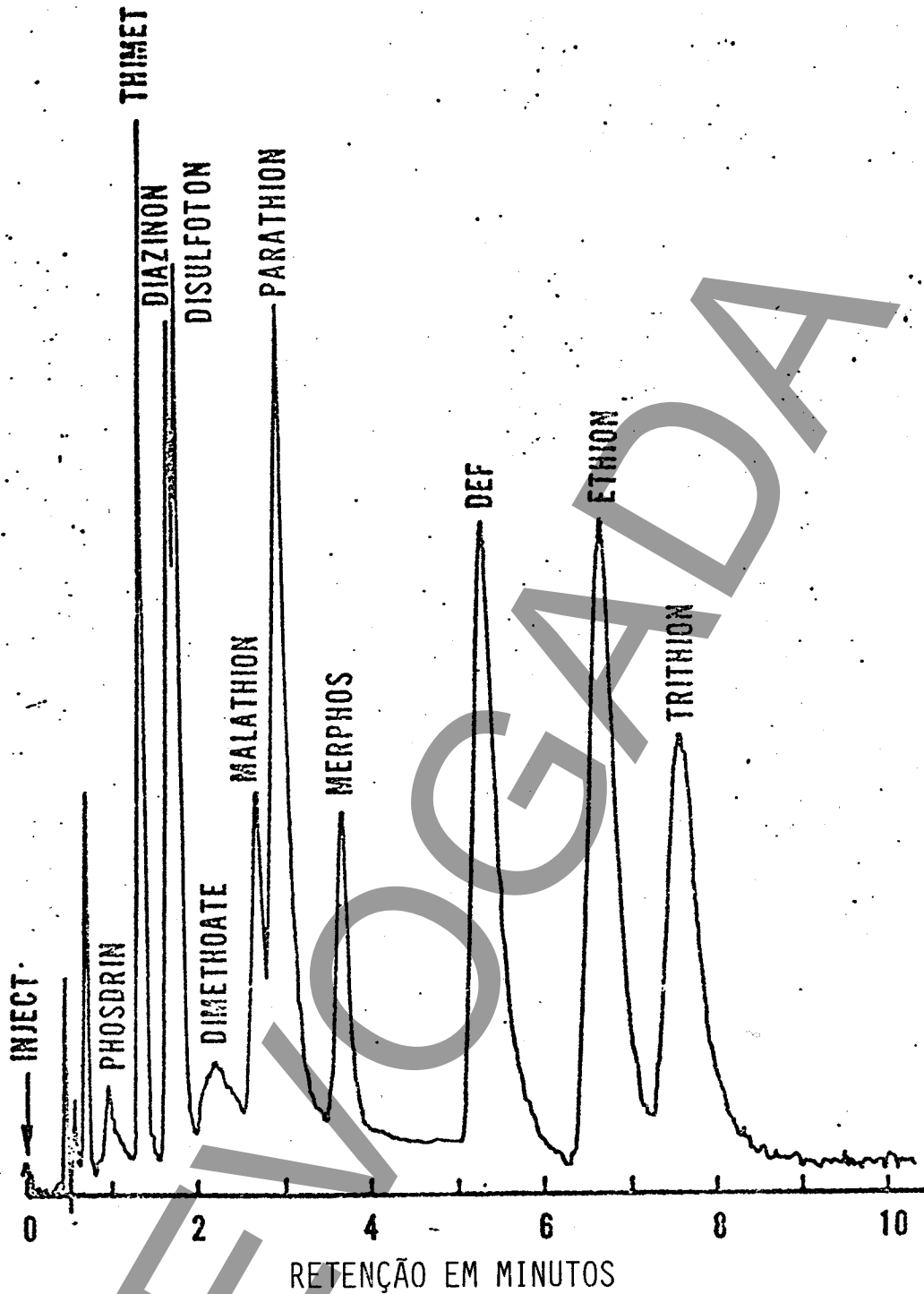
Detector: fotométrico de chama (fósforo)

FIGURA 4 - Cromatograma de mistura de pesticidas (exemplo B)



Coluna empacotada com 6% QF-1 + 4% SE-30
Gás de arraste: nitrogênio a 70 mL/min
Temperatura da coluna: 215°C
Detector: fotométrico de chama (fósforo)

FIGURA 5 - Cromatograma de mistura de pesticidas (exemplo C)



Coluna empacotada com 3% OV-1

Gás de arraste: nitrogênio a 60 mL/min

Temperatura da coluna: 200°C

Detector: fotométrico de chama (fósforo)

FIGURA 6 - Cromatograma de mistura de pesticidas (exemplo D)

REVOGADA

TABELA 1 - Retenção relativa a Parathion de vários pesticidas orga
nofosforados

Fase líquida*	1,5% OV-17 + 1,95% QF-1	6% QF-1 + 4% SE-30	5% OV-210	7% OV-1
Temperatura da coluna (°C)	215	215	200	200
Fluxo do gás ni trogênio (mL/min)	70	70	60	60
Pesticida	RR	RR	RR	RR
Naled	com solvente	0,11 0,15	com solvente	com solvente
DDVP	0,16	0,16	0,13	0,29
Phosdrin	0,26	0,24	0,23	0,36
Demeton	0,46	0,26 0,43	0,20 0,38	0,74
Thimet	0,35	0,35	0,23	0,47
Diazinon	0,40	0,38	0,25	0,59
Disulfoton	0,46	0,45	0,31	0,62
Dimethoate	0,65	0,57	0,58	0,72
Ronnel	0,65	0,60	0,43	0,83
Merphos	0,69	0,67	0,34	1,23
Malathion	0,86	0,78	0,73	0,92
Methyl Paration	0,82	0,80	0,81	0,79
Parathion	1,00	1,00	1,00	1,00
Phosphamidon	0,98	1,06	1,30	0,87
DEF	1,25	1,12	0,78	1,78
Ethion	2,04	1,58	2,27	2,26
Trithion	2,21	1,66	1,18	2,57
EPN	4,23	3,32	3,37	3,84
Guthion	6,65	4,15	4,44	4,68
Parathion (min absoluto)	4,5	6,6	5,7	3,1

* Todas as colunas de vidro, 180 cm x 4 mm DI, suporte sólido Gas Chrom Q 100/120 mesh

TABELA 2 - Recuperação e eluição em coluna de florisil de alguns com
postos organofosforados

Compostos	Recuperação	Eluição na coluna de Florisil
Azinphos-Methyl (Guthion)	ND	NR, 6, 15%
Carbophenothion (Trithion)	P(60)	6% V
Chlorpyrifos (Dursban)	C(74 - 83)	6%
Crufomate (Ruelene)	ND	ND
DEF	P(60)	C, 15 + 50%
Demeton (Syston)	ND	ND
Diazinon	C	15%
Dichlofenthion (Nemacide)	P(>70)	C, 6%
Dicrotophos (Bidrin)	ND	ND
Dimethoate	ND	ND
Dioxathion (Delnav)	ND	ND
Disulfoton (Di-Syston)	ND	P(25 - 40), 6%
EPN	C	15%
Ethion	C	6%
Ethoprop (Mocap)	P(45)	50%
Fenitrothion (Sumithion)	C	15%
Fonopos (Dyfonate)	C	6%
Leptophos (Phosvel)	C	C, 6%
Malathion	C	15, 50% V
Mevinphos (Phosdrin)	ND	ND
Monocrotophos (Azodrin)	ND	ND
Naled	ND	ND
Parathion	C	15%
Parathion-Methyl (Methyl Parathion)	C	15%
Phenkaton	ND	6%
Phorate (Thimet)	P(80)	6%
Phosalone	C	C, 50%
Phosmet (imidan)	ND	ND
Phosphamidon	ND	ND
Ronnel (Fenchlorphos)	C	6%

Legenda:

C = recuperação completa (>80%)

P = recuperação parcial (<80%) (os valores esperados são indicados entre parênteses)

V = recuperação variável

NR = não recuperado

ND = não tem dados

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 BASTADA 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.
-