

Determinación de residuos de insecticidas organofosforados por cromatografía de gases y columna capilar

A. BARBA, M.A. CÁMARA, S. NAVARRO y J.A. ESCRIBANO

Se describe un método de determinación de multiresiduos de insecticidas organofosforados mediante la utilización de un cromatógrafo de gases equipado con sistema de inyección automático, capaz con o sin división de flujo (split/splitless), columna capilar y detector específico de nitrógeno-fósforo (NPD). La columna utilizada fue del tipo sílica fundida impregnada con la fase metilfenil silicona SE-54 al 5% de polaridad media-baja.

A. BARBA, M.A. CÁMARA, S. NAVARRO GARCÍA y J.A. ESCRIBANO. Departamento de Química Agrícola. Universidad de Murcia. 30001 Murcia. Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal. Dirección Territorial del M.A.P.A. La Alberca (Murcia).

INTRODUCCION

La aplicación de productos fitosanitarios en los últimos años se ha visto incrementada de forma notable, debido tanto a la necesidad de aumentar la cantidad y calidad de las cosechas agrícolas, como a la aparición de un gran número de nuevos plaguicidas más específicos y adecuados para combatir las numerosas plagas de los cultivos.

En este sentido se hace cada vez más difícil el control de residuos de estos plaguicidas en los productos agrícolas destinados al consumo, ya que la proliferación de sustancias químicas biológicamente activas complica enormemente su correcta y fiable identificación y cuantificación, sobre todo cuando se encuentran en cantidades mínimas (niveles de décimas de ppm).

Desde hace años, el método más eficaz para analizar los residuos de estos productos ha sido la cromatografía de gases con columnas empaquetadas con fases líquidas de distintos tipos y polaridades, que permiten la separación de un limitado número de plaguicidas.

Sin embargo, en la mayor parte de los casos esto no es suficiente y se debe recurrir a la utilización de otras columnas para confirmar la identidad de los compuestos, con lo que el análisis resulta demasiado largo y complicado.

En la actualidad y gracias a los nuevos tipos de columnas capilares existentes, sílica fundida de diferente polaridad, se han podido conseguir excelentes resoluciones de mezcla complejas con tiempos de retención altamente reproducibles. Así, la determinación de plaguicidas con columnas capilares se ha venido desarrollando desde hace tiempo (STAN, 1977), demostrándose en todos los casos sus ventajas en el análisis múltiple de residuos, sobre todo en la realización de controles rápidos y rutinarios de numerosas muestras (ANDERSSON, 1984).

En este trabajo, se describe un método para determinar simultáneamente 21 insecticidas organofosforados, utilizando un cromatógrafo de gases equipado con columna capilar de sílica fundida, detector termoiónico (NPD), sistema de inyección automático y procesador de datos acoplado al sistema.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentación

Se ha empleado un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Sigma 2000, acondicionado para trabajo con columnas capilares, equipado con sistema de inyección capaz de funcionar con o sin división de flujo a la entrada de la columna (split/splitless) (Fig. 1), y detector termoiónico alcalino de perla de rubidio específico de nitrógeno-fósforo. El sistema lleva incorporado un inyector automático Perkin Elmer AS-2000, con capacidad para 100 viales.

Se ha utilizado una columna capilar WCOT de silica fundida con 5% de metilfenil silicona (SE-54) de 50 m. de longitud, 0,25 mm. de diámetro interno y 0,25 μ de película.

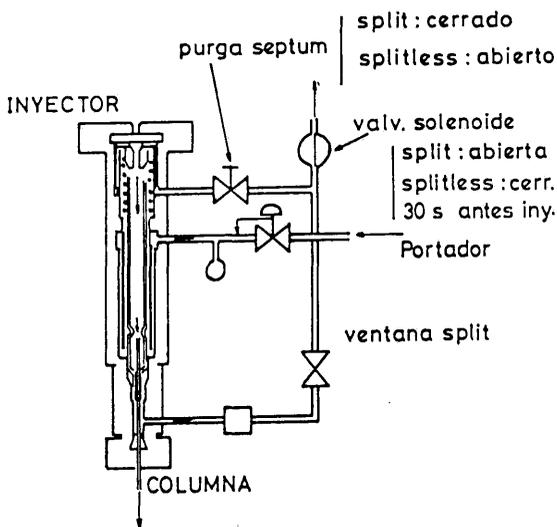


Fig. 1.—Esquema del sistema de inyección acoplado al cromatógrafo de gases utilizado en este trabajo.

Condiciones de trabajo

Como gas portador se ha usado nitrógeno a un flujo de 0,8 ml/min; las temperaturas de trabajo del bloque de inyección y de detección fueron de 250 y 300° C, respectivamente. El volumen de muestra inyectada fue de 1 μ l y la

inyección se realizó automáticamente sin división de flujo (splitless) (GROB, 1977), con la válvula de división de flujo cerrada durante 30 segundos y la columna a 90° C. Un minuto después de la inyección se realizó la siguiente programación de temperatura; 30° C/min. hasta 220° C, manteniéndose 2 minutos a esta temperatura; posteriormente se llega a 240° Ca 1° C/min.; por último a 20° C/min. se alcanza 280° C y se mantiene 10,7 minutos a esta temperatura. Finalizado el programa, se vuelve a la temperatura inicial (90° C).

Productos utilizados

Los insecticidas organofosforados utilizados en este trabajo han sido: metamidofos, acefato, ometoato, monocrotofos, tiometón, dimeato, diazinón, metilparatión, metilpirimifos, fenitrotión, malatión, clorpirifos, clorfenvinfos, quinalfos, metidatión, profenofos, etión, triazofos, y carbofenotión. Como patrón interno se ha empleado el insecticida carbámico pirimicarb.

Todos ellos, patrones analíticos de pureza conocida.

Tratamiento de datos

Los datos obtenidos han sido procesados por un integrador automático Perkin Elmer sigma 15 acoplado en serie al cromatógrafo, lo que permite identificar y cuantificar con una excelente reproductividad todos los insecticidas estudiados.

RESULTADOS Y DISCUSION

El método analítico propuesto, que utiliza el sistema de inyección con o sin división de flujo de la muestra a la entrada de la columna capilar, permite realizar la separación de todos los insecticidas organofosforados objeto de estudio de una forma satisfactoria, llegan-

do a poder efectuar concentraciones menores de 10 ppb (tabla 1).

En la figura 2, se muestra gráficamente un cromatograma de los 21 insecticidas, comprobándose la buena resolución obtenida cuando se aplica la programación de temperatura anteriormente citada. En la tabla 1, se detallan los tiempos de retención absolutos y relativos a pirimicarb para cada uno de los insecticidas.

Es de señalar, en el caso de mecarban y del isómero Z de clorfenvinfos que aunque visualmente en el registro gráfico de la señal del detector no se aprecie separación entre ambos, al utilizar el sistema automatizado de tratamiento de datos y mediante el uso de los pará-

metros apropiados se consigue su correcta identificación y cuantificación.

Los resultados obtenidos, demuestran que las columnas capilares comparadas con las convencionales presentan mejor eficacia y mayor parte de resolución en el análisis de este tipo de compuestos. Se puede constatar en la bibliografía existente, que con estas últimas columnas se consiguen separar como máximo 12-17 productos y ello, mediante la utilización de muy sofisticadas programaciones de temperatura (AMBRUS, 1981). Por otra parte, el uso de columnas empaquetadas con fases líquidas precisa, en este tipo de multideterminaciones, la inyección repetida de la misma muestra en

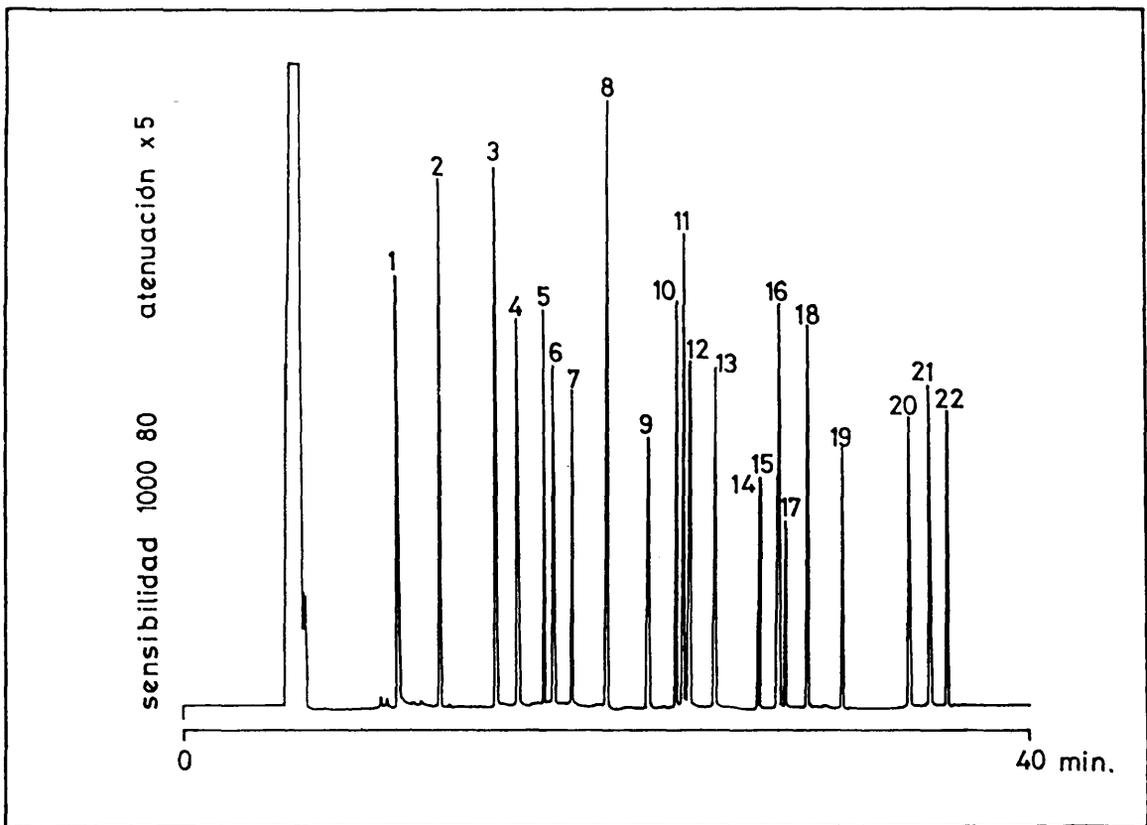


Fig. 2.—Cromatograma patrón de los 21 insecticidas estudiados. (1=metamidofos; 2=acefato; 3=ometoato; 4=monocrotofos; 5=tiometon; 6=dimetoato; 7=diazinon; 8=pirimicarb (patrón interno); 9=metil paration; 10=metil pirimifos; 11=fenitrotion; 12=malation; 13=clorpirifos; 14=clorfenvinfos-E; 15=clorfenvinfos-Z; 16=mecarban; 17=guirnalfos; 18=metidation; 19=profenofos; 20=etion; 21=triazofos; 22=carbofenotion).

Tabla I.—Valores de los tiempos de retención absolutos y relativos y cantidades inyectadas de cada uno de los 21 insecticidas estudiados

Insecticida	Tr	Trr	Cantidad inyectada (ng)
Metamidofos	10,57	0,500	1,3876
Acefato	12,70	0,601	3,2387
Ometoato	15,44	0,731	3,4859
Monocrotofos	16,57	0,784	3,5470
Tiometon	17,98	0,851	1,3182
Dimetoato	18,40	0,871	1,2212
Diazinon	19,36	0,917	0,7221
Pirimicarb (P.I.)	21,11	1,000	20,1806
Metil paration	23,16	1,097	1,8660
Metil pirimifos	24,31	1,151	2,2458
Fenitroton	24,58	1,164	2,9324
Malation	24,93	1,180	2,2458
Clorpirifos	26,50	1,255	1,6001
Clorfenvinfos-E	28,76	1,362	1,2626
Clorfenvinfos-Z	29,72	1,407	2,0000
Mecarban	29,78	1,411	1,4700
Quinalfos	30,09	1,425	2,0305
Metidation	31,14	1,475	2,4213
Profenofos	32,86	1,556	1,9364
Etion	36,13	1,711	1,1551
Triazofos	37,11	1,757	2,6641
Carbofenotion	38,00	1,800	1,4103

ABSTRACT

BARBA, A., CAMARA, M.A., NAVARRO, S. ESCRIBANO, J.A., 1987: Determinación de residuos de insecticidas organofosforados por cromatografía de gases y columna capilar. *Bol. San. Veg. Plagas*, 13 (2): 125-128.

A procedure using a capillary column gas chromatography with specific detector (NPD) and split/splitless automatized injection is described for determining organophosphorus insecticides residues. The stationary phase is 5% methylphenyl silicone SE-54 of low-intermediate polarity.

The calibration method is carried out with standard sample, internal standard and automatized data base.

distintas fases, con el consiguiente retraso en la consecución de resultados fiables; la columna capilar, por lo anteriormente expuesto, reduce el tiempo total de análisis al no necesitar más que una sola inyección por muestra.

Por consiguiente, consideramos que para análisis rutinarios de residuos de insecticidas organofosforados, el método anteriormente descrito es adecuado, ya que garantiza de una forma altamente satisfactoria no sólo la detección de estos productos, sino también la reproductibilidad de los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFIA

- AMBRUS, A.; LANTOS, J.; VISI, E.; CSALTOS, I.; SARVARI, L. 1981. *J. Aoac*, 64, 733.
 ANDERSON, A. 1984. *Analytical Official Methods*. FNA, Uppsala. Suecia.
 GROB, K.; GROB, G. 1972: *Chromatographia*, 5, 1.
 STAN, H-J. 1977: *Chromatographia*, 10, 233.