



NORMA TÉCNICA

L5.144

Jul/1988
23 PÁGINAS

Água - determinação de resíduo 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	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE RESÍDUO DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA Método de ensaio	L5.144 JUL/88
--------	---	----------------------

SUMÁRIO

	Página
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Definições.....	2
3 Aparelhagem.....	2
4 Execução do ensaio.....	3
5 Resultados.....	11
Anexo A.....	19
Anexo B.....	21
Anexo C.....	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 de 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 resíduo de pesticidas organoclorados em água natural, de abastecimento e de efluentes, 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 1 µg/L.

2 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 expresso como paration.

3 APARELHAGEM

3.1 Banho-maria.

3.2 Coluna cromatográfica, com diâmetro de 20 mm e comprimento de 400 mm, com disco de vidro sinterizado de porosidade média no fundo e torneira de teflon (ver Figura 2).

3.3 Cromatógrafo a gás, com as seguintes características:

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

3.4 Estufa.

3.5 Evaporador-concentrador Kuderna-Danish, de vidro borossilicato, com frasco evaporador de 500 mL, coluna Snyder de três bolas com estrangulador e ampola graduada de 5 ou 10 mL (ver Figura 1).

3.6 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.

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

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

3.9 Micro-seringas, de 5 ou 10 μ L.

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

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Princípios gerais

4.1.1 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 então 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 organoclorados, o detector mais apropriado é o de captura de elétrons, porque é específico para medir compostos que têm afinidade por elétrons livres.

4.1.2 No detector de captura de elétrons, uma fonte radioativa, o trítio ou o Ni⁶³, fornece energia para a ionização do gás de arraste, o que resulta numa corrente elétrica entre os eletrodos do detector. Quando um composto que tem afinidade por elétrons atinge a cela, são capturados elétrons, o que resulta num decréscimo dessa corrente. O decréscimo é função da concentração do composto. Para obter máxima sensibilidade o detector deve estar sempre rigorosamente limpo.

4.1.3 A determinação qualitativa se baseia na comparação do tempo de retenção de cada componente com o 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.

4.2 Princípio do método

A amostra é pré-extraída com solução de cloreto de metileno em n-hexano, e o extrato é concentrado em Kuderna-Danish e injetado no cromatógrafo. Se necessário, o extrato pode ser submetido a um fracionamento (clean-up) em coluna de florisil, eluindo-se com diversas soluções de éter etílico em n-hexano, de polaridades diversas.

4.3 Interferentes

4.3.1 Muitas substâncias que não são pesticidas clorados, tais como compostos oxigenados, compostos insaturados e alguns pesticidas fosforados, também respondem ao detector de captura de elétrons.

4.3.2 Óleos, gorduras e corantes podem interferir, sendo que esta interferência pode ser reduzida por processo de "clean up" ou por extração à parte.

4.3.3 Os plastificantes industriais e fluidos hidráulicos, tais como os compostos bifenil-policlorados, causam a presença de picos não resolvidos ou parcialmente resolvidos no cromatograma.

4.3.4 Os ésteres ftálicos amplamente usados como plastificantes respondem ao detector de captura de elétrons e são fontes de interferência. A água lixivia estes materiais dos plásticos, tais como frascos de polietileno e tubos de plástico. Os ftalatos podem ser separados de muitos pesticidas por fracionamento em coluna de florisil. Estes não respondem aos detectores específicos de halogênio, tais como o detector de condutividade eletrolítica e o coulométrico.

4.4 Reagentes e materiais

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

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

4.4.3 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 securo em Kuderna-Danish, terminar de evaporar em fluxo de nitrogênio, diluir com o solvente de trabalho e injetar no cromatógrafo, nas mesmas condições das amostras.

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

Nota: O éter etílico pode formar peróxidos. Testá-lo colocando

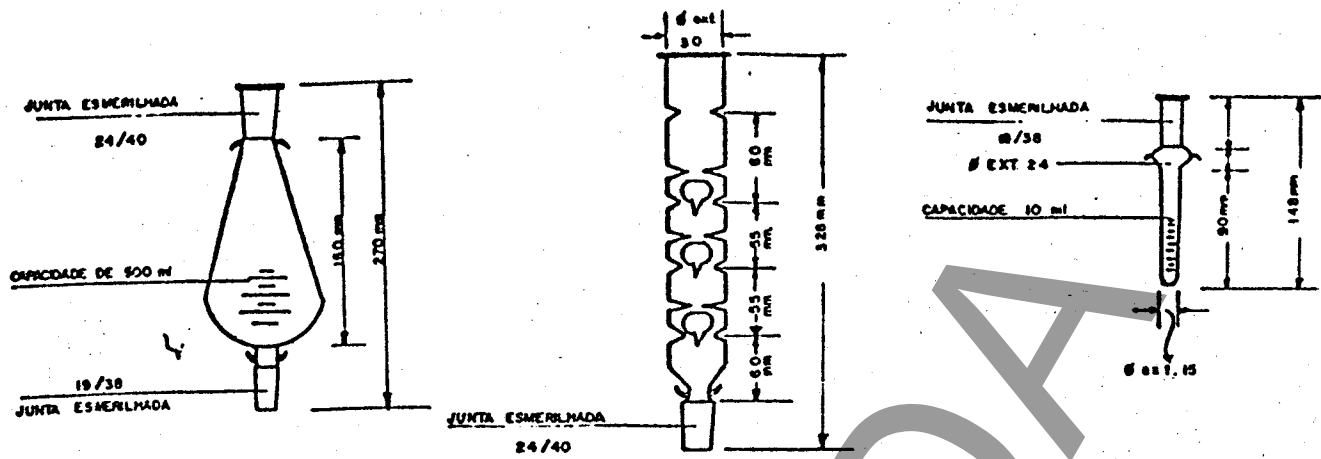


FIGURA 1 - Evaporador-concentrador Kuderna-Danish

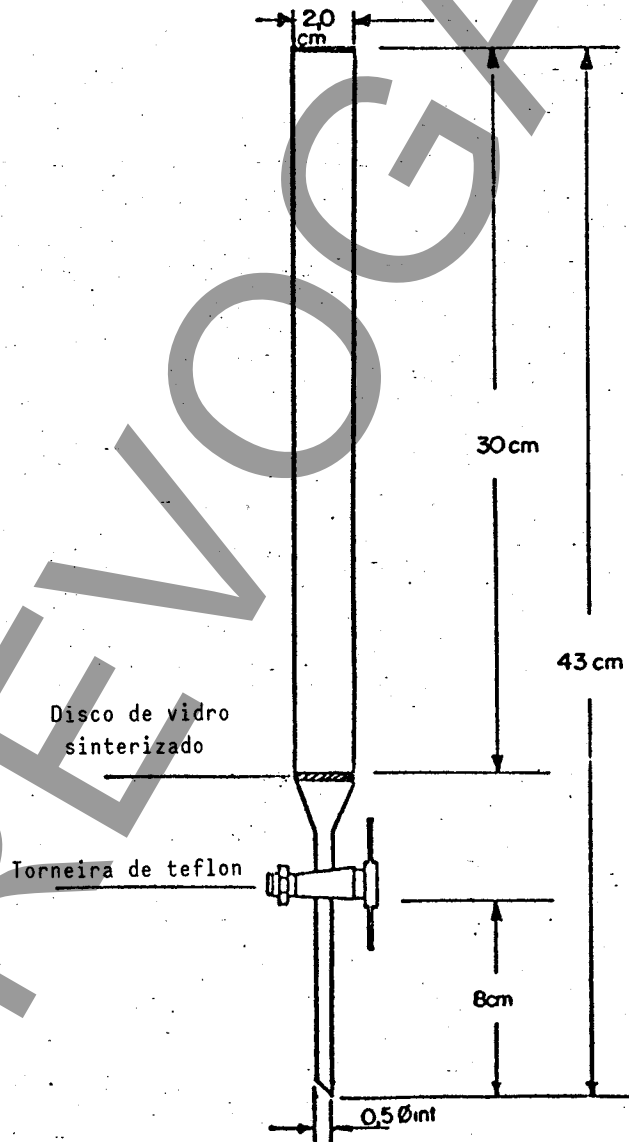


FIGURA 2 - Coluna cromatográfica

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.

4.4.5 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 3,0% e outras.

4.4.6 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 do mesmo e injetando no cromatógrafo nas condições da amostra.

4.4.7 Iso-octano, $3(\text{CH}_3)\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, grau pesticida.

4.4.8 n-hexano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, grau pesticida (ver Nota de 4.4.3).

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

4.4.10 Soluções-padrão-estoque de pesticidas clorados: dissolver 100 mg de cada pesticida em acetato de etila e diluir a 100 mL em balão volumétrico (1,00 mg contém 1,00 mg).

4.4.11 Soluções intermediárias de pesticidas: diluir 1,00 mL da solução estoque a 100 mL com acetato de etila (1,00 mL contém $10\ \mu\text{g}$).

4.4.12 Soluções de trabalho de pesticidas: preparar a concentração final de padrões em hexano de acordo com a sensibilidade e intervalo de trabalho ideal.

4.4.13 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. Ver 4.4.6, presença de interferentes; empregar quantidades equivalentes às empregadas no processamento das amostras.

4.4.14 Suporte sólido Gas-Chrom Q, 100/120 mesh, Chromossorb W-HP, 100/120 mesh, e outros.

4.4.15 Lã de vidro.

4.4.16 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. Ver 4.4.6, presença de in

terferentes.

4.5 Lavagem preliminar

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

4.6 Coleta e preservação da amostra

As amostras devem ser coletadas em frascos de vidro âmbar de 1 litro, com batoque de teflon ou uma tampa de plástico comum, tendo-se o cuidado de colocar uma folha de alumínio entre o frasco e a tampa. Devido ao fato de alguns pesticidas serem instáveis, as amostras devem ser transportadas em recipientes com gelo e mantidas a 4°C até a extração. O tempo de vida da amostra é de 7 dias, porém, quando possível, deve ser extraída logo que chegar ao laboratório e o extrato deve ser armazenado a 4°C até a análise. Analisar o extrato dentro de 40 dias. Coletar as amostras em duplicata.

4.7 Procedimento

4.7.1 Preparação do cromatógrafo

4.7.1.1 Para o empacotamento da coluna, usar vidro borossilicato silanizado porque outro material poderá catalisar a decomposição dos componentes na amostra. Antes de empacotar, lavar e secar a coluna com solvente (por exemplo, cloreto de metileno); em seguida, com metanol. Empacotar a coluna uniformemente, sem que ela fique tão compacta que possa causar uma pressão contrária inútil, nem tão solta que possa criar lacunas no empacotamento. Encher a coluna através de um funil ligado por um tubo flexível a uma das extremidades. Tapar a outra extremidade da coluna com aproximadamente 1,3 cm de lã de vidro silanizada e encher com o auxílio de vibração moderada ou de pancadas leves, mas não de um vibrador elétrico, para não produzir rachaduras no empacotamento. Opcionalmente, aplicar vácuo, tapando uma das extremidades. Tapar a extremidade aberta com lã de vidro.

4.7.1.2 Para o condicionamento da coluna:

- a) observar rigorosamente o manual que acompanha o aparelho;
- b) instalar a coluna empacotada no forno do cromatógrafo; ligá-la apenas ao injetor, não ao detector;
- c) manter um fluxo de gás pela coluna em 50 mL/min, empregando gás puro e, no período de uma hora, elevar a temperatura gradativamente até cerca de 25°C abaixo da tem

- peratura máxima que a fase líquida comporta;
- d) manter a coluna nessa temperatura por 48 horas. No caso de se estar empregando uma fase líquida mista, considerar como temperatura máxima da coluna a mais baixa das temperaturas máximas dos componentes da mistura;
 - e) ajustar a temperatura e o fluxo de gás para valores próximos dos valores de operação;
 - f) injetar seis porções de 10 μL de uma mistura concentrada de pesticidas com intervalos de quinze minutos.

Nota: Preparar esta mistura de padrão com lindane, heptacloro, aldrin, heptacloro epóxido, dieldrin, endrin, p,p'-DDT, cada componente na concentração de 200 ng/ μL . 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.

4.7.2 Técnica de injeção

Desenvolver uma técnica de injeção com ritmo e velocidade constantes.

4.7.2.1 Lavar a seringa com solvente e, em seguida, introduzir nela um pequeno volume de solvente limpo (por exemplo, 1 μL numa seringa de 10 μL).

4.7.2.2 Retirar a agulha do solvente e aspirar 1 μL de ar com a seringa.

4.7.2.3 Tomar 3 a 4 μL do extrato de amostra com a seringa. Retirar a agulha do extrato de amostra e aspirar aproximadamente 1 μL de ar com a seringa. Anotar o volume do extrato de amostra compreendido pelas bolsas de ar.

4.7.2.4 Introduzir rapidamente a agulha através do septo, empurrar o êmbolo e remover a seringa.

4.7.2.5 Depois de cada injeção, lavar a seringa várias vezes com solvente.

4.7.2.6 Injetar soluções padrões de concentração tal que o volume de injeção e a altura do pico do padrão sejam aproximadamente iguais aos da amostra.

4.7.3 Extração das amostras

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

4.7.3.2 Ajustar o pH da amostra, se necessário, com H_2SO_4 50% ou NaOH 40%.

4.7.3.3 Colocar a amostra dentro de um funil de separação de 2 litros. Lavar o frasco da amostra e a proveta com 60 mL de 15% de éter dietílico ou diclorometano em hexano, colocar esta mistura de solvente dentro do funil de separação e agitar vigorosamente por 2 minutos.

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

4.7.3.5 Drenar cuidadosamente a fase aquosa do funil de separação dentro do frasco de amostra.

4.7.3.6 Colocar a fase orgânica numa coluna de 2 cm de diâmetro externo contendo 8 a 10 cm de Na_2SO_4 anidro e coletar num sistema Kuderma-Danish (K-D) ligado a um tubo concentrador de 10 mL.

4.7.3.7 Passar a amostra para o funil de separação.

4.7.3.8 Lavar o frasco da amostra com 60 mL de mistura de solvente e usar o mesmo para repetir a extração de amostra de acordo com o procedimento de 4.7.3.3 a 4.7.3.6.

4.7.3.9 Fazer uma terceira extração com 60 mL de mistura de solvente, procedendo de acordo com 4.7.3.3 a 4.7.3.6.

4.7.3.10 Lavar o Na_2SO_4 com diversas porções de hexano.

4.7.3.11 Ligar o sistema K-D a uma coluna Snyder de 3 bolas e reduzir o volume até cerca de 7 mL em banho-maria (90 a 95°C). Esfriar e remover o tubo concentrador do sistema K-D, lavar as juntas e diluir a 10 mL com hexano. Fazer a análise inicial nesta diluição no cromatógrafo de gás.

4.7.4 Cromatografia gasosa

Injetar de 3 a 4 μ L do extrato na coluna do cromatógrafo. Examinar o cromatograma resultante para verificar os picos correspondentes aos pesticidas de interesse e a presença de interferentes.

4.7.4.1 Se não houver interferências significativas, recromatografar o extrato numa coluna alternativa.

4.7.4.2 Injetar os padrões, freqüentemente, para garantir as condições ótimas de operação. Se necessário, concentrar ou diluir o extrato de modo que a altura do pico da amostra fique próxima da altura do pico correspondente do padrão.

Nota: Não utilizar diclorometano nas diluições.

4.7.4.3 Se houver interferentes em quantidades significativas, separá-los dos pesticidas, utilizando uma coluna de fracionamento de florisil, como descrito a seguir.

4.7.5 "Clean-up" com florisil

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

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

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

4.7.5.4 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.

4.7.5.5 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.

4.7.5.6 Ajustar a velocidade de eluição para cerca de 5 mL/min e coletar separadamente os eluídos em frascos K-D de 500 mL equipado com tubos receptores de 10 mL.

4.7.5.7 Alternativamente, para separar PCB's eluir inicialmente com éter de petróleo e depois proceder como indicado acima para as outras quatro frações.

4.7.5.8 Concentrar os eluídos em evaporador K-D em banho-maria (90 a 100°C). Depois, até quase secura em fluxo de nitrogênio, diluir para um volume apropriado e analisar por cromatografia gasosa.

4.7.6 Composição do eluato

Utilizando-se uma quantidade equivalente de qualquer lote de florisil com seu valor de ácido láurico determinado (ver Anexo B), os pes

ticidas serão separados como indicado abaixo.

4.7.6.1 Eluato com 6% de éter etílico em éter de petróleo: aldrin, BHC, clordane, DDD, DDE, DDT, heptacloro, heptacloro epóxido, linda ne, metoxicloro, mirex, pentacloronitrobenzeno, strobane, toxafeno, trifluralina, PCB's.

4.7.6.2 Eluato com 15% de éter etílico em éter de petróleo: endosulfan I, endrin, dieldrin, dicloran, ésteres ftálicos.

4.7.6.3 Eluato com 50% de éter etílico em éter de petróleo: endosulfan II e captan.

4.7.6.4 Se houver pesticidas da classe dos tiofosfatos, irão aparecer em cada uma das frações acima, bem como na fração de 100% de éter etílico.

Notas: a) Os tempos de retenção de vários pesticidas em relação ao do aldrin são apresentados na Tabela 1.

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

4.7.7 Determinação da eficiência de extração

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

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

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

5 RESULTADOS

5.1 Fator de diluição

Se o extrato orgânico for:

- concentrado para 1 mL, o fator de diluição D, será 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.

5.2 Cálculo

5.2.1 Determinar as concentrações de pesticidas por comparação direta com o padrão quando o volume de injeção e a resposta estiverem den

tro de 10% daquela da amostra de interesse.

5.2.2 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, 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 = volume da amostra extraída, em mL.

5.2.3 Expressar os resultados em micrograma por litro sem correção da eficiência.

5.2.4 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.

5.3 Precisão e exatidão

Dez laboratórios, em um estudo interlaboratorial, selecionaram suas próprias amostras de água, às quais adicionaram em replicata quatro pesticidas representativos, obtidos de uma única fonte. As amostras foram analisadas com e sem fracionamento em florisil. Os dados de precisão e recuperação estão na Tabela 2.

5.4 Limite de detecção

O limite de detecção de uma substância é afetado por vários fatores, tais como sensibilidade do detector, extração, eficiência no fracionamento (clean-up), concentração e nível da relação sinal/ruído do detector. O lindane pode ser usualmente determinado a um nível de 10 ng/L em uma amostra de água relativamente não poluída; o limite de detecção de DDT é um pouco maior, de 20 a 25 ng/L.

TABELA 1 - Retenção relativa a aldrin de vários pesticidas organo clorados

Fase líquida *	1,5% OV-17 + 1,95% QF-1	5% OV-210	3% OV-1	6% QF-1 + 4% SE-30
Temperatura da co luna (°C)	200	180	180	200
Fluxo do gás de arraste argônio/me tano (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

TABELA 2 - Precisão e exatidão de alguns pesticidas organoclorados selecionados

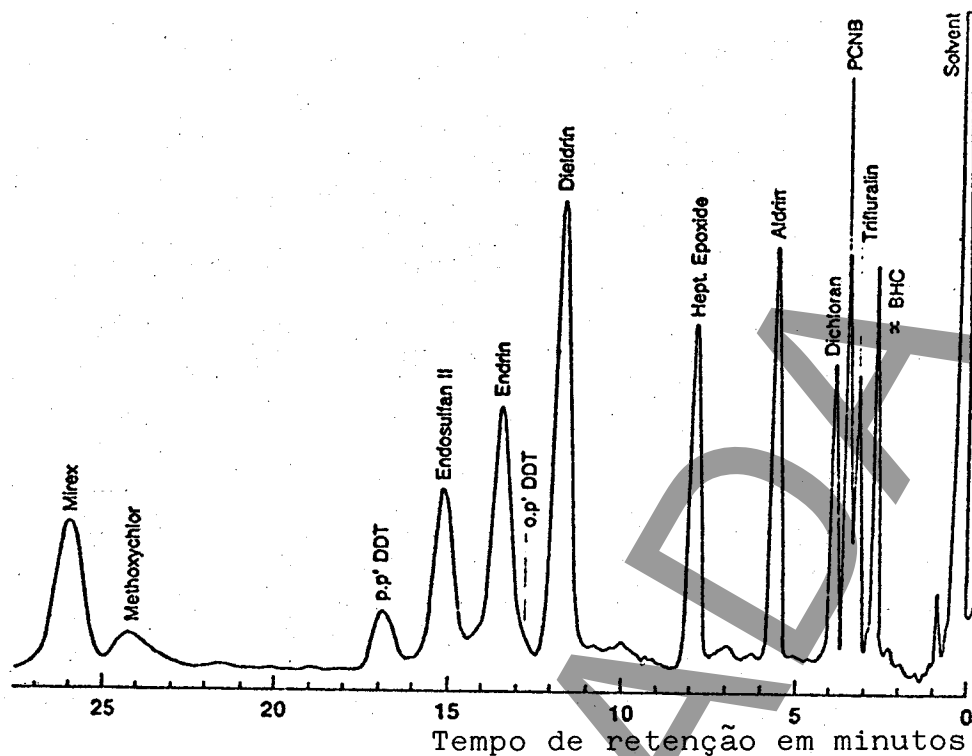
Pesticida	Nível adicionado ng/L	Pré- tratamento	Recuperação média ng/L	Recuperação %	Precisão *	
					ng/L	ng/L
					S_t	S_o
aldrin	15	sem clean-up	10,42	69	4,86	2,59
	110		79,00	72		
	25	clean-up**	17,00	68	9,13	3,48***
	100		64,54	65		
lindane	10	sem clean-up	9,67	97	5,28	3,47
	100		72,91	73		
	15	clean-up**	14,04	94	8,73	5,20
	85		59,08	70		
dieldrin	20	sem clean-up	21,54	108	18,16	17,92
	125		105,83	85		
	25	clean-up	17,52	70	10,44	5,10***
	130		84,29	65		
DDT	40	sem clean-up	40,30	101	15,96	13,42
	200		154,87	77		
	30	clean-up	35,54	118	22,62	22,50
	185		132,08	71		

* S_t = precisão total; S_o = precisão para um operador.

** Uso de coluna de florisil, antes da análise

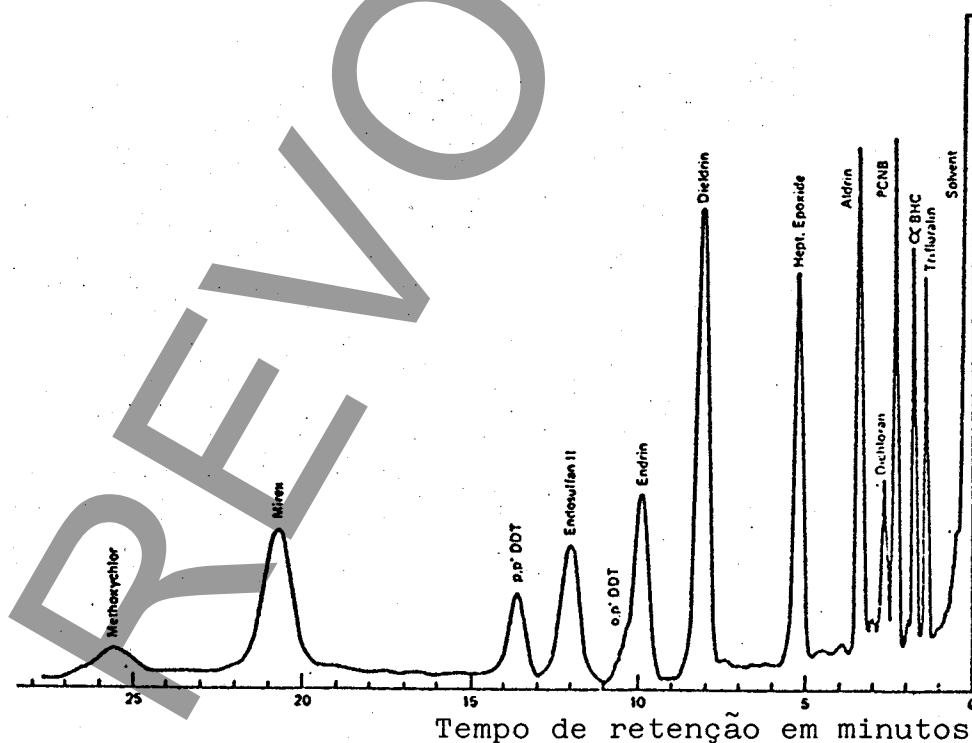
*** $S_o < S_t/2$

REVOGADA



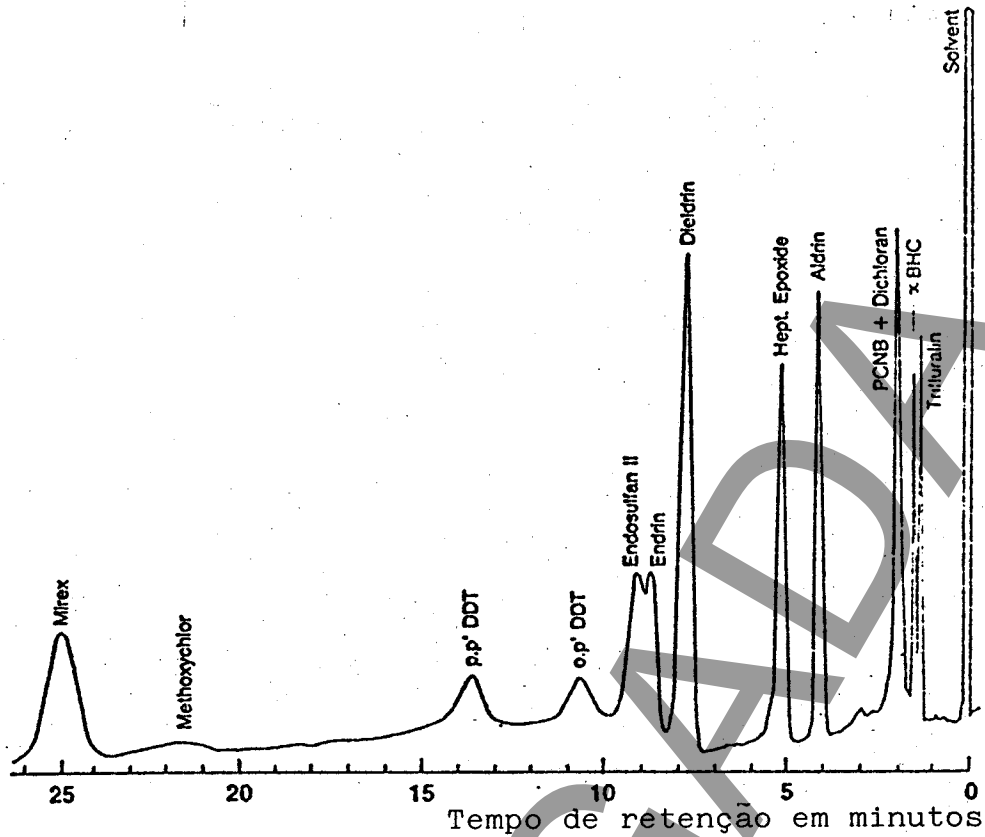
Coluna empacotada com 6% QF-1 + 4% SE-30; gás de arraste: argônio/metano a 60 mL/min; temperatura da coluna: 200°C; detector: de captura de elétrons.

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



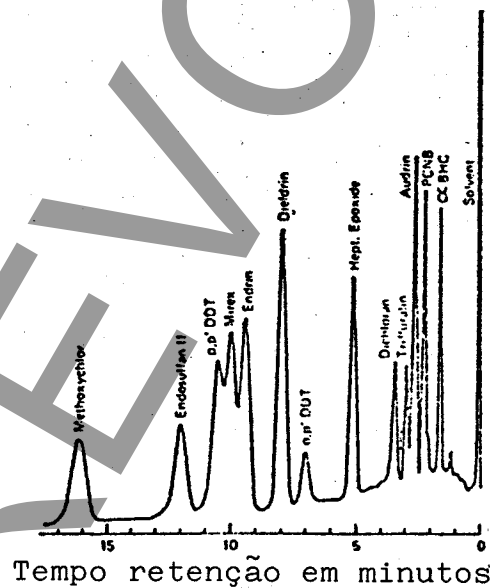
Coluna empacotada com 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1; gás de arraste: argônio/metano a 60 mL/min; temperatura da coluna: 200°C; detector: captura de elétrons.

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



Coluna empacotada com 3% OV-1; gás de araste: argônio/metano a 70 mL/min; temperatura da coluna: 180°C; detector: captura de elétrons.

FIGURA 5 - 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 6 - Cromatograma de mistura de pesticidas (Exemplo D)

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 adsortivas.

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 1N 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 eluato de 15%, traços de malation no eluato de 50% e outros no eluato 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 PROTECTION AGENCY - EPA - 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).