

# determinación electroanalítica de Paratión, Dimetoato, Aldrin Dieldrin y DDT\*

Mauricio Escudey\*\*, María Ibáñez\*\*\* y Juan Sturm\*\*\*.

---

*RESUMEN: Se estudia el comportamiento polarográfico de pesticidas organofosforados (Paratión y Dimetoato) y de pesticidas organoclorados (DDT, Aldrin y Dieldrin), estableciéndose para cada uno de ellos las condiciones óptimas de análisis.*

*Como técnicas analíticas se emplean la polarografía de pulso diferencial y con muestreo de la corriente, la voltimetría de barrido lineal y de pulso diferencial. Para los organofosforados la mejor técnica es la polarografía de pulso diferencial, alcanzándose un límite de detección de 0,1 ppm.*

*En el caso de los organoclorados se aplica con ventaja la voltimetría de barrido lineal, usando un electrodo de carbono vítreo recubierto con mercurio y cloruro de Litio 1N en dimetil-sulfóxido como electrolito soporte; en estas condiciones el límite de detección para DDT es 0,96 ppm y para Aldrin y Dieldrin 3,1 y 2,7 ppm, respectivamente.*

---

\* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva noviembre de 1982.

\*\* Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile.

\*\*\* Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

*SUMMARY: The polarographic behaviour of phosphated and chlorinated pesticides were studied and optimal conditions for analysis were established.*

*Differential pulse polarography, linear sweep voltammetry and differential pulse voltammetry were used; differential pulse polarography was the best for phosphated pesticides, with detection limit of 0.1 ppm. Linear sweep voltammetry using glassy carbon electrode coated with mercury and 1N lithium chloride in dimethylsulfoxide as supporting electrolyte was the best for chlorinated pesticides; in these conditions, the detection limits for DDT, Aldrin and Dieldrin were 0.96, 3.1 and 2.7 ppm respectively.*

## I. INTRODUCCION

El uso cada vez más frecuente de pesticidas en el control de plagas en la agricultura<sup>1</sup>, creó la necesidad de aplicar un control estricto sobre los residuos de pesticidas en frutas y verduras, ya que éstos pueden acumularse y alcanzar niveles tóxicos en el hombre.

Por esta razón, es importante controlar los niveles de residuos de pesticidas en los productos agropecuarios consumidos en el país, así como también en los productos exportados. El cumplimiento de las normas internacionales, referentes a niveles máximos permisibles de residuos de pesticidas de organismos tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), Food and Agricultural Organization (FAO), Environmental Protection Agency (EPA), etc., es fundamental para mantener el mercado de exportación de productos agropecuarios y hace necesario aplicar métodos de control analítico, lo suficientemente sensibles y específicos.

Los métodos analíticos más ampliamente usados actualmente son la cromatografía gaseosa<sup>2</sup> y la espectrofotometría UV y visible<sup>3</sup>, existiendo también otros métodos de análisis como cromatografía líquida de alta resolución HPLC<sup>4</sup>, análisis infrarrojo<sup>3</sup>, análisis por vía enzimática<sup>5 y 3</sup>, de bioensayo<sup>3</sup> y los métodos polarográficos<sup>6 y 7</sup>.

Frente al gran auge de la cromatografía de gases, desde el año 1960, y la gran sensibilidad alcanzada por los detectores de captura de electrones y de ionización de llama, el resto de los métodos ha sido relegado a un segundo plano.

Sin embargo, la cromatografía gaseosa presenta problemas de análisis en casos de baja volatilidad y cuando se produce descomposición de la sustancia analizada por efecto de la temperatura y no se logra una separación e identificación adecuada de ella. También se requiere, en muchos casos, una purificación muy rigurosa de la muestra para evitar contaminación de la columna y del detector.

Con la aparición de nuevas técnicas en polarografía tales como la polarografía de pulso diferencial<sup>8</sup>, voltimetría de barrido lineal, etc., hay un creciente interés en los métodos voltamétricos que alcanzan sensibilidades semejantes a la cromatografía en fase gaseosa. Por estas razones, es interesante investigar la posibilidad de utilizar estas nuevas técnicas electroanalíticas por sus características de sensibilidad y rapidez. Este interés se ve incrementado por la posibilidad de utilizar métodos voltamétricos como detectores en cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)<sup>9</sup>. Y obtener mejores resultados aprovechando la capacidad de separación de la HPLC y la sensibilidad de detección de los métodos voltamétricos<sup>10</sup>.

Considerando el auge que actualmente tienen los métodos polarográficos y la escasa información sobre su aplicación al análisis de pesticidas, se ha estimado conveniente estudiar el comportamiento voltamétrico de algunos pesticidas de amplio uso en Chile e investigar las condiciones polarográficas, para la determinación y cuantificación de ellos.

La investigación se centró en pesticidas del tipo organofosforados y organoclorados. Teniendo en cuenta la dificultad de análisis y los graves efectos secundarios de los pesticidas organoclorados se incluyen en el presente estudio DDT, Aldrin y Dieldrin, Paratión y Dimetoato entre los fosforados.

### I.1 PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS

A esta clase de pesticidas pertenecen los ésteres fosfóricos, los cuales en su estructura contienen una molécula de fósforo en forma de fosfato o de tiosfosfato.

Estos compuestos presentan una muy alta toxicidad, pero su persistencia en el medio ambiente es relativamente baja debido a su descomposición por hidrólisis y radiación solar.

Los residuos organofosforados tienen menor importancia que los organoclorados, en cantidades pequeñas hasta 5 ppm son metabolizados por completo en el organismo animal sin manifestación de síntomas. Cantidades mayores, sobre 10 ppm, causan síntomas propios de una intoxicación.

Los métodos polarográficos han sido ampliamente usados para determinar compuestos

organofosforados desde hace algunos años<sup>7, 11</sup> debido a que muchos insecticidas de este tipo son inestables bajo las condiciones requeridas para la cromatografía de gases.

#### **Paratión:**

El Paratión corresponde al compuesto químico<sup>12</sup> O,O-dietil-O-P-nitrofenil fosforotioato.

La determinación polarográfica de Paratión está descrita por un método de la Association of Official Agricultural Chemist AOAC<sup>13</sup> y Rowe *et al.*<sup>7</sup> en donde se observa una muy alta sensibilidad debido a la reducción del grupo NO<sub>2</sub> que contiene la molécula de Paratión.

#### **Dimetoato:**

Pesticida que corresponde a la fórmula química O,O-dimetil S-(N-metil carbamoylmetil) fosforoditioato.

El comportamiento polarográfico de este pesticida está descrito en un método de análisis propuesto por la AOAC<sup>13</sup>, aun cuando no está tan estudiado como el Paratión.

Un trabajo general sobre el comportamiento polarográfico de los pesticidas organofosforados corresponde al desarrollado por Nagniot<sup>14</sup> que estudió el comportamiento de 26 pesticidas en diversos electrolitos, la mayoría de los compuestos dan origen a ondas polarográficas cuya intensidad varía considerablemente de compuesto a compuesto.

### **I.2 PESTICIDAS ORGANOCORADOS**

Los pesticidas organoclorados se caracterizan por su estabilidad, persistencia y concentración en el medio ambiente, lo que representa un riesgo para la humanidad, ya que toda la población mundial puede estar expuesta en forma indirecta y continua a una absorción imperceptible a través de la ingestión de alimentos, agua y bebida contaminada con residuos de estos pesticidas. Por su gran liposolubilidad y su lento metabolismo, unido a su gran estabilidad química, se acumulan en el tejido adiposo y en órganos y fluidos ricos en grasas, por ejemplo, hígado, riñón y cerebro<sup>15</sup>.

Por este efecto residual y su alta toxicidad estos pesticidas han sido eliminados del uso en varios países como EE.UU., Suecia, Alemania, Dinamarca, Venezuela, Uruguay, Francia, Canadá.

Contrariamente a lo que ocurre con los organofosforados, la información sobre polarografía de pesticidas organoclorados es muy escasa y sólo algunos de ellos han sido determinados en forma directa.

#### **O,P' DDT**

El O,P' DDT corresponde al compuesto químico 1-(O-clorofenil) 1-(P-clorofenil 2,2,2-tricloroetano).

Es el más estudiado de los pesticidas organoclorados, fue determinado polarográficamente por primera vez por Keller *et al.*<sup>16</sup> y posteriormente por otros autores<sup>17, 18, 19 y 20</sup>, quienes han variado principalmente el electrolito soporte utilizando siempre la polarografía clásica.

#### **Dieldrin**

El Dieldrin corresponde al compuesto químico 1,2,3,4,10,10-Hexaclaro-exo 6,7-epoxi 1,4,4a 5,6,7,8,8a-octahidro 1,4-endo-exo 5,8 dimetanonaftaleno.

#### **Aldrin**

El Aldrin corresponde al compuesto químico 1,2,3,4,10,10-Hexaclaro-1,4,4a,5,8,8a hexahidro-1,4-endo exo 5,8-dimetanonaftaleno.

La información sobre Dieldrin y Aldrin se reduce al estudio del comportamiento

voltamétrico de estos pesticidas informándose que son reducidos a un potencial de media onda aproximadamente igual a  $-1,4$  volt vs ECS usando una solución de LiCl o KCl en alcohol isopropílico, no existiendo referencias sobre métodos analíticos polarográficos para la determinación de estos compuestos<sup>21</sup>.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### MATERIALES Y METODOS

#### II.1. MATERIALES

##### II.1.1. Reactivos

###### a) *Electrolitos soportes:*

- Cloruro de Litio en Dimetilsulfóxido: se prepara disolviendo 0,413 g de Cloruro de Litio en Dimetilsulfóxido exento de agua enrasando a 10 ml.
- Bromuro de tetrametilamonio en etanol y acetona: 1,54 g de bromuro de tetrametilamonio se disuelve en 50 ml de etanol (0,2 M) se toman 3 ml de esta solución y se mezclan con 2 ml de etanol y 1 ml de acetona.
- Sulfato de potasio 0,1 M: se prepara disolviendo 0,174 g de sulfato de potasio en 10 ml de agua destilada (0,1 M).
- Sulfato ácido de potasio: se prepara disolviendo 0,136 g de sulfato ácido de potasio en 10 ml de agua destilada.
- Acetato de sodio en acetona: se disuelven 0,272 g de NaOAc. 3 H<sub>2</sub>O y 0,0117 g de NaCl en 10 ml de agua destilada y se ajusta a pH = 4,8 con HOAc glacial, se toman 3 ml y se adiciona un volumen de acetona de 3 ml.

###### b) *Soluciones de estándares de pesticidas:*

- O'P DDT: Se pesan 0,1467 g, se disuelven en n-Heptano enrasando a 25 ml, obteniéndose una solución de 5870 ppm. A partir de ésta se prepara una solución de 58,7 ppm en acetona.
- Aldrin: Se pesan 0,1965 g, se disuelven en n-Heptano enrasando a 25 ml, obteniéndose una solución de 7860 ppm. A partir de ésta se prepara una solución de 314 ppm en benceno.
- Dieldrin: Se pesan 0,1832 g, se disuelven en n-Heptano enrasando a 25 ml, obteniéndose una solución de 7330 ppm. A partir de ésta se prepara una solución de 293,2 ppm en benceno.
- Paratión: Se pesan 23,1 mg de Paratión y se disuelven en acetona enrasando a 100 ml, obteniendo una solución de 231 ppm, diluyendo con acetona se obtiene una solución de 23,1 ppm.
- Dimetoato: Se disolvieron 20 microlitros de patrón de dimetoato de 1000 g/lit en etanol enrasando a 100 ml, obteniéndose una solución de 200 ppm, por dilución con etanol se preparó una solución patrón de 20 ppm.

##### II.1.2 Equipos

Se utilizó un analizador polarográfico Princeton Applied Research Modelo 364 Polarographic Analyzer con un stand de goteo EG-G Parc modelo 303 SMDE y un polarógrafo marca Heath modelo EUA 19-4 equipado con celda y stand de goteo Metrohm.

Para el desplazamiento de oxígeno<sup>22</sup> se usó N<sub>2</sub> proveniente de un balón equipado con una trampa de absorción de O<sub>2</sub>.

Las curvas polarográficas se registraron en un inscriptor X-Y Hewlett-Packard modelo 7004B.

Además se utilizaron electrodos de Pt, calomelano, carbono vítreo, Ag/AgCl. Micropipetas Eppendorf 4700, medidor de pH, potencióstato, etc. Todos los reactivos son de calidad para análisis y el material volumétrico clase A.

## II.2. MÉTODOS

### II.2.1. Métodos electroanalíticos

Se emplean las técnicas de polarografía clásica, con muestreo de la corriente y de pulso diferencial. De entre los métodos voltamétricos se utilizan la voltametría de barrido lineal y de pulso diferencial.

### II.2.2. Método de análisis cuantitativo por medio de adiciones sucesivas (método de adición de estándar)

Este método consiste en agregar sucesivamente una cantidad conocida de un estándar de pesticida a una solución de volumen conocido de electrolito soporte.

Se registra el polarograma después de cada adición obteniéndose curvas con diferentes corrientes de difusión o alturas.

Para el análisis por polarografía de pulso diferencial se grafica altura vs. concentración, la altura se mide desde la línea base hasta el máximo del pico. El potencial al cual corresponde el máximo del pico se ha designado como  $E_p$ . En forma similar se determinó la altura de la onda en la voltametría de barrido lineal.

Para el análisis por polarografía clásica se determina la corriente de difusión como la diferencia entre la línea base y la corriente límite de la onda polarográfica.

## III. RESULTADOS Y DISCUSION

### III.1. DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE PARATIÓN

#### III.1.1. Determinación de Paratión mediante polarografía de pulso diferencial

Al utilizar el electrolito soporte acetato de sodio<sup>13</sup>, se observa para la polarografía de pulso diferencial una onda bien definida, Figura 1.

Las condiciones para la obtención de la curva de calibración para el Paratión por este método se indican a continuación:

Electrolito: Una mezcla compuesta de 3 ml de acetato de sodio pH 4,8 y 3 ml de acetona.

Electrodos: de goteo de mercurio como indicador,

de Ag/AgCl como referencia,

de Pt como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial:  $-0,3$  volt a  $-0,7$  volt

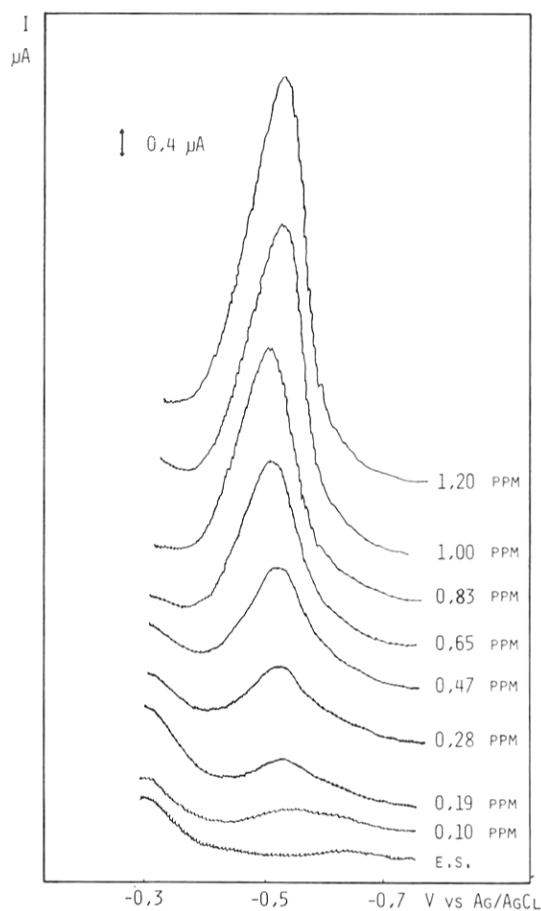
Velocidad de barrido: 5 mV/seg.

Se usa el método de las adiciones sucesivas, agregando alícuotas de 25 a 50 microlitros de solución patrón de 23,1 ppm de Paratión disuelto en acetona a un volumen de 6 ml de electrolito soporte.

Los resultados se presentan en la Figura 1.

El rango de concentraciones estudiado fue entre 0,10 ppm y 1,20 ppm observándose respuesta lineal entre 0,19 ppm y 1,20 ppm de acuerdo con la ecuación.

$$I/\mu A = 4,125 C/ppm - 0,522$$



**Figura N° 1.** Análisis de Paratión por polarografía de pulso diferencial en acetato de sodio pH 4,8 y acetona como electrolito soporte (e.s.).

con índice de correlación  $r = 0,9960$   
 el límite de detección alcanzado fue de 0,10 ppm.

Las desviaciones encontradas son de un 1,7% en promedio, el  $E_p$  promedio es de  $-0,51 \pm 0,04$  V vs. Ag/AgCl.

### III.1.2 Discusión

Se observa un bajo límite de detección y una curva polarográfica bien definida.

No se presentan problemas de irregularidad de goteo de mercurio en el electrolito usado, dentro del rango de potencial de reducción del Paratión.

## III.2. DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE DIMETOATO

### III.2.1. Determinación del Dimetoato mediante polarografía de pulso diferencial

En el estudio de la determinación de Dimetoato mediante polarografía de pulso diferencial se probaron como electrolitos soportes  $KHSO_4$ ,  $K_2SO_4$  y  $KOH$  en mezcla hidroetanólica<sup>23</sup>.

Los resultados obtenidos en cada uno de estos electrolitos se detallan a continuación:

a) *Análisis de Dimetoato utilizando  $\text{KHSO}_4$  como electrolito soporte*

En este electrolito se observa una onda con un pico bien definido (Figura 2), que se pueden utilizar para un análisis cuantitativo en las siguientes condiciones:

Electrolito soporte: Sulfato ácido de potasio

Electrodos: de goteo de mercurio como indicador, de Ag/AgCl como referencia, de Pt como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial =  $-0,1$  volt a  $-0,4$  volt

Velocidad de barrido =  $5$  mV/seg.

Se usa el método de las adiciones sucesivas, agregando alícuotas de  $20$  microlitros de dimetoato de una solución patrón de  $10.000$  ppm de dimetoato disuelto en etanol a un volumen de  $10$  ml de electrolito soporte.

Como se observa en la Figura 2 el sulfato ácido de potasio es adecuado en el rango de potencial que se utiliza y no interfiere para un análisis cuantitativo de este pesticida. Obteniéndose un rango de respuesta lineal entre  $40$  ppm y  $99$  ppm que cumple la ecuación

$I/\mu\text{A} = 0,0167 C/\text{ppm} - 0,2635$  con un índice de correlación de  $r = 0,9985$  y un  $E_p = -0,26\text{V}$  vs Ag/AgCl y un límite de detección de  $20$  ppm.

Sobre  $99$  ppm la respuesta sigue siendo lineal y en un estudio hasta  $800$  ppm aun no se producen desviaciones.

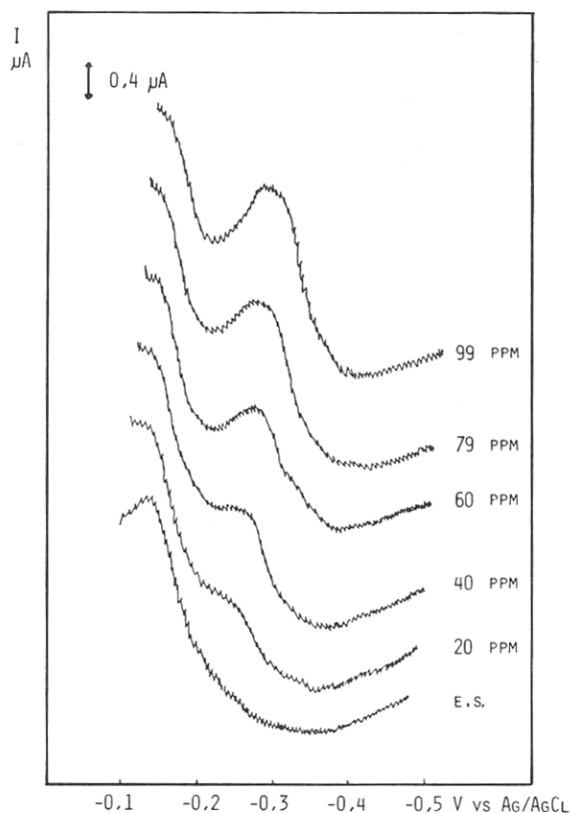


Figura N° 2. Análisis de Dimetoato en sulfato ácido de potasio como electrolito soporte (e.s.) empleando polarografía de pulso diferencial.

b) *Análisis de Dimetoato utilizando  $\text{K}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte.*

En este electrolito se aprecian  $3$  picos bien definidos, dos de los cuales se pueden utilizar para un análisis cuantitativo.



Las condiciones de análisis son:

Electrolito: Sulfato de potasio 0,1 M

Electrodo: de goteo de mercurio como indicador, de Ag/AgCl como referencia, de Pt como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial:  $-0,2$  volt a  $-1,5$  volt

Velocidad de barrido: 5 mV/seg.

Se usa el método de las adiciones sucesivas agregando alícuotas de 20 microlitros de una solución patrón de 10.000 ppm de Dimetoato disuelto en etanol, a un volumen de 10 ml de electrolito soporte.

Los resultados se presentan en la Figura 3.

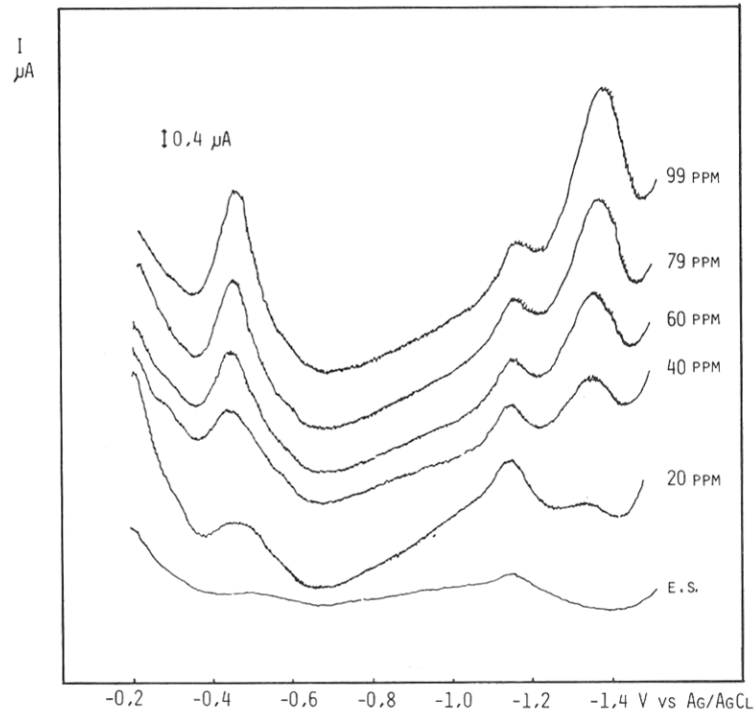


Figura N° 3. Análisis de Dimetoato en sulfato de potasio 0.1 M (e.s.) por polarografía de pulso diferencial.

Como se observa en la figura, hay 2 picos correspondientes al Dimetoato  $E_{p1} = 0,44$  volt y  $E_{p2} = -1,34$  volt vs. Ag/AgCl.

El electrolito soporte utilizado presenta una onda a un potencial de  $-1,14$  volt que no interfiere para la determinación de Dimetoato.

El rango de respuesta lineal para el primer pico está entre 20 ppm y 99 ppm según la ecuación,  $I/\mu A = 0,0247 C/ppm + 0,0194$  con un índice de correlación igual a 0,9957.

Rango de respuesta lineal para el segundo pico está también entre 20 ppm y 99 ppm con  $I/\mu A = 0,0322 C/ppm - 0,5148$  y un índice de correlación igual a 0,9929.

### c) Determinación de Dimetoato en KOH hidroetanólico

En KOH se obtuvieron excelentes resultados en las condiciones que se detallan a continuación:

Electrolito: Hidróxido de potasio 0,1N en etanol.

Electrodos: de goteo de mercurio como indicador, de Ag/AgCl como referencia, de Pt como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial =  $-0,3$  volt a  $-0,6$  volt  
Velocidad de barrido =  $5$  mV/seg.

Se ponen en la celda polarográfica  $5$  ml de KOH  $0,1N$ , se agregan  $3$  ml de etanol  $96\%$  y se añaden de a  $20, 40$  ó  $100$  microlitros de solución patrón de Dimetoato de  $20$  ppm.

En la Figura 4 se observa que en este electrolito soporte se presenta un solo pico bien definido y una respuesta lineal en el rango de concentración estudiado.

La ecuación de la recta correspondiente es

$$I/\mu A = 4,0970 C/ppm - 0,2267$$

con un índice de correlación  $r = 0,9990$ , un  $E_p = -0,44 \pm 0,01$  V vs. Ag/AgCl y un límite de detección de  $0,10$  ppm. El rango de respuesta lineal está entre  $0,10$  y  $1,20$  ppm.

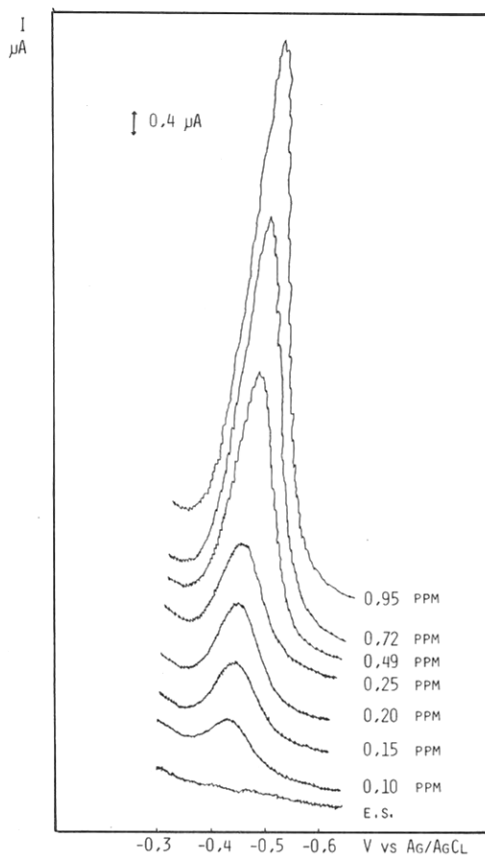


Figura N° 4. Análisis de Dimetoato en KOH hidroetanólico (e.s.) por polarografía de pulso diferencial.

### III.2.2. Discusión

El electrolito en base a KOH alcohólico es el más adecuado para la determinación de Dimetoato observándose un límite de detección bastante bajo (del orden de  $0,1$  ppm) y una curva polarográfica bien definida, el  $E_p$  del Dimetoato es muy característico, lo que permite una muy buena identificación y cuantificación de este pesticida.

### III.3. DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE DDT

#### III.3.1. Determinación de DDT mediante polarografía de pulso diferencial

En las condiciones utilizadas por Keller *et al.*<sup>16</sup> (bromuro de tetrametilamonio 0,1N en 80% de etanol como electrolito), y por Romazanovich y Brezina<sup>18</sup> (LiCl 0,1 M en 70% etanol como electrolito), no se observaron ondas polarográficas en el rango de potencial entre 0 volt y  $-1,1$  volt, además hay tendencia a un goteo de mercurio irregular en esos electrolitos.

Al trabajar con un electrolito en base a bromuro de tetrametilamonio en etanol y acetona<sup>23</sup> se observó una onda polarográfica bien definida.

Las condiciones polarográficas para la obtención de la curva de calibración para el DDT por polarografía de pulso diferencial se indican a continuación:

Electrolito: bromuro de tetrametilamonio en acetona y etanol.

Electrodos: de goteo de mercurio como indicador,  
de Ag/AgCl como referencia, de Pt como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial:  $-0,45$  volt a  $-0,95$  volt vs. Ag/AgCl.

Velocidad de barrido: 5 mV/seg.

Se utiliza el método de adiciones sucesivas agregando alícuotas de 100 microlitros de solución patrón de 58,7 ppm de DDT en acetona a un volumen de 6 ml de electrolito soporte.

Los resultados de presentan en la Figura 5.

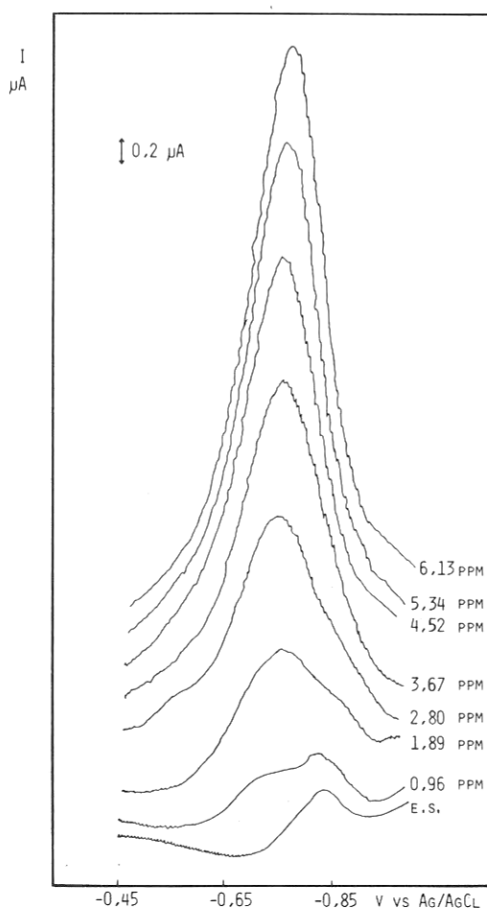


Figura N° 5. Análisis de DDT por polarografía de pulso diferencial empleando bromuro de tetrametilamonio en acetona-etanol como electrolito soporte (e.s.).

Como se observa en la Figura 5, el bromuro de tetrametilamonio es un electrolito adecuado que sólo presenta una pequeña onda en el rango de potencial estudiado y que sólo influye en la forma y la altura de las curvas a concentraciones menores que 1 ppm.

Se estudió un rango de concentraciones entre 0,96 y 6,91 ppm observándose una respuesta lineal desde 1,89 ppm que cumple con la siguiente ecuación de la recta:

$$I/\mu\text{A} = 0,7631 C/\text{ppm} - 0,4982$$

Con un índice de correlación de  $r = 0,9971$ .

El límite de detección fue de 0,96 ppm, obteniéndose un  $E_p = -0,72 \pm 0,01$  V vs. Ag/AgCl y una desviación promedio de 0,8%.

### III.3.2. Determinación de DDT mediante voltametría de barrido lineal

Las condiciones polarográficas para proceder al análisis de DDT mediante este método se detallan a continuación:

Electrolito: Cloruro de litio 1 M en dimetilsulfóxido

Electrodos: de carbono vítreo recubierto con Hg como indicador, de calomelano como referencia, de platino como auxiliar

Rango de barrido de potencial:  $-1,0$  volt a  $-2,3$  volt vs. ECS.

Velocidad de barrido: 2 V/min.

Se obtuvieron las curvas de calibración por adiciones sucesivas de 100 microlitros de un patrón de 58,7 ppm de DDT en benceno sobre 5 ml de electrolito soporte.

Los resultados se presentan en la Figura 6.

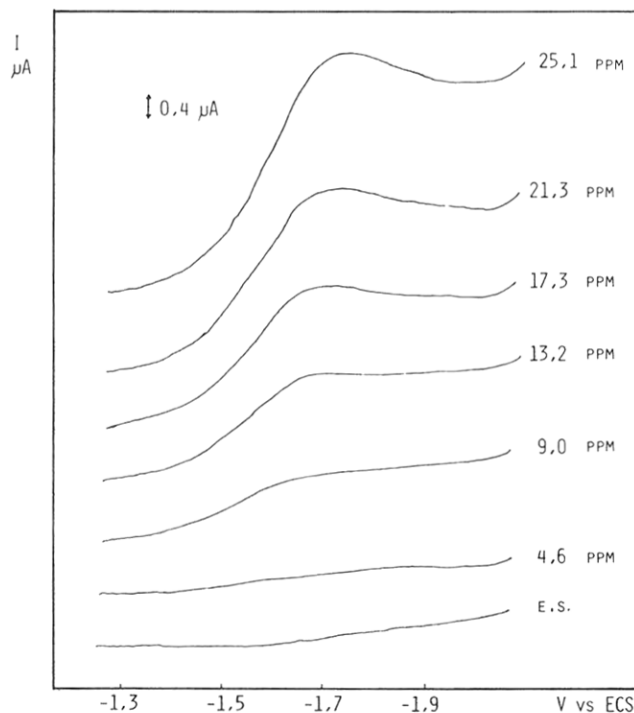


Figura N° 6. Análisis de DDT mediante voltametría de barrido lineal utilizando cloruro de litio 1 M en dimetilsulfóxido como electrolito soporte (e.s.).

Como se aprecia en la Figura 6, no hay ninguna interferencia por parte del electrolito soporte, se observa además que para concentraciones bajas los voltamogramas tienen forma sinusoidal y para concentraciones desde 17 ppm se manifiesta un máximo bien definido.

El rango de concentraciones estudiado fue entre 4,6 y 39,1 ppm y entre 23,4 y 137 ppm, obteniéndose una respuesta lineal en ambos casos.

Entre 4,6 y 39,1 ppm los valores cumplen con la siguiente ecuación de la recta:

$$I/\mu\text{A} = 0,1522 \text{ C/ppm} - 0,6892$$

con un índice de correlación  $r = 0,9940$

Entre 23,3 y 137 ppm se cumple la ecuación

$$I/\mu\text{A} = 0,0950 \text{ C/ppm} - 0,2604$$

con un índice de correlación  $r = 0,9987$

El límite de detección encontrado fue de 4,6 ppm, obteniéndose un  $E_p = -1,72 \pm 0,05$  V vs. ECS y una desviación de 3,6% en promedio.

### III.3.3. Discusión

De los datos presentados se puede observar que la polarografía de pulso diferencial presenta varias ventajas y desventajas con respecto a la voltametría de barrido lineal.

Entre las ventajas se pueden destacar:

- Un mejor límite de detección (0,96 ppm contra 4,6 de la voltametría de barrido lineal).
- Mejor correlación y menores porcentajes de desviación.
- Mayor precisión y exactitud en la determinación de las alturas dada la forma de las curvas en la polarografía de pulso diferencial.

Entre las desventajas:

- Requiere un mayor tiempo de análisis.
- Hay problemas de irregularidad en el goteo que impide el uso de algunos electrolitos adecuados (LiCl en DMSO).

Se puede concluir que la técnica más apropiada para el análisis de DDT es la utilización de la polarografía de pulso en las condiciones descritas.

### III.4. DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE ALDRIN Y DIELDRIN

Tanto para el Aldrin como para el Dieldrin, pesticidas de estructura muy similar, prácticamente no existe ninguna información acerca de su comportamiento polarográfico, y menos aún de su determinación usando un método voltamétrico, sólo se sabe que son reducidos a un potencial de media onda prácticamente igual en solución de alcohol isopropílico de cloruro de litio o cloruro de potasio<sup>21</sup>. En estas condiciones se probó la polarografía de pulso diferencial en el rango de  $-0,1$  a  $-1,6$  volt vs. Ag/AgCl, además de presentarse una irregularidad en el goteo de mercurio no se obtuvieron resultados positivos. Considerando que los electrolitos soporte mencionados por otros autores no dan resultados positivos se utilizaron como electrolitos soportes perclorato de sodio y cloruro de litio, en dimetilsulfóxido.

Con el perclorato de sodio 0,1N no se obtuvieron curvas bien definidas en el rango de potencial de  $-1,1$  a  $-2,1$  volt vs. electrodo Ag/AgCl, de manera que se optó por el cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido. Con este electrolito, trabajando con la técnica de la gota colgante en un rango de potencial de  $-1,0$  a  $-1,9$  volt vs. electrodo de Ag/AgCl, no se obtuvieron resultados positivos, pero utilizando las técnicas de voltametría de barrido lineal, voltametría de pulso diferencial y polarografía con muestreo de corriente se consiguió en este medio la determinación de Aldrin y Dieldrin.

#### III.4.1. Determinación de Aldrin mediante voltametría de barrido lineal

Las condiciones para efectuar una determinación de Aldrin mediante voltametría de barrido lineal se detallan a continuación:

Electrolito soporte: Cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido.

Electrodos: de carbono vítreo recubierto con una película de mercurio<sup>24</sup> como indicador.

De calomelano saturado como referencia.

De platino como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial: de  $-1,06$  volt a  $-2,36$  volt vs. ECS.

Velocidad de barrido: 2 volt/min.

Se usa el método de las adiciones sucesivas, agregando alícuotas de 20 microlitros de solución patrón de 314 ppm de Aldrin en benceno a un volumen de 5 ml de electrolito soporte.

Los resultados se presentan en la Figura 7.

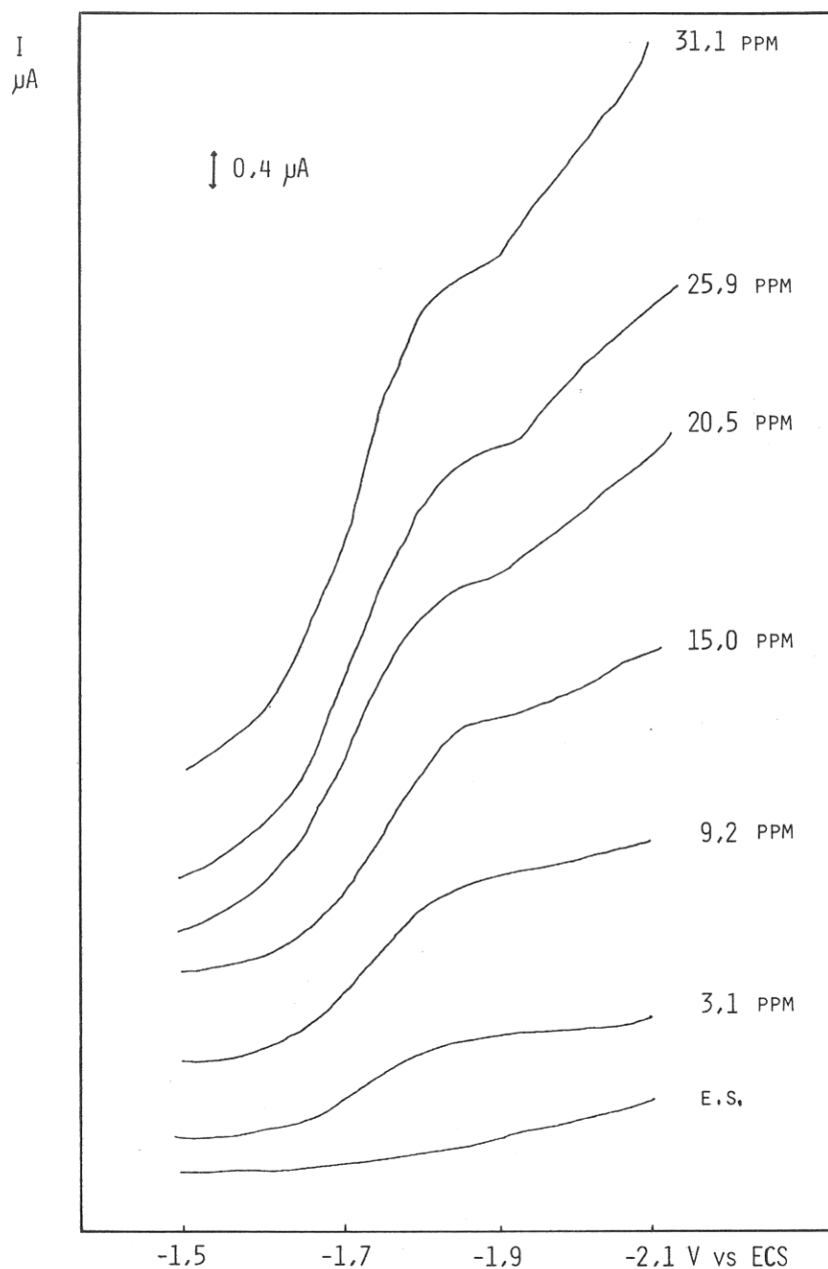


Figura N° 7. Análisis de Aldrin por voltametría de barrido lineal en cloruro de litio 1 M en DMSO como electrolito soporte (e.s.).

Como se observa en la figura se obtiene una onda definida, útil para una determinación cuantitativa.

Se estudió un rango de concentraciones entre 3,1 a 31,1 ppm observándose una respuesta lineal en dicho rango que cumple con la siguiente ecuación de la recta:

$$I/\mu\text{A} = 0,1267 C/\text{ppm} + 0,4875.$$

Con un índice de correlación  $r = 0,9992$ .

El límite de detección encontrado fue de 3,1 ppm.

La desviación es de un 1,4% en promedio en el rango de concentraciones con un  $E_p$  promedio de  $-1,84 \pm 0,03$  volt vs. ECS.

### III.4.2. Determinación de Aldrin mediante polarografía con muestreo de la corriente

La determinación de Aldrin por este método se realiza en las siguientes condiciones:

Electrolito: Cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido.

Electrodos: de carbono vítreo recubierto con una película de mercurio como indicador.

De calomelano como referencia.

De platino como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial desde  $-1,0$  volt hasta  $-2,5$  volt vs. ECS.

Velocidad de barrido: 5 mV/seg.

Se usa el método de las adiciones sucesivas, agregando alícuotas de 20<sup>o</sup> microlitros de solución estándar de 7860 ppm de Aldrin en heptano a un volumen de 10 ml de electrolito.

Los resultados se presentan en la Figura 8.

Como se observa en la Figura 8, con la técnica de muestreo de corriente se obtienen tres ondas características para el Aldrin.

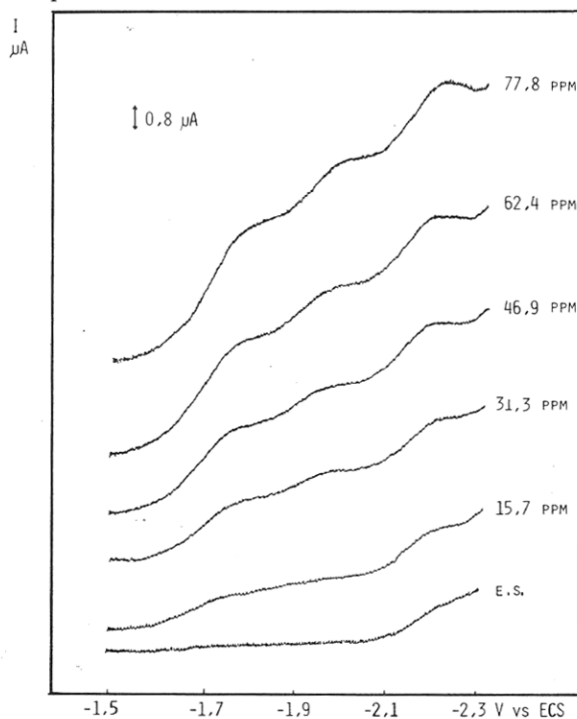


Figura N° 8. Análisis de Aldrin por polarografía con muestreo de la corriente en cloruro de litio 1 M en DMSO como electrolito soporte (e.s.).

Los potenciales de pico para cada una de las ondas son:

$$E_{p1} = -1,78 \pm 0,03 \text{ V vs. ECS}$$

$$E_{p2} = -2,03 \pm 0,22 \text{ V vs. ECS}$$

$$E_{p3} = -2,21 \pm 0,01 \text{ V vs. ECS}$$

Para las tres ondas se observa un rango de respuesta lineal entre 15,7 ppm a 77,8 con las siguientes ecuaciones de las rectas:

*Primera onda:*  $I/\mu\text{A} = 0,0597 \text{ C/ppm} - 0,0563$   
con un índice de correlación de  $r = 0,9991$

*Segunda onda:*  $I/\mu\text{A} = 0,0864 \text{ C/ppm} - 0,0764$   
con un índice de correlación de  $r = 0,9970$

*Tercera onda:*  $I/\mu\text{A} = 0,1055 \text{ C/ppm} - 0,0899$   
con un índice de correlación de  $r = 0,9939$

Desde el punto de vista analítico la tercera onda es la más adecuada para utilizarla en un análisis cuantitativo, ya que es la mejor definida y tiene una mejor pendiente.

Usando el mismo electrolito en un rango de concentración entre 7,1 ppm y 29,4 ppm se obtuvieron también tres ondas pero sin obtenerse respuesta lineal aunque es posible llegar a detectar cantidades del orden de 7,1 ppm.

### III.4.3. Determinación de Aldrin por voltametría de pulso diferencial

Las condiciones para efectuar una determinación de Aldrin mediante voltametría de pulso diferencial se detallan a continuación:

Electrolito soporte: Cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido.

Electrodos de carbono vítreo recubierto con una película de mercurio como electrodo de trabajo, de calomelano saturado como referencia, de platino como contraelectrodo.

Rango barrido de potencial:  $-1,0$  volt a  $-2,5$  volt vs. ECS.

Velocidad de barrido: 5 mV/seg.

Se usó el método de las adiciones sucesivas agregando alícuotas de 40 microlitros de solución patrón de 7860 ppm de Aldrin en heptano a un volumen de 10 ml de electrolito.

Los resultados se presentan en la Figura 9.

Como se observa en la Figura 9, se obtienen tres ondas definidas útiles para una determinación cuantitativa de Aldrin.

Las ecuaciones correspondientes son:

*Primera onda:*  $I/\mu\text{A} = 0,4157 \text{ C/ppm} - 2,9144$   
con un índice de correlación  $r = 0,9731$   
El rango de respuesta lineal comienza en 31,3 ppm

*Segunda onda:*  $I/\mu\text{A} = 0,4489 \text{ C/ppm} - 6,5944$   
con un índice de correlación  $r = 0,9587$   
El rango de respuesta lineal para esta onda comienza en 62,4 ppm

*Tercera onda:*  $I/\mu\text{A} = 0,4647 \text{ C/ppm} + 10,4709$   
con un índice de correlación  $r = 0,9072$  y un rango de respuesta lineal desde 62,4 ppm.

Los  $E_p$  encontrados son:

$$E_{p1} = -1,79 \pm 0,03 \text{ V vs. ECS}$$

$$E_{p2} = -2,00 \pm 0,00 \text{ V vs. ECS}$$

$$E_{p3} = -2,21 \pm 0,01 \text{ V vs. ECS}$$



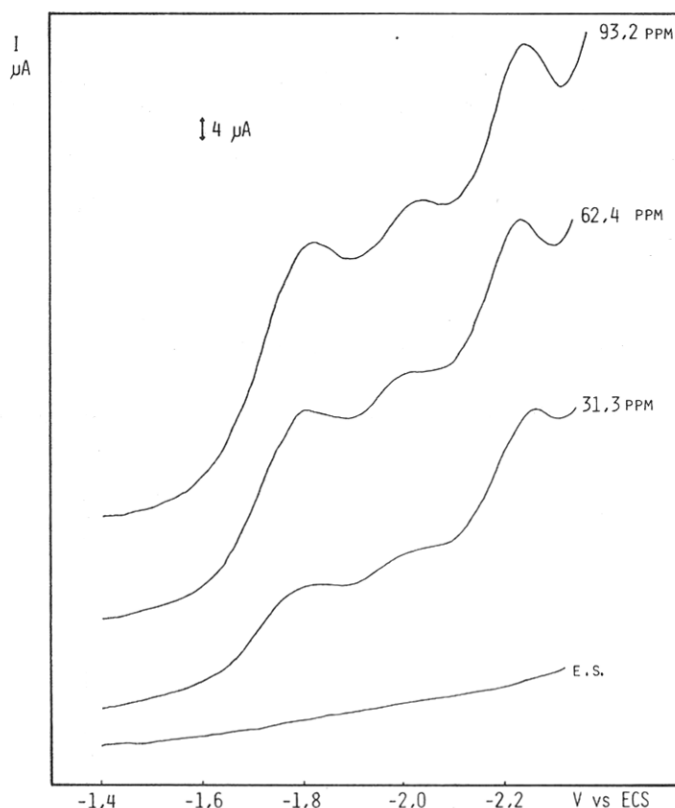


Figura N° 9. Análisis de Aldrin por voltametría de pulso diferencial con cloruro de litio 1 M en DMSO (e.s.).

Es indudable que al utilizar voltametría de pulso en la determinación cuantitativa de Aldrin se debe emplear la primera onda puesto que presenta una mejor correlación y un rango de respuesta lineal más amplio.

#### III.4.4. Discusión

En la determinación de Aldrin es necesario utilizar un electrolito no acuoso, puesto que este pesticida es insoluble en agua y presenta potenciales de reducción muy negativos, lo que obliga además al uso de un electrodo sólido (carbono vítreo recubierto con una película de mercurio), ya que se presentan problemas de goteo en los métodos polarográficos.

Al utilizar voltametría de pulso y de muestreo de corriente se obtienen tres ondas bien definidas útiles para una determinación cuantitativa. De estos dos métodos la voltametría de pulso presenta una alta corriente residual, lo que tiene como consecuencia un límite de detección muy alto (31 ppm), además la respuesta lineal no es tan buena como la de la voltametría con muestreo de corriente que, por otra parte, presenta un límite de detección más bajo (15 ppm).

Sin lugar a dudas el mejor método para la determinación cuantitativa de Aldrin es la voltametría de barrido lineal. Es una técnica más simple, más rápida y se obtiene una sola onda muy adecuada para fines analíticos con un límite de detección del orden de 3 ppm.

### III.5. DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE DIELDRIN

#### III.5.1. Determinación de Dieldrin mediante voltametría de barrido lineal

Las condiciones voltamétricas para la obtención de la curva de calibración para el Dieldrin se indican a continuación:

Electrolito: Cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido.

Electrodo: de carbono vítreo recubierto con una película de mercurio como indicador, de calomelano saturado como referencia, de platino como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial: -1,0 volt a -2,1 volt vs. ECS (para concentraciones hasta 44,7 ppm).

Rango de barrido de potencial: -1,0 volt a -2,7 volt vs. ECS (para concentraciones mayores que 50 ppm).

Velocidad de barrido: 2 V/min.

Se utiliza el método de las adiciones sucesivas agregando alícuotas de 50 ó 100 microlitros de una solución patrón de 293,2 ppm de Dieldrin en benceno a 5 ml de electrolito soporte.

Los resultados para concentraciones menores de 50 ppm se presentan en la Figura 10.

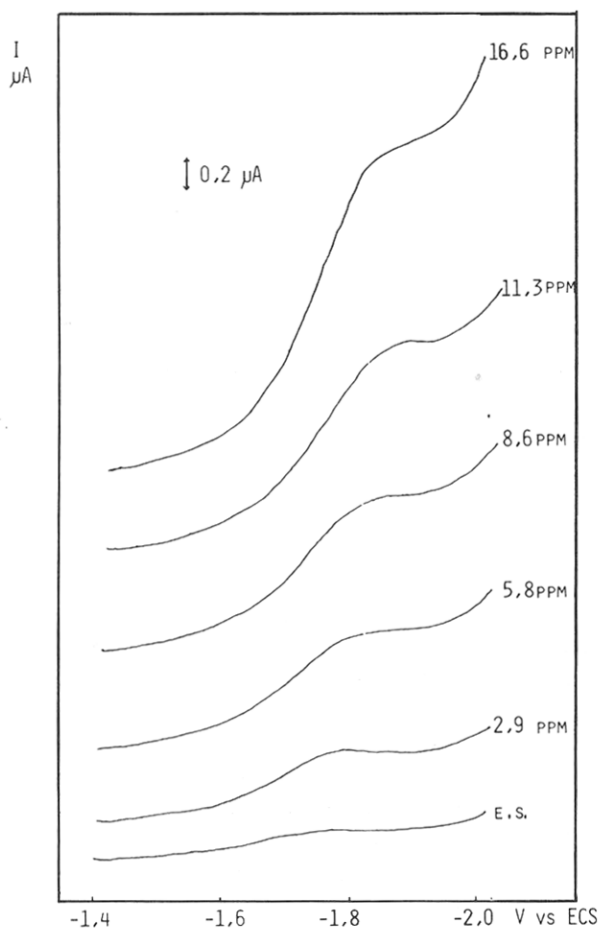


Figura N° 10. Análisis de Dieldrin mediante voltametría de barrido lineal en cloruro de litio 1 M en DMSO (e.s.).

Se puede observar que para concentraciones menores que 50 ppm y considerando el rango de barrido se aprecia una sola onda bien definida útil para propósitos cuantitativos.

En el rango de concentraciones estudiado hay respuesta lineal desde 5,8 ppm con la siguiente ecuación de la recta:

$$I/\mu A = 0,1265 C/\text{ppm} + 0,3426$$

con un índice de correlación  $r = 0,9986$  y un límite de detección de 2,9 ppm.

El potencial de pico es  $-1,88 \pm 0,03$  volt vs. ECS.

Para concentraciones sobre 50 ppm es posible extender el rango de barrido hasta  $-2,7$  volt y se observan así tres ondas características para el Dieldrin.

Se aprecia asimismo que la primera onda pierde definición en la medida que aumenta la concentración, en cambio se hacen más nítidas la segunda y la tercera onda.

Para las tres ondas hay una respuesta lineal desde 58 ppm y por lo tanto son útiles para un análisis cuantitativo.

Las ecuaciones de las curvas de calibración para cada una de las ondas son:

- Primera onda:*  $I/\mu A = 0,0740 \text{ C/ppm} - 0,6786$   
con un índice de correlación  $r = 0,9947$  y un  $E_p = -1,85 \pm 0,03 \text{ V vs. ECS}$
- Segunda onda:*  $I/\mu A = 0,0986 \text{ C/ppm} - 0,3818$   
con un índice de correlación  $r = 0,9989$  y un  $E_p = -2,03 \pm 0,03 \text{ V vs. ECS}$
- Tercera onda:*  $I/\mu A = 0,1279 \text{ C/ppm} + 0,1405$   
con un índice de correlación  $r = 0,9966$  y un  $E_p = -2,27 \pm 0,04 \text{ V vs. ECS}$ .

De los resultados expuestos se concluye que para el análisis de Dieldrin mediante voltametría de barrido lineal es necesario utilizar la primera onda ( $E_p = -1,88 \text{ V vs. ECS}$ ) para concentraciones menores que 50 ppm y la tercera onda ( $E_p = -2,27 \text{ V vs. ECS}$ ) para concentraciones sobre 50 ppm considerando la definición y la pendiente obtenida con esta onda.

### III.5.2. Determinación de Dieldrin mediante voltametría de pulso diferencial

Las condiciones voltamétricas para la obtención de la curva de calibración se indican a continuación.

Electrolito: Cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido.

Electrodo: de carbono vítreo recubierto con una película de mercurio como indicador, de calomelano saturado como referencia, de platino como contraelectrodo.

Rango de barrido de potencial:  $-1,0$  volt a  $-2,4$  volt vs. ECS.

Velocidad de barrido: 5 mV/seg.

Se utiliza el método de las adiciones sucesivas agregando alícuotas de 50 microlitros de una solución de 7330 ppm de Dieldrin en n-heptano a 10 ml de electrolito soporte.

Los resultados se presentan en la Figura 11.

En la Figura se observan tres ondas donde sólo las dos primeras sirven para fines cuantitativos. Con la tercera onda no se obtiene una respuesta lineal.

En el rango de concentraciones estudiado hay respuesta lineal para la primera y segunda onda desde 36 ppm a 144 ppm con las siguientes ecuaciones de la recta:

- Primera onda:*  $I/\mu A = 0,2078 \text{ C/ppm} + 3,0886$   
con un índice de correlación  $r = 0,9982$   $E_p = -1,73 \pm 0,01 \text{ V vs. ECS}$
- Segunda onda:*  $I/\mu A = 0,2134 \text{ C/ppm} + 4,6858$   
con un índice de correlación  $r = 0,9951$   $E_p = -1,88 \pm 0,01 \text{ V vs. ECS}$

### III.5.3. Discusión

De los resultados obtenidos para el análisis de Dieldrin mediante voltametría de barrido lineal y voltametría de pulso diferencial se aprecia que la primera técnica es claramente superior tanto por el límite de detección (2,9 ppm contra 36 ppm) como por el rango de respuesta lineal (58 ppm a 168 ppm contra 36 a 144 ppm) y por la definición de los picos. En voltametría de barrido lineal se observa que las tres ondas son utilizables analíticamente, sin embargo se tienen los mejores resultados con la primera onda si se trata de bajas concentraciones.

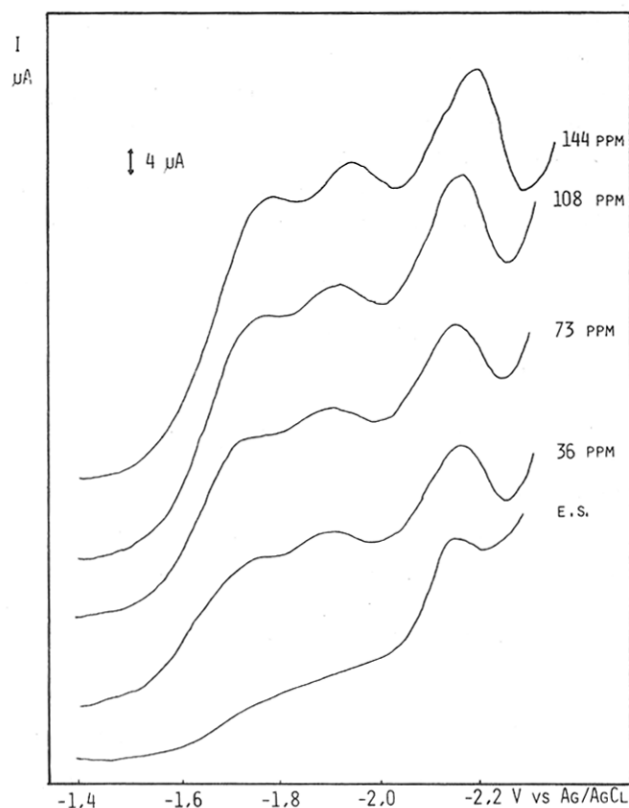


Figura N° 11. Análisis de Dieldrin por voltametría de pulso diferencial en cloruro de litio 1 M en DMSO (e.s.).

### III.6. CONCLUSIONES GENERALES

En la Tabla 1 se presenta un cuadro comparativo que resume todas las técnicas aplicadas a cada uno de los pesticidas considerados en el presente estudio.

Observando los valores se puede concluir que para los pesticidas organofosforados los mejores resultados se obtienen utilizando polarografía de pulso diferencial con la que se alcanzan límites de detección del orden de 0,1 ppm.

Para los pesticidas organoclorados, los mejores resultados se obtienen utilizando un electrodo sólido de carbono vítreo recubierto con mercurio. Es importante consignar que un electrodo de este tipo no ha sido utilizado anteriormente para fines electroanalíticos de pesticidas. Dicho electrodo tiene una gran ventaja en solventes como el dimetilsulfóxido, ya que no presenta irregularidades en el goteo, que es el principal problema del electrodo de gota de mercurio en los solventes no acuosos. El rango de potencial en el cual se puede utilizar es amplio y semejante al del mercurio.

El sistema propuesto (electrolito-electrodos) permite tanto estudiar compuestos organoclorados como establecer una metódica de análisis confiable reproducible y con un límite de detección del orden de 1 ppm.

Así se propone en este trabajo un método de análisis, para Aldrin y Dieldrin: la voltametría de barrido lineal, empleando un electrodo indicador de carbono vítreo recubierto con mercurio y un electrolito soporte constituido por cloruro de litio 1N en dimetilsulfóxido.

Hasta ahora no existía ningún método de análisis polarográfico propuesto para estos pesticidas, limitándose la información al comportamiento de algunos de ellos.

Tabla 1  
RESULTADOS Y CONDICIONES DE ANALISIS

Pesticida	Método	Condiciones	Rango Respuesta Lineal	Límite Detección y Epico
PARATIÓN	P.P.D.	Electrolito: Acetato de sodio en acetona	Desde 0,19 ppm	0,10 ppm
		Rango Pot.: -0,3 a -0,7V vs. Ag/AgCl Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$I_{\mu A} = 4,125 \text{ C/ppm} - 0,522$ $r = 0,9960$	-0,51V vs. Ag/AgCl
DIMETOATO	P.P.D.	Electrolito: $\text{KHSO}_4$	Desde 40 ppm	20 ppm
		Rango Pot.: -0,1 a -0,4V vs. Ag/AgCl Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$I_{\mu A} = 0,0167 \text{ C/ppm} - 0,2635$ $r = 0,9985$	-0,26V vs. Ag/AgCl
		Electrolito: $\text{K}_2\text{SO}_4$	20 a 99 ppm ( $E_{p1}$ y $E_{p2}$ )	20 ppm
		Rango Pot.: -0,2 a -1,5V vs. Ag/AgCl Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$I_{\mu A} = 0,0247 \text{ C/ppm} + 0,0194$ $r = 0,9957$ ( $E_{p1}$ ) $I_{\mu A} = 0,0322 \text{ C/ppm} - 0,5148$ $r = 0,9929$ ( $E_{p2}$ )	$E_{p1} = -0,44\text{V vs. Ag/AgCl}$ $E_{p2} = -1,34\text{V vs. Ag/AgCl}$
DDT	P.P.D.	Electrolito: KOH	0,10 a 1,2 ppm	0,10 ppm
		Rango Pot.: -0,3 a -0,6V vs. Ag/AgCl Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$I_{\mu A} = 4,0970 \text{ C/ppm} - 0,2267$ $r = 0,9990$	-0,44V vs. Ag/AgCl
	P.P.D.	Electrolito: $\text{Br}(\text{CH}_3)_4\text{NH}_4$ en acetona-etanol	Desde 1,89 ppm	0,96 ppm
		Rango Pot.: -0,45 a -0,95V vs. Ag/AgCl Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$I_{\mu A} = 0,7631 \text{ C/ppm} - 0,4982$ $r = 0,9971$	-0,72V vs. Ag/AgCl
V.B.L.	V.B.L.	Electrolito: LiCl 1M/DMSO	Desde 4,6 ppm	4,6 ppm
		Rango Pot.: -1,0 a -2,3V vs. ECS Veloc. Barrido: 2V/min	$I_{\mu A} = 0,1522 \text{ C/ppm} - 0,6892$ $r = 0,9940$	-1,72V vs. ECS

Continuación Tabla 1.

Pesticida	Método	Condiciones	Rango Respuesta Lineal	Límite Detección y Epico
ALDRIN	V.B.L.	Electrolito: LiCl 1M/DMSO	3,1 a 31 ppm	3,1 ppm
		Rango Pot.: -1,06 a -2,36V vs. ECS Veloc. Barrido: 2V/min	$I/\mu A = 0,1267C/ppm + 0,4875$ $r = 0,9992$	-1,84V vs. ECS
P.M.C.		Electrolito: LiCl 1M/DMSO	15,7 a 77,8 ppm (Ep <sub>1</sub> , Ep <sub>2</sub> , Ep <sub>3</sub> )	7,1 ppm
		Rango Pot.: -1,0 a -2,5V vs. ECS	$I/\mu = 0,0597/ppm - 0,0563$	Ep <sub>1</sub> = -1,78V vs. ECS
		Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$r = 0,9991$ (Ep <sub>1</sub> )	Ep <sub>2</sub> = -2,03V vs. ECS
			$I/\mu A = 0,0864C/ppm - 0,0764$ $r = 0,9970$ (Ep <sub>2</sub> )	Ep <sub>3</sub> = -2,21V vs. ECS
V.P.D.		Electrolito: LiCl 1M/DMSO	31 a 154 ppm (Ep <sub>1</sub> )	31 y 62 ppm
		Rango Pot.: -1,0 a -2,5V vs. ECS	62 a 154 ppm (Ep <sub>2</sub> y Ep <sub>3</sub> )	Ep <sub>1</sub> = -1,79V vs. ECS
		Veloc. Barrido: 5 mV/seg	$I/\mu A = 0,4157C/ppm - 2,9144$ $r = 0,9731$ (Ep <sub>1</sub> )	Ep <sub>2</sub> = -2,00V vs. ECS
			$I/\mu A = 0,4489C/ppm - 6,5944$ $r = 0,9587$ (Ep <sub>2</sub> )	Ep <sub>3</sub> = -2,21V vs. ECS
DIELDRIN	V.B.L.	Electrolito: LiCl 1M/DMSO	Desde 5,8 ppm (Ep <sub>1</sub> )	2,9 ppm
		Rango Pot.: -1,0 a -2,7V vs. ECS	$I/\mu A = 0,1265C/ppm + 0,3426$	Ep <sub>1</sub> = -1,88 vs. ECS
		Veloc. Barrido: 2V/min	$r = 0,9986$	Ep <sub>2</sub> = -2,03 vs. ECS
			Desde 58 ppm (Ep <sub>2</sub> , Ep <sub>3</sub> ) $I/\mu A = 0,0986C/ppm - 0,3818$ $r = 0,9989$ (Ep <sub>2</sub> )	Ep <sub>3</sub> = -2,27 vs. ECS
		$I/\mu A = 0,1279C/ppm + 0,1405$ $r = 0,9966$ (Ep <sub>3</sub> )		

Continuación Tabla I

Pesticida	Método	Condiciones	Rango Respuesta Lineal	Límite Detección y Epico
DIELDRIN	V.P.D	Electrolito: LiCl 1M/DMSO Rango Pot.: -1,0 a -2,4V vs. ECS Veloc. Barrido: 5 mV/seg	36 a 144 ppm (Ep <sub>1</sub> y Ep <sub>2</sub> ) I/μA = 0,2078C/ppm + 3,0886 r = 0,9982 (Ep <sub>1</sub> )  I/μA = 0,2134C/ppm + 4,6858 r = 0,9951 (Ep <sub>2</sub> )	36 ppm Ep <sub>1</sub> = -1,73V vs. ECS Ep <sub>2</sub> = -1,88V vs. ECS

P.P.D. = Polarografía de Pulso Diferencial  
V.B.L. = Voltametría de Barrido Lineal  
P.M.C. = Polarografía con Muestreo de la Corriente  
V.P.D. = Voltametría de Pulso Diferencial

## BIBLIOGRAFIA

1. BROWN A.W.A.; *Insect Control by Chemicals*. New York, John Wiley Sons, Inc. 1956.
2. PRESTON, S.T. Jr; *A Guide to the Analysis of Pesticides by gas chromatography*. Evanston, Illinois, Polyscience Corporation, 1966.
3. ZWEIG G.; *Analytical methods for pesticides, Plant Growth Regulators and food additives*. New York, Academic Press, Vol. I, 1963.
4. G. RALPH D. COULON; *Liquid Chromatography Lectures*. Perkin Elmer, 1972.
5. GODED A.; *Técnicas aplicadas al análisis de pesticidas*. 454, Madrid, Ed. Dossat. S.A. 1967.
6. GUNTHER F.A. y BLIM, R.C.; *Analysis of Insecticides and Acaricides*. New York, Interscience Publishers, Inc. 1955.
7. W.F. SMITH; *Polarography of Molecules of Biological Significance*. Academic Press, Chap. 8, 1979.
8. JUD B. FLATO; *The Renaissance of Polarography* Anal. Chem. 44, 75A, 1972.
9. C. BOLLET, M. CAUDE et R. ROSSET; *Analysis* 6, N° 2, 54 (1978).
10. G.E. BATLEY, B.K. AFGAN, J.; *Electroanal. Chem.* 125, N° 2, 437 (1981).
11. R.R. ROWE; *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.* 13, part 8, 232 (1976).
12. G. ZWEIG; *Analytical methods for pesticides, Plant growth Regulator and Food Additives*. Acad. Press Vol. 2, 3, 1964.
13. *Pesticide Analytical Manual*, Vol. 1, US Food and Drug Administration (Rev. 711/70).
14. NAGNIOT, P.; *Analyt. Chim. Acta*, 31, 166 (1964).
15. RADOMSKI J.L.; *Ind. Med. Surgery* 34, 134 (1965).
16. KELLER, H. HOCHWELER, M. and HALBAN, H.; *Helv. Chim. Acta* 29, 512 (1946).
17. FEHER, F. and MONIEN, H. Z.; *Anal. Chem.* 204, 19 (1964).
18. BREZINA, M. and ROMAZANOVICH N. P.; *Zavod. Lab.* 27, 1953 (1961).
19. DAVIDEK, J. and JANICEK, G.; *Experientia*, 17, 473 (1961).
20. ROMAZANOVICH, N. and BREZINA, K.E.; *Zav. Lab.* 27, 1453 (1961).
21. VOLKE, J. SLAMNIK.; *Polarography and related methods* 1981, cap. 4, pág. 175-202, 1981.
22. E.G.G. PARC Application note 108 *Why deaeration and How*.
23. RAYMOND J. GAJAN and JAMES LINK. *Journal of the A.O.A.C.* 47, N° 6, 1119 (1964).
24. D. JAGNER.; *Anal. Chem.* 50, 1924 (1978).