

OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE DISSULFETO DE CARBONO PARA APLICAÇÃO NA ANÁLISE DE RESÍDUOS DE DITIOCARBAMATOS POR CG/FPD.

E. F. Fay¹, *R. B. Abakerli¹, M. A. Rosa¹ e D. R. C. Souza¹

1- Embrapa Meio Ambiente. Caixa Postal 69. Jaguariúna, SP, Brasil, CEP 13820-000; *E-mail: abakerli@cnpm.embrapa.br

RESUMO. Foram otimizadas as condições para separação cromatográfica de CS₂ na análise de ditiocarbamatos por cromatografia gasosa utilizando detector fotométrico de chama no modo enxofre. Foram utilizadas as colunas capilares: Chrompack CP-SIL 8-CB de 5% fenil 95% metilpolisiloxano de 50m x 0,32mm x 1,2µm; Restek RTX-1, 100% dimetilpolisiloxano com 30m x 0,32mm x 4µm e a megabore de poliestireno divinilbenzeno, HP PLOT-Q de 30m x 0,53mm x 40µm. Para cada coluna foi obtido o limite de detecção de 0,05µg mL⁻¹; 0,27µg mL⁻¹ e 0,03µg mL⁻¹, respectivamente. A coluna HP Plot-Q foi a que permitiu melhor quantificação do dissulfeto de carbono tendo apresentado resolução e simetria de pico muito superior as demais colunas avaliadas.

ABSTRACT. It was optimized the chromatographic separation of CS₂ for application in dithiocarbamate residue analysis by gas chromatography using photometric detector of flame in the sulfur mode. Were evaluated the columns: Chrompack CP-SIL 8CB of 5% phenyl 95% methylpolysiloxane of 50m x 0,32mm x 1,2µm; Restek RTX-1, of 100% dimethylpolysiloxane with 30m x 0,32mm x 4µm and the megabore column of divinylbenzene polystyrene, HP PLOT-Q of 30m x 0,53mm x 40µm.

For each column was established the limit of detection which were of 0,05µg mL⁻¹; 0,27µg mL⁻¹ and 0,03µg mL⁻¹ respectively. Column HP PLOT-Q was the one that better allowed quantification of carbon disulfide having presented a resolution and peak symmetry superior to the other evaluated columns.

1.- Introdução

Os fungicidas do grupo dos alquilenobis(ditiocarbamatos) são muito utilizados na agricultura, devido ao seu amplo espectro de ação e mantêm registro para praticamente todas as frutas e hortaliças. Em função da sua baixa solubilidade nos solventes comumente utilizados para extrações de pesticidas e da sua instabilidade durante o manuseio das amostras, os métodos que determinam os seus resíduos são indiretos e fundamentam-se na quantificação do dissulfeto de carbono (CS₂), gerado na hidrólise ácida da amostra bruta (Cicotti, 2003). É conhecido que em algumas culturas, como as pertencentes à família das Brassicaceas (Perz et al., 2000) e das Caricaceas (Abakerli et al., 2004), existe formação endógena de dissulfeto de carbono, assim

como de outros compostos voláteis de enxofre que, podem ser um fator de interferência e conduzir a resultados falso positivos, principalmente quando os limites máximos de resíduos (LMR) são estabelecidos na sensibilidade do método analítico. Desse modo, a seletividade do método, torna-se extremamente importante nas determinações dos resíduos de ditiocarbamatos. Os métodos que fazem uso da cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (de Kok et al., 2000), fotometria de chama (Ahmad et al., 1996) ou espectrometria de massas (Harrington et al., 1998) vêm ganhando popularidade em função da maior seletividade apresentada quando comparados ao método tradicional de Keppel (1971). A detecção por fotometria de chama no modo enxofre é mais seletiva, porém, menos sensível que a de captura de elétrons. Assim, torna-se importante a resolução dos compostos na coluna cromatográfica.

O objetivo deste trabalho foi estabelecer condição cromatográfica otimizada para a quantificação de CS₂, em mamão, o qual apresenta geração fitogênica de CS₂ e de outros compostos sulfurados, com o uso de três diferentes colunas.

2.- Material e métodos

O dissulfeto de carbono (CS₂), foi analisado em cromatógrafo gasoso HP-6890 equipado com detector fotométrico de chama com filtro no modo enxofre. As condições cromatográficas para análise de CS₂ em coluna megabore de poliestireno divinilbenzeno, HP PLOT-Q de 30m x 0,53mm x 40µm foram fluxo de gás de arraste 7,0mL min⁻¹, temperatura do injetor 150°C, splitless, temperatura do detector 200°C, programação do forno 80°C por 3min, 10°C min⁻¹ até 250°C. Para a coluna Restek RTX-1, 100% dimetilpolisiloxano com 30m x 0,32mm x 4µm de espessura de filme as condições foram: fluxo de gás de arraste 2,6mL min⁻¹, temperatura do injetor 150°C; splitless, temperatura do forno 50°C por 7min; rampa 50°C min⁻¹ até 250°C. As condições cromatográficas para análise em coluna capilar Chrompack CP-SIL 8CB de 5% fenil 95% metilpolisiloxano de 50m x 0,32mm x 1,2µm foram fluxo de gás de arraste 2,6mL min⁻¹, temperatura do injetor 200°C; splitless, temperatura do forno 50°C por 7min; rampa 50°C min⁻¹ até 150°C.

Soluções padrão de dissulfeto de carbono em iso-octano foram preparadas pela diluição sucessiva de uma solução concentrada de 1000µg mL⁻¹, preparada a 20°C, pela adição de 80µL de dissulfeto de carbono, grau pa, em um balão volumétrico de 100mL contendo iso-octano. As concentrações das soluções de trabalho estiveram na faixa

de 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,06 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para a determinação do LOD na coluna HP PLOT-Q; 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 e 0,30 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para a coluna RTX-1 e 0,02, 0,03, 0,04, 0,06 e 0,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para a coluna CP SIL 8-CB.

O limite de detecção (LOD), em cada condição analítica, foi obtido calculando o desvio padrão residual (DPr) e o coeficiente angular (a), conforme a Eq. 1, resultantes das curvas de regressão obtidas com as diferentes colunas, construídas com seis a doze injeções das soluções de padrão de dissulfeto de carbono em iso-octano.

$$\text{LOD} = \frac{3,3 \text{ DP } r}{a} \quad (1)$$

3.- Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os cromatogramas obtidos para padrão de CS_2 na concentração de 0,06 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em coluna de CP SIL 8-CB, tempo de retenção de 4,38 minutos (Fig. 1A), HP PLOT-Q, tempo de retenção 8,80 minutos (Fig. 1B) e RTX-1, tempo de retenção 5,01 minutos (Fig. 1C).

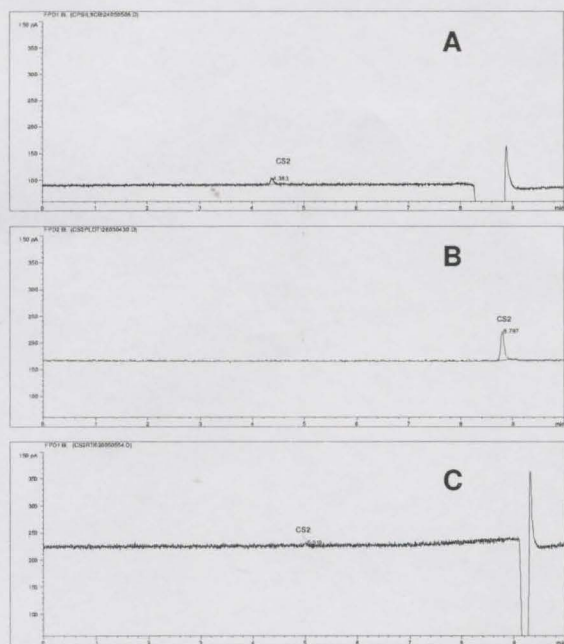


Figura 1. Cromatogramas de solução padrão de CS_2 0,06 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em colunas CP SIL 8-CB (A), HP PLOT -Q (B) e RTX -1 (C)

A coluna CP SIL 8 - CB apesar de permitir a detecção de concentrações da ordem de 0,02 $\mu\text{g mL}^{-1}$ apresenta uma forte interação com o analito fornecendo um pico com cauda. Em função do achatamento do pico pela formação da cauda, concentrações no intervalo de 0,02, 0,03 e 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$ não apresentam diferença de resposta proporcional ao aumento das concentrações. Na coluna RTX-1, específica para análise de compostos sulfurados voláteis o CS_2 só começa a ser identificado a partir de uma

concentração de 0,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Na coluna HP PLOT foi observada a melhor simetria do pico, permitindo que concentrações da ordem de 0,02 $\mu\text{g mL}^{-1}$ possam ser quantificadas.

3.1 Limite de detecção de CS_2

As Figuras 2, 3 e 4 mostram as curvas de regressão obtidas para cada condição analítica avaliada.

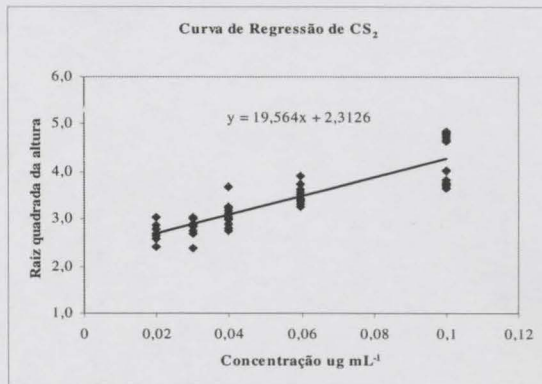


Figura 2. Curva de regressão de CS_2 em coluna CP SIL 8-CB

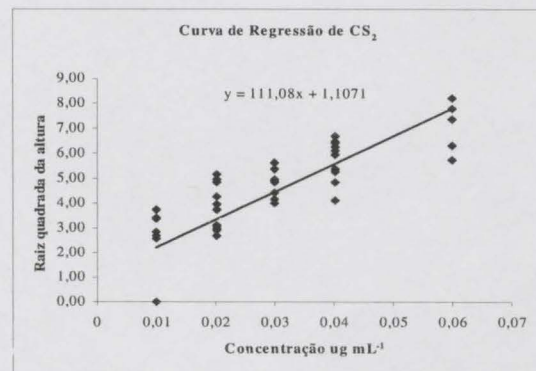


Figura 3. Curva de regressão de CS_2 em coluna HP PLOT-Q

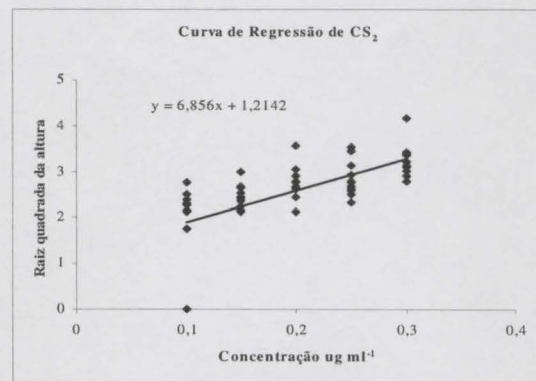


Figura 4. Curva de regressão de CS_2 em coluna RTX - 1

Os limites de detecção obtidos através dessas curvas foram de 0,05µg mL⁻¹; 0,03µg mL⁻¹ e 0,27µg mL⁻¹, nas colunas CP-SIL 8- CB, HP-Plot-Q e RTX-1 respectivamente. Esses limites quando utilizados para estabelecer o limite de quantificação do método de análise de ditiocarbamatos em mamão, que faz uso de 50g de amostra e 25ml de isoocetano são equivalentes a 0,025, 0,015 e 0,14 mg de CS₂ por kg⁻¹ de mamão.

As diferenças observadas nos limites de quantificação entre o uso da coluna CP SIL 8 - CB versus a coluna HP PLOT-Q não são significativas. Porém, verifica-se que para a matriz de mamão, que apresenta outros compostos voláteis de enxofre, a análise de CS₂ na CP SIL 8 CB não é a mais adequada em função da resolução e simetria dos picos não ser boa, visto que o dissulfeto de carbono elui na cauda de um pico de interferente (Figura 5).

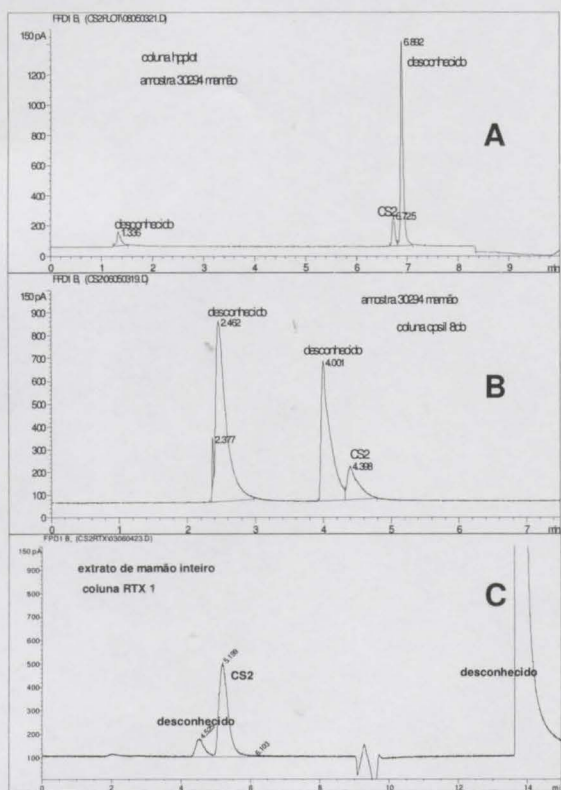


Figura 5. Cromatogramas de extrato de mamão em coluna HP PLOT-Q (A), CP Sil - 8 CB (B) e RTX-1 (C).

4.- Conclusão

A resolução e simetria de picos muito superior observada pelo uso da coluna megabore HP Plot-Q, permite melhor quantificação do dissulfeto de carbono em extratos de matrizes com geração fitogenica de compostos sulfurados.

Agradecimentos. Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) processo 480082/01-4 e ao Programa de Produção Integrada de Frutas do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento do Brasil.

Bibliografia

- Abakerli, R.B., Rodrigues, N.R., Medina, V.M., Fay, E.F., Sparrapan, R., Eberlin, M.N., de Souza, D.R.C., Rodrigues, E.G.R., Galvão, T.D.L., Rosa, M.A., Martins, D. dos S., Yamanishi, O.K., Toledo, H.H.B. e Bonifácio, A. Endogenous generation of CS₂ during dithiocarbamate residue analysis in *Carica papaya* L. EPRW 2004 5th European Pesticide Residue Workshop, Book of Abstracts, p. 68 Stockholm, Sweden.
- Ahmad, N.; Guo, L.; Mandarakas P., Farah, V.; E Appleby, S., E Gibson T. *Headspace gas-liquid Chromatographic Determination of dithiocarbamate Residues in Fruits and Vegetables with Confirmation by conversion to Ethylenethiourea*. J. Assoc. Off. Anal. Chem. v. 79, p. 1417 - 1422, 1996.
- Cicotti, M. Alkylenebis(dithiocarbamates). In: LEE, P. W. (Ed.). *Handbook of residue analytical methods for agrochemicals*. Chichester: John Wiley, 2003. p. 1089-1098.
- Harrington, P., Horner J., Hird, S. Griffiths T., Reynolds S.L. Modification of the method for measurement of dithiocarbamate residues as carbon disulfide in fruit and vegetables, Final Report FD 98/46, 34 pages, CSL, York 1998.
- Keppel, G.E. *Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method*. J. Assoc. Off. Anal. Chem. v.5, 528-532 1971.
- Kok, A. De; Bodegraven, P. van. *The determination of dithiocarbamate pesticides in fruits, vegetables and cereals via iso-octane extraction of carbon disulfide and subsequent GC-ECD analysis*, EPRW 2000 -Third European Pesticide Residue Workshop: Book of Abstracts. York. UK. 2000. p. 170.
- Perz, R. C.; Lishaut, H. Van; Schwack, W. CS₂ blinds in Brassica crops: *False positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, v. 48, p. 792-796, 2000.