

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



MONOGRAFIA

**ESTUDIO MONOGRAFICO DE LA DETERMINACION
DE ALGUNOS PESTICIDAS EN CEREALES POR
CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR.**

**JAVIER GUTIERREZ PONTON
INGENIERO QUIMICO**

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E .

| | |
|--|----|
| Introducción..... | 1 |
| I Cromatografía..... | 2 |
| II Pesticidas..... | 12 |
| III Nombre y Fórmulas..... | 15 |
| IV Técnicas de Extracción y Separación de <u>Pes</u> ticidas..... | 19 |
| V Método para Preparar el Material para Co- lumnas..... | 23 |
| VI Técnicas..... | 27 |
| VII Notaciones..... | 43 |
| VIII Discusión y Conclusiones..... | 44 |
| IX Bibliografía..... | 47 |

I N T R O D U C C I O N

Uno de los problemas más controvertidos de los últimos años es el uso masivo y sistemático de pesticidas, y las cantidades usadas se incrementan diariamente. El desprecio indudable a los daños causados por el uso no adecuado de estos materiales, afecta y son expresados por efectos dañinos, alrededor de esto se han manejado un sin número de argumentos - en pro y en contra, las conclusiones más firmes que se desprenden son las siguientes:

- A) Que los residuos que dejan los pesticidas sí tienen efectos contaminantes.
- B) Que como consecuencia de esa contaminación ya hay especies animales que han sido dañados.
- C) Que la política, sobre el uso de pesticidas debe ser consecuencia de los niveles residuales presentes y de las necesidades económicas de cada región.
- D) Que en la mayoría de los países, como en el caso de México, no hay información suficiente para establecer esas políticas.

El presente trabajo bibliográfico trata de llevar una descripción somera, como nos es posible, de la determinación cromatográfica de los residuos de pesticidas en los cereales más comunes, deseando contribuir un poco, a la información existente al respecto.

GENERALIDADES

I CROMATOGRAFIA

I.I.- Historia de la Cromatografía

En 1906 el investigador ruso Tswett, (considerado por muchos como el padre de la cromatografía) realizó un experimento, que pasó a ser legendario, con el cual demostró que el color verde de las hojas está originado por distintas - sustancias coloridas, experimento al que la cromatografía (literalmente escritura de colores) debe además su nombre.

En el año de 1950, hace aproximadamente un cuarto de siglo desde que comenzó el desarrollo sistemático de la cromatografía, es decir la cromatografía de papel como técnica de análisis, fue llevada a cabo por un grupo de investigadores británicos, constituyendo así una base para un método que finalmente se convertiría en el método principal y más utilizado de separación, en el campo de la química.

Uno de los colaboradores más inspirado de este grupo, fue el profesor Dr. A. J. P. Martin, que por su trabajo en este terreno recibió en 1952 el premio Nobel de química.

A pesar de que la cromatografía en sus distintas formas ha llegado en el mundo de la química a pertenecer a las tareas rutinarias, sigue con todo el vigor el hecho de que - una caja con botones tan complicada como es un cromatógrafo de gas, continúa siendo para los no profesionales un extraño inscriptor totalmente automático con el que se puede hacer mucho, pero no comprenden qué es exactamente.

Todos nosotros seguramente alguna vez nos hemos formulado la pregunta ¿Qué es la cromatografía?.

La cromatografía puede definirse como la técnica de separación de una mezcla de sustancias, separación que se basa en la diferente velocidad con que se mueve cada una de ellas a través de un medio poroso, al ser arrastradas por un disolvente en movimiento.

I.II.- Cromatografía de Papel.

Cuando dejamos caer una gota de "tinta" sobre un papel se cante, sabemos por experiencia que la tinta es chupada ó absorbida fácilmente por la superficie porosa.

Pongamos ahora el papel poroso con la gota de tinta en un fondo de agua (disolvente). El agua subirá poco a poco por el papel, y la mancha de tinta, que tiende a disolver se en el agua, se hallará expuesta a dos influencias; --- tiende a ascender con el agua, pero es retenida por la fibra de papel. Ahora bien, resulta que éstas fuerzas no son iguales para clases de tintas diferentes. Una sería más soluble que la otra, y también la fuerza con que son absorbidas difiere por lo general. Por lo tanto, tomando en cuenta esto, si vertemos una mezcla de tintas en papel poroso y repetimos la prueba antes mencionada, un color se disolverá primero que el otro en el agua, de manera -- que después de algún tiempo se verán separadas en el pa--pel. Con éste experimento queda demostrado el principio de la cromatografía.

El principio es, en el fondo, que cada sustancia se ve -- forzada a elegir entre una fase no-móvil (estática ó estacionaria) y una fase en movimiento (dinámica ó eluyente).

La fase estática es en este caso el papel, la fase móvil el agua, o sea que para cada sustancia la elección es distinta

Otras formas distintas de cromatografía son:

- a.- Cromatografía de capa fina: Es el método más estrechamente relacionado a la cromatografía de papel.
- b.- Cromatografía de columna: Es la forma básica de la cromatografía.
- c.- Cromatografía de gas: Es una variante muy mecanizada y automatizada de la cromatografía de columna.

I.III.- Cromatografía de Capa Fina.

Para la cromatografía de capa fina se usa en lugar de papel una placa de cristal, donde se coloca una capa muy fina, y sobre todo muy igual ó uniforme, de sustancia absorbente -- (p.e. óxido de aluminio) como fase estacionaria, (se hace - diluyendo la sustancia hasta obtener una pasta, que se extiende sobre la placa de cristal, dejando hasta que se seque). Después se coloca una pequeña cantidad de la mezcla que hay que separar, en la placa, y a continuación se coloca en un depósito, con una sustancia líquida, (fase móvil, solvente ó eluyente). Como sustancia móvil, se usa generalmente disolventes orgánicos, como por ejemplo benceno, cloroformo, acetona, etc., ó una mezcla de ellos.

I.IV.- Cromatografía de columna.

Los procesos básicos responsables de las separaciones cromatográficas son, absorción y separación o partición. La última es más popular. Aunque las separaciones pueden llevarse a cabo por medio del análisis de elución, frontal, y de

desplazamiento, en la práctica, la técnica de elución es la más común y la única que se considera.

I.V.- Cromatografía de gas.

La cromatografía de gas es una técnica para separar sustancias volátiles por medio de la filtración de una corriente de gas sobre una fase estacionaria. Si la fase estacionaria es un sólido, se habla de cromatografía gas-sólido. Esta técnica depende de las propiedades de absorción del empaque de la columna para muestras, en especial gases.

Si la fase estacionaria es un líquido, se habla de cromatografía de gas-líquido.

La amplia variedad de fases líquidas con temperaturas usables hasta 400°C hacen de la cromatografía gas-líquido la forma más versátil y selectiva de la cromatografía de gases

Ramsey en 1905 fue el primero en usar la cromatografía, separando mezclas de gases y vapores; en estos experimentos usó absorción selectiva ó desorción de sólidos absorbentes, tales como carbón de leña activo. Al año siguiente Tswett obtuvo bandas discretamente coloreadas de pigmentos de plantas en una columna cromatográfica.

La sensibilidad, exactitud y simplicidad de este método de separación, identificación y determinación de compuestos volátiles, ha dado como resultado un admirable desarrollo de la cromatografía de gas.

Las partes básicas de un cromatógrafo son:

- 1.- La fuente de gas portador ó acarreador puro.
(a presión alta).
- 2.- Un controlador exacto de flujo.
- 3.- Inyector.

- 4.- Columna empacada con:
 - Una fase líquida de distribución constante.
 - Un soporte sólido inerte con una superficie de absorción grande.
- 5.- Detector. (Con electrónica necesaria).
- 6.- Registrador.
- 7.- Termostato para inyección, columna y detector.

A.- GAS PORTADOR

Un cilindro de gas de alta presión sirve como fuente de gas portador. La cromatografía de gas isotérmica, la permeabilidad o resistencia de una columna no cambia durante un análisis. Se usa un regulador de presión para asegurar una -- presión uniforme en la entrada de la columna y por lo tanto una tasa de flujo de gas constante. A una temperatura dada esta tasa de flujo constante eluirá los componentes en un tiempo característico (tiempo de retención).

Los gases comunmente usados son hidrógeno, helio, nitrógeno

El gas portador debe de ser:

- a.- Inerte.
- b.- Capaz de minimizar la difusión gaseosa.
- c.- Puro y fácil de obtener.
- d.- Barato.
- e.- Conveniente para el uso del detector.

La eficiencia de la columna depende de la selección de la velocidad lineal correcta de gas. Un valor común para columnas de 1/4" DE es de 75ml/mm., para columnas de 1/8" DE es de 25ml/mm. La tasa de flujo óptimo puede ser determinada experimentalmente haciendo una simple delineación de Van Deemter de AEPTC, (alto equivalente de platos teóricos), --

contra velocidad lineal de gas.

Una manera de medir las tasas de flujo de gas es con un medidor de flujo de burbuja de jabón y un cronómetro ó con un rotámetro.

B.- INTRODUCCION DE LA MUESTRA.

La muestra debe introducirse en forma instantánea en la columna, en forma de inyección por medio de jeringas especiales. Una buena revisión en la técnica de muestreo es subir la temperatura de inyección y reducir el tamaño de la muestra.

Si cualquiera de estos factores aumenta el número de platos teóricos, es que se ha usado un procedimiento pobre de muestreo.

Recientemente han aparecido en el mercado dispositivos para la inyección directa de sólidos. Pirolizador, en el cual -- aumentando la temperatura volatiliza las sustancias, ya -- sean plásticas, pinturas, alkaloides, etc.

La técnica usada para la introducción de gases, líquidos y soluciones, es la introducción de una aguja hipodérmica a través de una tapa de goma sellada, e inyectar volúmenes -- previamente medidos de una jeringa adjunta y dar una reproducción de un 2% relativo.

C.- COLUMNAS.

La tubería de la columna puede ser de cobre o acero inoxidable, aluminio y vidrio, en forma recta, doblada o en espiral. El cobre es el menos apropiado debido a que se presenta adsorción o reacción con componentes de la muestra.

Ciertos compuestos inestables, tales como esteroides, pueden ser separados mejor en columnas de vidrio. En general--

se usan columnas de acero inoxidable, empacados cuando se presenta en forma recta, para obtener un empaque uniforme y luego puestos en espiral para facilitar tamaños largos en el termostato usado. Las columnas rectas son más eficientes, pero pueden ser difíciles, especialmente cuando se trabaja a altas temperaturas, si se presenta en forma enrollada el diámetro espiral debe de ser a lo menos diez veces el diámetro de la columna para evitar efectos de difusión destructivos; los largos del empaque de las columnas varían desde unos pocos centímetros hasta 50 metros de largo. Mayores longitudes de las columnas dan más platos teóricos; pero debido a una caída de presión mayor, las columnas de más de 9 metros son más difíciles de usar siempre y cuando no sean columnas capilares.

Los diámetros de las columnas varían de 0.01" a 2" DI (pulgadas). Columnas más anchas muestran efectos de difusión destructivos y pueden ser muy caras de llenar. Columnas demasiado angostas presentan problemas de empaque y requieren altas presiones y tamaños de muestras aún más pequeños.

D.- SOPORTE SOLIDO.

El propósito del soporte es proveer el medio de distribución de la fase líquida en forma uniforme sobre una gran superficie. El soporte sólido debe de ser:

- 1.- Inerte (para evitar la absorción).
- 2.- De fuerza de opresión alta (duro para que no se quiebre al manejarlo).
- 3.- Superficie total grande.
- 4.- De forma rectangular y tamaño uniforme.

E.- FASE ESTACIONARIA.

La selección correcta del solvente de partición a usarse es

probablemente el parámetro más importante en la cromatografía de gas-líquido. Igualmente el solvente debe de tener - las siguientes características:

- 1.- Las muestras deben exhibir diferentes coeficientes de distribución.
- 2.- Las muestras deben tener una solubilidad razonable en el solvente.
- 3.- El solvente debe tener una presión de vapor imperceptibles bajo temperaturas de operación.

F.- TEMPERATURA.

Para ser mas exactos se debe describir la temperatura de la cámara de inyección, de la columna y del detector. Debido a que estas tres temperaturas proveen diferentes funciones, es mejor que el aparato posea tres controles de temperaturas diferentes.

- 1.- Temperaturas del puerto de inyección; debe ser suficientemente alta para que vaporice la muestra tan rápidamente como se inyecte, de manera que no haya pérdida de eficiencia en la técnica de inyección. Por otra parte, la temperatura debe de ser suficientemente baja para evitar descomposición o rearrreglo térmico.
- 2.- La temperatura de la columna debe de ser suficientemente alta para que el análisis se obtenga en un lapso razonable, y suficientemente baja para obtener en los picos del cromatograma la separación deseada.
- 3.- Temperatura del detector: la influencia de la temperatura sobre el detector depende con

siderablemente del tipo de detector usado, sin embargo, puede decirse que el detector y las conexiones de salida de la columna - al detector, deben de tener la temperatura necesaria para evitar que se condense la muestra, (o la condensación de la fase líquida).

G.- DETECTORES.

El detector indica la presencia y mide la cantidad de componentes en el efluente de la columna. Los detectores se clasifican de acuerdo al tipo de cromatografía que producen, los cuales pueden ser de tipo integral o de tipo diferencial.

Los detectores integrales ofrecen una señal, en función - del tiempo, proporcional a la cantidad total que ha pasado por el detector; la señal se mantiene en el valor que indica el total de sustancia detectada, incluso cuando ésta ya ha salido del detector, y cuando aparece una segunda sustancia, la señal correspondiente se adiciona a la anterior. Con este tipo de detectores se obtiene un registro en el cual a cada sustancia le corresponde un peldaño y la altura de cada uno de ellos es proporcional a la cantidad de la sustancia correspondiente.

Los detectores diferenciales presentan la información en forma de una curva, que en realidad es la derivada del registro integral, pues no registra la relación (m/t) , o -- bien (m/v) . En efecto, el punto de inflexión, en el registro integral, corresponderá a un máximo en el diferencial y la línea de registro volverá a cero (o el valor de señal de cero), entre dos sustancias que estén perfectamente separadas.

Hay detectores de conductividad térmica, detectores de ionización de flama, detectores de captura de electrones, - detectores de helio, detectores de fósforo, detectores micro-transversal.

H.- REGISTRADOR.

La práctica actual es usar un registrador con gráfica de-banda para obtener un registro permanente. Se recomienda una escala total de 1 mv/seg. Cada día se presta más --- atención a los análisis rápidos y a la influencia de la - velocidad del registrador en la forma de los picos. Ac--tualmente se venden registradores hasta con siete veloci--dades, que van de 0.1 a 10 pulgadas por minuto.

II PESTICIDAS.

A las sustancias o productos químicos que se utilizan para el combate de las plagas que atacan los cultivos se les clasifica de acuerdo con su naturaleza química en:

Productos derivados de la química orgánica, y derivados de la química inorgánica, estando entre los derivados de la química inorgánica los productos de origen mineral como el azufre, arsénico, compuestos fluorados, tales como el fluoaluminato de sodio (criolita), y entre los derivados de la química orgánica, los derivados de las plantas ó de origen vegetal y los de origen mineral como los aceites minerales, y de acuerdo con su especificidad se les denomina insecticidas (del latín: Insectorum-Insecto y -- Caedere-Matar).

Según el modo de actuar de los insecticidas, estos se clasifican en:

- a.- Insecticidas de contacto.
- b.- Insecticidas de veneno estomacal.
- c.- Fumigantes.

II.1.- INSECTICIDAS DE CONTACTO.

Se les da este nombre a aquellos materiales que son aplicados directamente sobre los insectos en algunos estados del ciclo de su vida, ya sea al estado de huevecillos, -- larvas o pupa o bien en estado adulto, preservan su acción destructiva por penetración a través de los espiráculos ó bien por los poros sensoriales, que se encuentran en varias partes de su cuerpo ó bien directamente a través de las paredes del cuerpo del insecto. Para que sean eficaces estos compuestos, tienen que ponerse en contacto con todos los miembros de una población de insectos.

También se les conoce con el nombre de insecticidas exterminadores.

II. II.- INSECTICIDAS DE VENENO ESTOMACAL.

Son aquellos insecticidas que son ingeridos por los insectos junto con las partes de las plantas con que se alimentan, pasando a su estómago y originando la muerte del insecto por destrucción del aparato digestivo.

Estos venenos se pueden aplicar tanto en forma de asperciones como de espolvoreos, otros se aplican en forma de cebos adicionados a un agente atrayente, o también en tal forma que el insecto incidentalmente ingiera el veneno, - al adherirse éste a sus patas, antenas y limpiarse con su aparato bucal.

II. III.- FUMIGANTES.

Los fumigantes son aquellos materiales que pasan al estado gaseoso y que destruyen a los insectos al ponerse en contacto con ellos, en alguno de los estadios de su vida y se aplican generalmente en espacios cerrados.

II. IV.- DIVISION DE ACUERDO A SUS CARACTERISTICAS.

Insecticidas Inorgánicos:

- 1.- Oxido Arsenioso.
- 2.- Pentóxido de Arsénico.
- 3.- Arseniato Tricálcico.
- 4.- Criolita o Fluoraluminato de Sodio.
- 5.- Acido Bórico.
- 6.- Borax.
- 7.- Seleniato de Sodio.

Insecticidas Orgánicos Naturales:

- 1.- Nicotina.
- 2.- Nornicotina.

- 3.- Anabasina.
- 4.- Firetro.
- 5.- Cinerinas.
- 6.- Aletrinas.

Insecticidas Orgánicos Sintéticos:

- 1.- D D T.
- 2.- Metoxiclor.
- 3.- T D E.
- 4.- D F D T.
- 5.- Clordano.
- 6.- Aldrin.
- 7.- Dieldrin.
- 8.- Pirofosfato tetra etílico.
- 9.- Paration.
- 10.- Octametil Pirofosfaramida, etc.

Fumigantes:

- 1.- Acido Cianhídrico.
- 2.- Tetracloruro de Carbono.
- 3.- Dicloruro de Etileno.
- 4.- p-Diclorobenceno.
- 5.- Naftaleno.
- 6.- Sulfuro de Carbono.

II NOMBRES Y FORMULAS.

Insecticidas Inorgánicos:

1.- Óxido Arsenioso.



2.- Pentóxido de Arsénico.



3.- Arseniato Tricálcico.



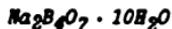
4.- Criolita ó Fluoroaluminato de Sodio.



5.- Ácido Bórico.



6.- Borax.

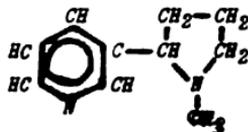


7.- Seleniato de Sodio.



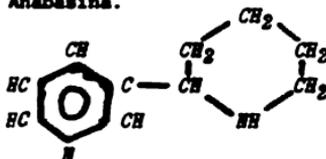
Insecticidas Orgánicos Naturales:

1.- Nicotina.

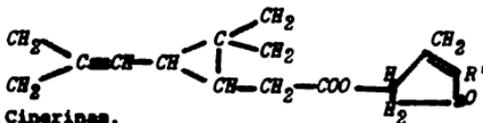


2.- Nornicotina.

3.- Anabasina.

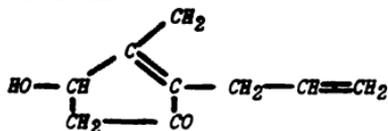


4.- Piretro.



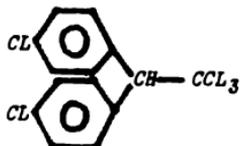
5.- Cinerinas.

6.- Aletrinas.

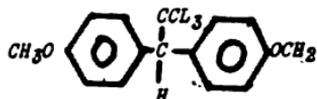


Insecticidas Orgánicos Sintéticos:

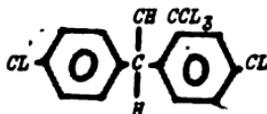
1.- D D T .



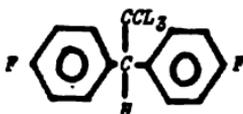
2.- Metóxiclor.



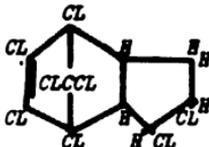
3.- T D E .



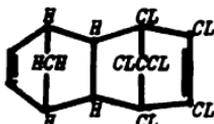
4.- D F D T .



5.- Clordano.



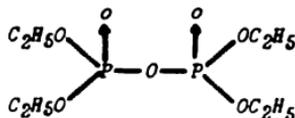
6.- Aldrin.



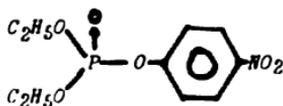
7.- Dieldrin.



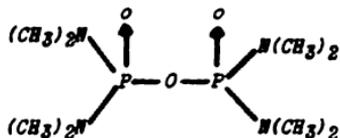
8.- Pirofosfato Tetraetflico.



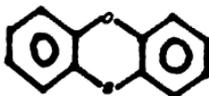
9.- Paratión.



10.- Octametilpirofosfaramida.



11.- Fenoxatífina.



Fumigantes:

1.- Acido Cianhídrico.



2.- Tetracloruro de Carbono.



3.- Dicloruro de Etileno.



4.- Para-Diclorobenceno.



5.- Naftaleno.



6.- Sulfuro de Carbono.



IV TECNICAS DE EXTRACCION Y SEPARACION DE PESTICIDAS.

En el análisis de pesticidas, el problema más importante es el que se refiere a la separación y extracción del pesticida, ya que no existe un procedimiento general que pueda emplearse para todos los pesticidas ó para cualquier tipo de muestra.

Por esta razón, aún existiendo un gran número de procedimientos para el análisis de pesticidas se tendrá un problema más o menos complicado, dependiendo de si el análisis está familiarizado con la historia de la muestra.

M E T O D O C A S S I L

Este es un procedimiento de separación y extracción muy simple y muy efectivo, diseñado en especial para los tipos de extractos que contienen una cantidad apreciable de grasas, que deben eliminarse porque en algunas ocasiones, por descomposición de las mismas, pueden falsearse los resultados.

Material Requerido:

- Benceno saturado con agua.
- Isopropanol.
- Papel filtro.
- Embudos.
- Absorbente. Nuchar-Attaclay.
- Embudos de separación.
- Probetas graduadas.
- Pipetas.
- Vasos.
- Matraces Erlenmeyer.

PROCEDIMIENTO :

- 1.- La muestra para el análisis se toma al azar o estadísticamente y se prepara en forma -- adecuada para la extracción con el solvente.
- 2.- Por cada gramo de material que se tome como muestra es necesario adicionar 3ml., de una solución de 12ml., de benceno y 1ml., de -- isopropanol.
- 3.- La muestra y el solvente, se mezclan durante 5 minutos con un homogeneizador. Debe evitarse lo mas posible la formación - de emulsiones. Si ésto sucediera será necesario centrifugar para romper la emulsión.
- 4.- Colocar aproximadamente 25ml., del extracto en un embudo de separación y extraer con 2- porciones de 25ml., de agua para eliminar - el isopropanol.
- 5.- Agregar 2.5 g., de absorbente Nuchar-Atta--clay, a los 25ml., del extracto de benceno; agitar durante 30 segundos y filtrar.
- 6.- Inyectar 5 ul., del filtrado en el cromatógrafo de gas o aplicar esta cantidad para - separación e identificación por cromatografía de capa fina.

Si la concentración del pesticida es mayor que el límite de detección y resolución del sistema empleado para la - separación (C C Ó C C F), deberán hacerse diluciones.

METODO DE LANGLOIS-STEMP-LISKA:

El Langlois-Stemp-Liska, es rápido, es un solo paso y --

aplicable a una gran variedad de muestras.

Usando este método, un técnico puede analizar de 25 a 30 muestras en un período de 8 horas.

Material Requerido:

Cloruro de etileno.

Éter de petróleo.

Columna (20 mm. x 600 mm.)

Lana de vidrio, para tapar uno de los extremos de la columna.

Florisil (malla 60-100) activada a -- 650°C (activada por el fabricante).

n-Hexano.

El florisil puede reactivarse, calentándolo durante 12 o 14 horas a 140°C. Posteriormente es desactivado parcialmente agregando 5% de agua y colocándolo en un recipiente cerrado durante 48 horas antes de emplearse.

PROCEDIMIENTO :

- 1.- Colocar 25 g., de florisil en la columna y lavar con 50ml., de cloruro de etileno: Éter de petróleo (50:50), descartando los lavados.
- 2.- Mezclar completamente la muestra, (que -- contiene menos de 1g., de grasa), con los 25g., de florisil, para formar una masa semilíquida. Agregar esta masa a la columna, a modo de formar una capa de sustancia en la parte superior.
- 3.- Diluir el pesticida con cloruro de etileno al 20% en éter de petróleo (rango de ebullición 30-70°C). Usando las siguientes

tes cantidades del solvente para:

DDT, DDD, DDE y Lindano.....150 ml.
Heptacloro y Heptacloro Epóxido..250 ml.
Dieldrin.....550 ml.
Endrin.....650 ml.

4.- Evaporar a sequedad, en baño maría a 50-60°C.

5.- Disolver el residuo en 10 ml., de hexano e in
yectar 5 ul., en el cromatógrafo de gases ó -
tomar esta cantidad para aplicarla en las pla
cas de capa fina.

En caso de ser necesario hacer diluciones del con
centrado.

V METODO PARA PREPARAR EL MATERIAL PARA COLUMNAS
PARA CROMATOGRAFIA GAS-LIQUIDO EN LA SEPARA
CION DE ALGUNOS PESTICIDAS

(38)

Los procedimientos que tienen por condición una agitación simple para fluidizar secos, han sido propuestos para preparar materiales para columnas empacadas para cromatografía de gas de productos químicos orgánicos y pesticidas orgánicos.

Una separación satisfactoria de pesticidas organoclorados ha sido obtenida con Anachrome ABS, Chromoport XXX, Gas Chrom Q y Chromosorb W recubiertos con silicones, pero el empaque de las columnas requiere condiciones larguissimas con inyecciones repetidas dentro de una temperatura especificada y flujo de gas. Por ejemplo el Gas Chrom Q recubierto con DC-200 y QF-1 requiere de 3 a 5 días de condiciones y no puede separar el Endrin del o,p-DDT().

Variaciones entre las preparaciones las podemos atribuir a un desigual recubrimiento del soporte debido a una inadecuada mezcla o a una ruptura de las partículas durante la agitación.

A continuación se describe un método simple de preparación de materiales para columnas para dar cromatogramas reproducibles y para eliminar sangrías y condiciones largas.

RECUBRIMIENTO DEL SOPORTE CON SILICONES.

Los materiales y las condiciones usadas en la preparación de las columnas son listadas en la tabla I. El SE-30 y el QF-1 son disueltos en etil acetato (10 ml/g. de soporte), en un frasco de 500 ml., de lecho redondo (T 24/40);

el SE-30 fué quebrado en piezas pequeñas para acelerar la dilución. La solución es calentada suavemente (en un Variac a 25-30 V), y agitándolo de vez en cuando por 1 hora ó hasta la apariencia de goma disuelta.

El soporte fué agregado a la solución de silicon; el escu rrimiento es refluado en un manto calentado y controlado por un Variac a 50 V y arremolinado ocasionalmente por un periodo de 1, 2 ó 4 horas. Con arremolinamientos periódicos del contenido del frasco, el etil acetato es evaporado (Variac a 50 V), dentro de un flujo suave de nitrógeno. El frasco es tapado para desalojar los gránulos adheridos. Los gránulos parcialmente secados son transferidos a una cápsula cristalizadora y calentada (35°C) hasta que esté libre de aglutinaciones. El secado es completado en un horno a 110°C por 2 horas; porciones del material recu -- bierto es entonces preconditionado a 230°C por 2 ó 4 ho -- ras, o bien a 250°C por 1.5 horas.

EMPACADO DE LA COLUMNA DE VIDRIO CON EL SOPORTE RECUBIER TO.

El soporte recubierto con silicon es empacado al vacío -- dentro de la columna, tubos de vidrio de borosilicato de 4½ ft x 1/4 in de di., enrollados convenientemente a un Aerograf Hi-Fi modelo 550. Para asegurar un cerrado her mético y un empaque uniforme, el material es vaciado en -- porciones pequeñas y el empaque final de la columna es a -- 25 psi de presión.

T A B L A I

MATERIALES Y CONDICIONES USADAS EN LA PREPARACION DE
COLUMNAS

| Columna | Material de Columna | | | Recubrimiento/g Tratamiento/Hrs. | | | | 1a. Inyección después de la Instalación/ Hrs. | <u>Cromatograma</u> |
|-----------|---------------------------------|--------|-------------|----------------------------------|------|---------|-------------|--|---------------------|
| | Soporte de Columna (Chromosorb) | Malla | Peso Gramos | SE-30 | QF-1 | Reflujo | Temperatura | | Calidad |
| 1 | W | 60-80 | 9 | 0.4 | 0.6 | 1 | 0 | 22.5 | Incorrecto |
| 2 | W | 60-80 | 10 | 0.4 | 0.7 | 1 | 0 | 19.2 | Incorrecto |
| 3 | W | 60-80 | 10 | 0.5 | 0.6 | 1 | 0 | 64.2 | Incorrecto |
| 4 | W | 80-100 | 10 | 0.4 | 0.6 | 1 | 0 | 20.8 | Incorrecto |
| 5 | W | 60-80 | 9 | 0.4 | 0.6 | 1 | 0 | 1.8 | Incorrecto |
| 6 | W | 80-100 | 10 | 0.5 | 0.6 | 1 | 0 | 23.8 | Incorrecto |
| 7 | W | 60-80 | 10 | 0.4 | 0.7 | 1 | 0 | 18.7 | Incorrecto |
| 8 | W | 60-80 | 10 | 0.5 | 0.6 | 1 | 0 | 0.8 | Incorrecto |
| 9 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 1 | 2.0 (230°C) | 0.8 | Correcto |
| 10 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 1 | 0 | 3.2 | Incorrecto |
| 11 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 1 | 4.0 (230°C) | 0.7 | Correcto |
| 12 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 2 | 0 | 2.8 | Incorrecto |
| 13 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 2 | 4.0 (230°C) | 0.7 | Correcto |
| 14 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 4 | 0 | 1.5 | Incorrecto |
| 15 | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 4 | 2.0 (230°C) | 0.6 | Correcto |
| 16 | W | 80-100 | 10 | 0.4 | 0.6 | 1 | 0 | 2.3 | Incorrecto |
| 17 (HMDS) | W | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 1 | 0 | 1.5 | Incorrecto |
| 18 (HMDS) | W | 80-100 | 10 | 0.4 | 0.6 | 1 | 0 | 4.0 | Incorrecto |
| 19 | G | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 1 | 0 | 0.9 | Incorrecto |
| 20 | G | 80-100 | 20 | 0.8 | 1.2 | 1 | 1.5 (250°C) | 3.0 | Incorrecto |
| 21 | G | 80-100 | 20 | 0.4 | 0.6 | 1 | 0 | 3.8 | Incorrecto |
| 22 | G | 80-100 | 20 | 0.4 | 0.6 | 1 | 1.5 (250°X) | 1.0 | Incorrecto |

El material que fué recubierto y calentado a 230°C por espacio de 2-4 horas y después empacado (tabla 1 columnas 9, 11, 13 y 15) no contaminaron el detector de captura de --- electron (E.C.) y produce resoluciones separadas de pesticidas, así la temperatura de operación es obtenida.

Calentando el material se incrementa la recuperación de -- sensibilidad 5 veces para los pesticidas organoclorados y aproximadamente 10 veces para los organofosfatos estudiados.

Porciones de los mismos materiales recubiertos pero empacados sin calentamiento (tabla 1 columnas 10, 12 y 14) san--graron y contaminaron el detector E.C. más importante, los materiales que no fueron calentados no dan separaciones satisfactorias de los pesticidas y la sensibilidad de detección es pequeña aún después de limpiar el detector de E.C.

El uso de diferentes diámetros de soporte sólido y proporciones del material para recubrir NO mejoraron el funcionamiento de las columnas; el soporte de 80 a 100 mallas es -- preferido porque puede ser empacado apretadamente dentro -- de una columna de vidrio.

En la separación de pesticidas organocloruros y organofosforos; el cromosorb W recubierto con DC-200 y QF-1 ----- (20:0.8:1.2 g) y calentado a 230°C por 2 horas antes de -- ser empacado es comparable al que fué recubierto con SE-30 y QF-1.

V I

T E C N I C A S ,

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIO- GRAFIA. |
|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| ALDRIN | XE-60 5% AFL 2% | CHROMOSORB W 60/80 Ma | NITROGENO | 1/4" DI 1 M. | VIDRIO | | IONIZA- CION DE FLAMA. | AEROGRAPH MOD. 1700 | 17 18 |
| ALDRIN | APIEZOL L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | 100 Ml/Min NITROGENO | 1/8" DI +2 Ft. | VIDRIO | 190°C | CAPTURE DE ELEC- TRON | | 19 |
| " | DC-200 10% | DIATOPORT B 80/100 Ma | ARGON 95% METANO 5% 70 Ml/Min. | 4mm. DI + 1.2 M | VIDRIO BOROSI- LICATO | " | " | F & M MOD. 810 | 22 23 |
| " | Mezcla: SE-30 2.5 QF-1 1.0 y XE-60 1.5 todo + EPIKOTE 1001 .01% | CHROMOSORB G AM-DMCS 80/100 Ma | NITROGENO 40/60 Ml/ Min | 1/8" DI +5 Ft. | ACERO INOX. Y VIDRIO PYREX | 185°C | " | AEROGRAPH MOD. 1520 | 19 20 21 |
| " | GOMA SILICON GE-SE -62 1.3% EPIKOTE 1001 2% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 Ml/Min | 1/8" DI +2 Ft | VIDRIO | 160°C | " | | 19 |
| ACIDO 2 ME TIL 1,4 CLO ROFENOXIA- CETICO (MCPA) | SE-30 SILICON 10% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 1.0 Kg/Cm | 1/4" DI +2 M. | ACERO INOX. O VIDRIO | 150°C | IONIZA- CION DE FLAMA | PERKIN-EL- MER MOD. F-11 | 24 25 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA. |
|-------------------------------|--|---------------------------------|--|--------------------|------------------------|---------------|----------------------|----------------------------|----------------|
| ESTER METILICO DEL MCPA | SE-30 SILICON 10% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 1.0 Kg/Cm | 1/4" DI +2 M. | ACERO INOX. O VIDRIO | 150°C | IONIZACION DE FLAMA | PERKIN-ELMER MOD. P-11 | 24 25 |
| BENZOMARC | E-301 5% METIL SILICON | GAS-CHROMOSORB Q 60/80 Ma. | NITROGENO Y AIRE LI BRE 50 ML/Min. | 3.5 mm DI +1.5 M. | ACERO INOX. | 150°C | CAPTURA DE ELECTRON. | VARIAN AEROGRAF MOD. 1520 | 26 |
| BROMACIL | QF-1 3.0% + FLUOROSILICONES 1265+DC-200 SILICON 2% | " 80/100 Ma | NITROGENO 30 ML/Min. | 1/8" DO + 5 Ft. | VIDRIO DE BOROSILICATO | 200°C | " | AEROGRAF MOD. 204-B | 29 |
| BUTOXIDO DE PIPERONILO. (PBA) | SE-30 3% SILICON 5% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ y AIRE 25,25 y 200 ML/Min. | 1/8" DI + 5 Ft. | " | 190°C | IONIZACION DE FLAMA | VARIAN AEROGRAF SERIE 1200 | 27 28 |
| CARBAMATOS | QF-1 4% | " | N ₂ , H ₂ y AIRE 88,123,3 ML/Min. | 1/4" DO + 8 Ft. | VIDRIO PYREX | 115°C | " | F & B MOD. 1609 | 30 31 32 |
| " | GE-XE-60 1% EPIKOTE 1001 0.1% | CHROMOSORB G AM/DMCS 80/100 Ma. | NITROGENO 180 ML/Min | 1.5 mm DI + 1.4 M. | VIDRIO | 200°C | " | " | 30 31 |
| DIAZINON | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2.0% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ML/Min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO | 190°C | CAPTURA DE ELECTRON | | 33 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIO GRAFIA. |
|-----------|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|----------------|
| DIAZINON | GOMA SILICON GE-XE-52 1.3% RESINA EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/Min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO Y COBRE | 160°C | CAPTURA DE ELECTRON | | 33 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3% EPIKOTE 1001 0.13% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | 1/8" DI + 6 Ft. | VIDRIO | 200°C | " | | 33 |
| DIELDRIN | DC-200 10% | DIATOPORT S 80/100 Ma | ARGON 95% METANO 5% 70 ml/Min | 4mm DI + 1.2 M | VIDRIO DE BORO SILICATO | 190°C | " | F & B MOD. 810 | 34 35 |
| " | Mezcla: SE-30 2.5% QF-1 1.0% XE-60 1.5% TODO + EPICOTE 0.01% | CHROMOSORB G AN-DMCS 80/100 Ma | NITROGENO | 1/8" DI + 5 Ft. | ACERO INOX VIDRIO PYREX. | 185°C | " | AEROGRAPH MOD. 1520 | 19 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2.0% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/Min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO | 190°C | " | | 36 |
| " | GOMA SILICON GE-XE-52 1.3% RESINA EPIKOTE 1001 0.15% | " | " | " | VIDRIO Y COBRE | 160°C | " | | 36 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA. |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------|------------------|---------------|----------|------------------------------------|---------------|
| DIELDRIN | SILICON GE-XE-60 1.3% EPIKOTE 1001 0.13% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | 1/8" DI + 6 Ft. | VIDRIO | 200°C | " | | 36 |
| DISULFOTON | DC-200 (.4 g); QF-1 (.6 g) AMBOS + CHROMOSORB DEGS ESTABILIZADO 5% P/P | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO H ₂ y AIRE 20;14 y 170 ml/Min. | 2mm DI + 55 Cm | VIDRIO en "U" | 173-193 °C | FOSFORO | VARIAN AERO- GRAPH MOD. 2100 | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AM-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| DISULFOTON O ₂ ANALOGO | " | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | 2mm DI + 55 Cm | " | 173-193 °C | " | " | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AM-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| DISULFOTON SULFOXIDO | " | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | 2mm DI + 55 Cm | " | 173-193 °C | " | " | 37 38 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA |
|----------------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------|------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|----------------|
| DISULFOTON SULFOKIDO | " | CHROMOSORB W AM-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI +110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| D. D. T. | DC-200 10% | DIATOPORT S 80/100 Ma | ARGON 95% METANO 5% 70 ml/Min | 4mm DI + 1.2 M | VIDRIO DE BOROSILICATO | 190°C | CAPTURA DE ELECTRON | F & M MOD. 810 | 34 39 |
| O.P-DDT | GOMA SILICON GE-SE-52 1.3%; EPIKOTE 100\ 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/Min | | VIDRIO Y COBRE | 160°C | CAPTURA DE ELECTRON | | 40 33 36 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | | VIDRIO | 190°C | " | | 33 36 40 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%; EPIKOTE 1001 0.13% | CHROMOSORB G. 70/80 Ma | " | | " | 200°C | " | | 33 36 40 |
| P.P-DDT | GOMA SILICON GE-SE-52 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO | | VIDRIO Y COBRE | 160°C | " | | 33 36 40 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIO GRAFIA |
|-----------|---|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------|------------------------|---------------------------|----------------|
| P.P-DDT | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | | VIDRIO | 190°C | " | | 33 36 40 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB G 80/100 Ma | " | | " | 200°C | " | | 33 36 40 |
| D. D. E. | DC-200 10% | DIATOPORT S 80/100 Ma | ARGON 95% METANO 5% 70 ML/Min | 4mm DI + 1.2 M | VIDRIO DE BOROSILI- CATO | 190°C | " | F & M MOD. 810 | 41 |
| P.P-DME | GOMA SILICON GE- SE-52 1.3%; EPI- KOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ML/Min | | VIDRIO Y COBRE | 160°C | CAPTURA DE ELECTRON | | 33 36 40 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | | VIDRIO | 190°C | " | | 33 36 40 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB G 80/100 Ma | " | | " | 200°C | " | | 33 36 40 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIO- GRAFIA |
|--------------------------|--|------------------------|----------------------|------------------|------------------|---------------|---------------------|---------------------------|----------------|
| ENDRIN | GOMA SILICON GE-SE 52 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | | VIDRIO Y COBRE | 160°C | " | | 33 36 40 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | | VIDRIO | 190°C | " | | 33 36 40 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB G 80/100 Ma | " | | " | 200°C | " | | 33 36 40 |
| ENDOSULFAN A Y B | GOMA SILICON GE-SE 52 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/min | | VIDRIO Y COBRE | 160°C | CAPTURA DE ELECTRON | | 33 36 40 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | | VIDRIO | 190°C | " | | 33 36 40 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB G 80/100 Ma | " | | " | 200°C | " | | 33 36 40 |
| ETERES 2,4 DINITROFENILO | GE-XE-60 1% EPIKOTE 1001 0.1% | CHROMOSORB G 60/80 Ma | | 1.5mm DI + 1.4 M | " | 215°C | " | CROMATOGRAFO GAS-LIQUIDO | 42 43 45 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARRADOR | LONGITUD COLUMBA | MATERIAL COLUMBA | TEMP. COLUMBA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA. |
|------------------|--|--------------------------------|--|------------------|------------------|---------------|----------|-----------------------------|----------------|
| FENOLES | " | " | | " | " | " | " | " | 42 43 45 |
| FORATO | DC-200 (4g) QF-1 (6g) Todo + 10g CHROMOSORB DEGS ESTABILIZADO 5% p/p | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE a 20, 14, 170 ml/Min | 2mm DI + 55 Cm | VIDRIO EN "U" | 173-193 °C | FOSFORO | VARIAN AEROGRAPH MOD. 2100 | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AM-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| FORATO | APIEZON L y EPIKOTE 1001 | CHROMOSORB G 80/100 Ma | | 5mm DI + 1.5 M | VIDRIO | 165 y 190 °C | FOSFORO | VARIAN AEROGRAPH MOD. 205-B | 46 |
| FORATO SULFON | DC-200 (4g), QF-1 (6g) Todo + CHROMOSORB DEGS ESTABILIZADO 5% p/p | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE a 20, 14, 170 ml/Min | 2mm DI + 55 Cm | VIDRIO EN "U" | 173-193 °C | " | VARIAN AEROGRAPH MOD. 2100 | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AM-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIO-GRAFIA |
|------------------------|---|--------------------------------------|---|--------------------|------------------|---------------|----------|------------------------------------|---------------|
| FORATO SULFOXIDO | " | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | 2mm DI + 55 Cm | " | 173-193 °C | " | " | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AW-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| FORATOXON | " | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | 2mm DI + 55 Cm | " | 173-193 °C | " | " | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AW-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 1 0 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| FORATOXON SULPON | DC-200 (4g) QF-1 (6g) Todo + CHRO- MOSORB DEGS ESTA- BILIZADO 5% p/p | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 20,14, 170 ml/min | 2mm DI + 55 Cm | VIDRIO EN "U" | 173-193 °C | FOSFORO | VARIAN AERO- GRAPH MOD. 2100 | 37 38 |
| " | " | CHROMOSORB W AW-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| FORATOXON SULFOXIDO | " | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | 2mm DI + 55 Cm | " | 173-193 °C | " | " | 37 38 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA |
|--------------------------|---|--------------------------------------|--|--------------------|------------------|-----------------|----------|------------------------------------|--------------|
| FORATOXON SULFOXIDO | " | CHROMOSORB W AN-DMCS 80/100 Ma | " | 1mm DI + 110 Cm | " | 162-182 °C | " | " | 37 38 |
| FOSFAMIDON | APIEZON L Y EPIKOTE 1001 | CHROMOSORB G 80/100 Ma | | 5mm DO + 1.5 M | VIDRIO | 165 Y 190 °C | " | VARIAN AERO GRAPH MOD. 205-B | 46 |
| FOSFATOS | SE-30 10%, EPIKOTE 1001 TECNICA EVAPORACION | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 20; 25; 200 ml/Min | 5mm DI + 150 Cm | " | | " | " | 47 48 |
| " | APIEZON L, EPIKOTE 1001 TECNICA FILTRACION | CHROMOSORB G 70/80 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 20; 22; 300 ml/Min | " | " | | " | " | 47 48 |
| FOSFOROTIO LATOS | SE-30 10%, EPIKOTE 1001 TECNICA EVAPORACION | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 20; 25; 200 ml/Min | 5mm DI + 150 Cm | VIDRIO | | FOSFORO | VARIAN AERO GRAPH MOD. 205-B | 47 48 |
| " | APIEZON L, EPIKOTE 1001 TECNICA FILTRACION | CHROMOSORB G 70/80 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 20; 22; 300 ml/Min | " | " | | " | " | 47 48 |
| FOSFOROTIO LATIONATOS | SE-30 10%, EPIKOTE 1001 TECNICA EVAPORACION | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 20; 25; 200 ml/Min | " | " | | " | " | 47 48 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA |
|----------------------------|--|------------------------|--|------------------|------------------------|---------------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| " | APIEZON L Y EPIKOTE 1001 TECNICA FILTRACION | CHROMOSORB G 70/80 Ma | N ₂ , H ₂ Y AIRE A 20;22; 300 ml/min | " | " | | " | " | 47 48 |
| POSPOROTIO MATOS | SE-30 10%, EPIKOTE 1001 TECNICA EVAPORACION | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AIRE A 20;25; 200 ml/min | " | " | | " | " | 47 48 |
| " | APIEZON L Y EPIKOTE 1001 TECNICA FILTRACION | CHROMOSORB G 70/80 Ma | N ₂ , H ₂ Y AIRE A 20;22; 300 ml/min | " | " | | " | " | 47 48 |
| FUNGICIDA ORGANO MERCURIAL | POLIETILENGLICOL 1% SUCCINATO | CHROMOSORB G 60/80 Ma | NITROGENO | 3mm DI + 1.5 M | " | 140-180 °C | BOJA DEL GADA DE POISSON | CROMATOGRAFO GAS-LIQUIDO | 49 |
| HEPTACLORO | DC-200 10% | DIATOPORT S 80/100 Ma | ARGON 95% METANO 5% 70 ml/min | 4mm DI + 1.2 M | VIDRIO DE BOROSILICATO | 190°C | CAPTURA DE ELEC TRON | F & M MOD. 810 | 56 |
| " | GOMA SILICON GE-SE-52 1.3%; EPIKOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO | 160°C | " | | 57 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | " | " | 190°C | " | | 57 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA |
|--|---|---------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------|------------------------------|---------------------------|--------------|
| HEPTACLORO | SILICON GE-XE-60 1.3%, EPIKOTE 1001 0.13% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | 1/8" DI + 6 Ft. | " | 200°C | " | | 57 |
| HEPTACLORO EPOKIDO | DC-200 10% | DIATOPORT S 80/100 Ma | ARGON 95% METANO 5% 70 ml/min | 4mm DI + 1.2 M | VIDRIO DE BOROSILI- CATO | 190°C | " | | 61 |
| " | GOMA SILICON GE- SE-52 1.3%; EPI- KOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO | 160°C | " | | 62 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | " | " | 190°C | " | | 62 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3% EPIKOTE 1001 0.13% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | 1/8" DI + 6 Ft. | " | 200°C | " | | 62 |
| HEXACLORO BENCENO Y SUS ISOME ROS | APIEZON L | CHROMOSORB P 60/80 Ma | NITROGENO 60 ml/min | 1/8" DI + 2 Ft. | ACERO INOX. | 145°C | AFINIDAD ELECTRO- NICA | WILKINS MOD. 600-C | 53 |
| HEXACLORO BENCENO (BHC) | GOMA SILICON GE- SE-52 1.3%; EPI- KOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB G 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO Y COBRE | 160°C | CAPTURA DE ELEC TRON | | 54 55 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACABREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA. |
|---------------------------------|---|-----------------------------------|---|--------------------|------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------|
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | " | VIDRIO | 190°C | " | | 54 55 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3% EPIKOTE 1001 0.13% | " | " | 1/8" DI + 6 Ft. | " | 200°C | " | | 54 55 |
| " | GOMA SILICON GE- SE-52 1.3%; EPI- KOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | " | 1/8" DI + 2 Ft. | " | 160°C | " | | 54 55 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | " | " | 190°C | " | | 54 55 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%, EPIKOTE 1001 0.13%. | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | 1/8" DI + 6 Ft. | " | 200°C | " | | 54 55 |
| HIDROCARBU ROS CLORA- DOS | DC-200 9.8% + QF-1 15.8% | ANACRON ABS 90/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE a 33,50, 215 ml/Min | 3mm DI + 1.7 M | VIDRIO PYREX | 190°C | FLAMA AL- CALINA NE GATIVA | BARBER-COLE- MAN MOD.5320 | 50 51 52 |
| METIL PARA TION | APIEZON L 3%, 5% | GAS CHROMO SORB Q 80/100 Ma | FLUJO IGUAL DE N ₂ , H ₂ Y AIRE | 4mm DI + 2 Ft. | VIDRIO EN "U" | 240°C | FLAMA DE HIDROGE- NO | HEWLETT-PAC- KARD MOD.402 | 58 |
| " | APIEZON L 5% | CHROMOSORB Q 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE a 40,21, 300 ml/Min | " | VIDRIO | 170°C 190°C 200°C | " | " | 59 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA |
|--|---|---------------------------|--|--------------------|--|-------------------------|-----------------------------|---|--------------|
| " | DEGS 1.4% | " | " | " | " | " | " | " | 59 |
| " | APIEZON L Y EPIKOTE 1001 | CHROMOSORB G 80/100 Ma | | 5mm DI + 1.5 M | " | 160°C 190°C | POSITIVO | VARIAN AERO- GRAPH MOD. 205-B | 60 |
| MALATION | GOMA SILICON GE- SE-52 1.3%; EPI- KOTE 1001 0.15% | " | NITROGENO 100 ml/min | 1/8" DI + 2 Ft. | VIDRIO Y COBRE | 160°C | CAPTURA DE ELEC- TRON | | 62 |
| " | APIEZON L 1.3% EPIKOTE 1001 2% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | " | VIDRIO | 190°C | " | | 62 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%, EPIKOTE 1001 0.13% | " | " | 1/8" DI + 6 Ft. | " | 200°C | " | | 62 |
| METIL PARAOXON | APIEZON L 5% | CHROMOSORB Q 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 40; 21; 300 ml/min | 4mm DI + 2 Ft. | " | 170°C 190°C 200°C | FLAMA DE HIDROGENO | HENLETT-PAC- KARD MOD. 402 | 63 |
| " | DEGS 1.4% | " | " | " | " | " | " | " | 63 |
| N-OCTIL BI- CICLO-HEPTA- NO DICARBO- XIMIDA (NOBD) | SE-30 SILICON 3%, 5% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 25; 25; 200 ml/min | 1/8" DI + 5 Ft. | ESPIRAL DE VIDRIO DE BOROSI- LICATO | 190°C | IONIZACION DE FLAMA | VARIAN AERO GRAPH AUTO- PREPARADO MOD. 705 | 65 66 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMNA | MATERIAL COLUMNA | TEMP. COLUMNA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIOGRAFIA |
|---------------------|---|---------------------------|---|--------------------|---|-------------------------|-----------------------------|---|----------------|
| PARATION | APIEZON L 5% DEGS 1.4% | CHROMOSORB Q 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 40;21; 300 ml/Min | 4mm DI + 2 Ft. | VIDRIO | 170°C 190°C 200°C | FLAMA DE HIDROGENO | HEWLETT-PAC- KARD MOD.402 | 67 68 |
| " | APIEZON L Y EPIKOTE 1001 | CHROMOSORB G 80/100 Ma | | 5mm DI + 1.5M | " | 165°C 190°C | POSFORO | VARIAN AERO GRAPH MOD. 205-B | 69 70 71 |
| " | COMA SILICON GE- SE-52 1.3%; EPI- KOTE 1001 0.15% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | NITROGENO 100 ml/Min | 1/8" DI + 2 Ft. | " | 160°C | CAPTURA DE ELECTRON | | 72 73 74 |
| " | APIEZON 1.3% EPIKOTE 1001 2% | " | " | " | " | 190°C | " | | 72 73 74 |
| " | SILICON GE-XE-60 1.3%, EPIKOTE 1001 0.13% | CHROMOSORB G 70/80 Ma | " | 1/8" DI + 6 Ft. | " | 200°C | " | | 72 73 74 |
| PIRETRINAS | SE-30 SILICON 3%, 5% | CHROMOSORB W 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 25;25; 200 ml/Min | 1/8" DI + 5 Ft. | ESPIRAL DE VIDRIO DE BOROSILICA TO | 190°C | IONIZA- CION DE FLAMA | VARIAN AERO GRAPH AUTO- PREPARADO MOD. 705 | 75 76 77 |
| N-BUTIL PARATION | APIEZON L 5% DEGS 1.4% | CHROMOSORB Q 80/100 Ma | N ₂ , H ₂ Y AI RE A 40;21; 300 ml/Min | 4mm DI + 2 Ft. | VIDRIO | 170°C 190°C 200°C | FLAMA DE HIDROGENO | HEWLETT-PAC- KARD MOD.402 | 78 79 |

| COMPUESTO | FASE ESTACIONARIA | SOPORTE | GAS ACARREADOR | LONGITUD COLUMBA | MATERIAL COLUMBA | TEMP. COLUMBA | DETECTOR | TIPO CROMATO GRAFO (OPC.) | BIBLIO- GRAFIA |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|----------|------------------------------------|----------------|
| N-PROPII PARATION | " | " | " | " | " | " | " | " | 78 |
| N-BUTIL PARAOXON | " | " | " | " | " | " | " | " | 79 |
| PARAOXON | " | " | " | " | " | " | " | " | 78 79 |
| THIOMETON | APIEZON L Y EPIKOTE 1001 | CHROMOSORB G 80/100 Ma | | 5mm DI +1.5 M | " | 160°C 190°C | POSFORO | VARIAN AERO GRAPH MOD. 205-B | 82 |
| THIONAZIN | " | " | | " | " | " | " | " | 83 |

VII NOTACIONES.

| | |
|------------------|---|
| In: | Pulgadas |
| DI: | Diámetro Interno |
| DO: | Diámetro Externo |
| Ft: | Pies |
| M.: | Metros |
| Cm: | Centímetros |
| mm: | Milímetros |
| ml: | Mililitros |
| Min: | Minutos |
| Mod: | Modelo |
| H ₂ : | Hidrógeno |
| N ₂ : | Nitrógeno |
| ": | Igual a las condiciones del cuadro de arriba. |
| Ma: | Mallas |

VIII DISCUSION Y CONCLUSIONES.

La cromatografía de gas, tal como su nombre lo indica, es particularmente adecuada para la separación de gases y líquidos volátiles o sólidos en estado gaseoso.

Las diferencias de adsorción o partición del material en la columna es siempre el factor que hará las separaciones posibles.

Como podemos observar en las tablas, existen algunos pesticidas los cuales se pueden analizar por varios métodos, en los cuales básicamente cambia el gas acarreador y el tipo de detector, pues esto es debido a que la naturaleza de la muestra es diferente; Hidrógeno y Helio, por ejemplo, son particularmente adecuados para usarlos con un tipo de detector de conductividad térmica, porque ambos gases poseen una conductividad térmica elevada y por lo tanto, permite una respuesta rápida para el detector.

Respecto a la introducción de la muestra, la cantidad inyectada al cromatógrafo de gases, dependerá de la naturaleza de la muestra, del tamaño de la columna y del tipo de detector, pero generalmente las cantidades usadas son muy pequeñas en cromatografía de gases. Son rangos de -- 1-40 μ l para gases y líquidos y de fracciones de miligramo para muestras sólidas.

Las columnas son hechas de una variedad de materiales incluyendo vidrio, plástico y metales tales como Cobre, Níquel y Acero Inoxidable. Los tubos de vidrio son baratos e inertes pero son muy frágiles y difíciles de enrollar. Los tubos de plástico hechos de polietileno o nylon son fácilmente enrollados y desenrollados pero tienden a disolverse con los líquidos orgánicos del soporte en el interior de la columna a temperaturas elevadas.

Las columnas de metal, porque son inertes y fuertes y poseen además buenas propiedades térmicas, son generalmente preferidas, pero son más costosas.

Para la mayoría de los análisis, las columnas de 5-15 Ft. de longitud y de 2-10 mm., de diámetro son las más seleccionadas. Para la cromatografía de gases (capilar) los tubos usados son de 10-1000 Ft., de longitud y de 0.1-1.0 mm., de diámetro.

Las temperaturas que aparecen en cada análisis se deben de respetar al realizar éste, porque una variación de éstas nos produce una alteración en la lectura. En los detectores de temperatura de flama, por ejemplo, la mezcla de gases acarreadores (Nitrógeno e Hidrógeno) son quemados para dar una flama fina la cual choca sobre un termopile (par-térmico) en un tubo de sílice.

El calor de combustión de los compuestos orgánicos pasando a través del detector causan un incremento en la temperatura de la flama, y por tanto en la e.m.f., generada por el par-térmico. El incremento en e.m.f., es detectado por un método potenciométrico y da una medida de la cantidad de cada compuesto pasando a través del detector. Como vemos aquí nos explicamos el porqué del control de la temperatura, y para cada tipo de detector existen "alteradores" que nos modifican nuestras lecturas finales si no mantenemos nuestras temperaturas de trabajo.

La temperatura de la columna debe ser lo suficientemente alta para que el análisis se obtenga en un lapso razonable y suficientemente bajo, para obtener en los picos la separación deseada, como vimos anteriormente se encontró, de acuerdo a una aproximación, que para cada 30°C de disminución en la temperatura, el tiempo de retención se duplica, (para muestras de alto punto de ebullición se pue-

de emplear un programador de temperaturas), es decir, que si la temperatura es muy alta todos los compuestos pasarán rápidamente y la separación de los picos será poco clara.

Ordinariamente, largas columnas (7-10 M.) con un alto peso de material revestido (20-30%) son usadas en cromatografía de gases. En este estudio se encontró, sin embargo, que las buenas separaciones de las sustancias se obtuvieron con columnas cortas (3 M.) y bajo peso o carga (5-10%) en mucho menos tiempo. Esto también permitió la aplicación de este método de purificación para algunas drogas de alto peso molecular.

Otra dificultad encontrada con la columna de gran peso o carga fué la contaminación de la misma con materiales extraños en el extracto. En algunos casos el instrumento tuvo que correr a temperaturas elevadas por 6-8 horas antes de que la columna fuera preparada para otra inyección. Esto no ocurre con las columnas cortas y menos cargadas. Además la contaminación de los materiales recogidos con grasa silicón ocurrió menos seguido con columnas de bajo peso o carga, (ver final del método para preparar el material para columnas, página 24).

El procedimiento más sensitivo en cromatografía de gases será usado para medir niveles a un factor de 10 µg o más-baja.

IX BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Químico Carlos Romo Medrano
Comunicación Personal.
- 2.- Folleto Técnico de Merck-México
Junio 13, 1973
- 3.- Roland M. Whittaker
General Chemistry
Primera edición 1966
Chemical Publishing Co. Inc. New York
- 4.- Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr. and
John A. Dean
Método Instrumental de Análisis
Cuarta edición, Abril 1971
Compañía Editorial Continental, S.A.
- 5.- G. P. Ellis
Química Orgánica
Primera edición, 1969
Editorial Limusa-Wiley, S.A.
- 6.- Dr. Luis Blas
Química de los Insecticidas
Segunda edición, 1961
Editorial Aguilar, S.A.
- 7.- Gunther, F. A. and Jeppson, L. R.
Insecticidas Modernos y la Producción Mundial
de Alimentos
1969
Editorial Continental, S.A.

- 8.- D. Abbott and R. S. Andrews
An Introduction to Chromatography
Segunda Edición, 1965
Editorial Longmans
- 9.- Guther, F.A. y Jeppson, L.H.
Insecticidas Modernos y la Producción
de Alimentos
1969
- 10.- Diccionario Enciclopédico
U. T. E. H. A.
- 11.- T. S. Ma. and Athanasios S. Ladas
Organic Functional Group
Analysis by Gas Chromatography
Academic-Press
- 12.- Bonell J. E.
Pesticide Residue Analysis Handbook
Varian Aerograph
U.S.A. 1966
- 13.- Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
Revista Abril 1966 No. 4 Vol. VII
- 14.- Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
Revista Mayo 1966 No. 5 Vol. VII
- 15.- Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
Revista Noviembre 1967 No. 11 Vol. VIII
- 16.- Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
Revista Diciembre 1967 No. 12 Vol. VIII
- 17.- D. Eberle, D. Naumann and D. W. Wuthrich
Journal of Chromatography 45
351-361 1969

- 18.- D. M. Coulson
Journal Agricultural Food Chemistry 8
399 1960
- 19.- J. H. Simmons and J. O. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 20.- R. Gouden, B. S. Goddwin and L. Davies
Analyst 88
941 1963
- 21.- B. Ahling and S. Jensen
Analytical Chemistry 42
1483-1486 Nov. 1970
- 22.- K. A. Banks and D. D. Bills
Journal of Chromatography 33
450-455 1968
- 23.- J. Q. Tatton and J. H. Simmons
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 24.- A. S. Hyman
Journal of Chromatography 45
132-134 1969
- 25.- E. W. Robb and J. J. Westbrook
Analytical Chemistry 35
1636 1963
- 26.- R. Bock, W. Berndt and S. Gorbach
Analytical Chemistry 198
235 1963

- 27.- A. Bevenue and Y. Kawano and F. Delano
Journal of Chromatography 50
49-58 1970
- 28.- B. J. Gudzinowicz
Analytical Chemistry 37
1068 1965
- 29.- A. Bevenue and J. M. Ogata
Journal of Chromatography 46
110-111 1970
- 30.- C. A. Baches, L. E. St. John and D. J. Lisk
Analytical Chemistry 40
1241 1968
- 31.- R. J. Harris and R. J. Whiteoak
Analyst 97
294-299 Abril 1972
- 32.- Lawrence Fishbed and Walter Zielinski Jr.
Journal of Chromatography 27
255-258 1967
- 33.- J. H. Simmons and J. OG. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 34.- K. A. Banks and D. D. Bills
Journal of Chromatography 33
450-455 1968
- 35.- M. Beroza and M. C. Bowman
Analytical Chemistry 37
291 1965

- 36.- J. H. Simmons and J. OG. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 37.- D. L. Grant, C. R. Sherwood and K. A. McCully
Journal of Chromatography 44
67-74 1969
- 38.- C. E. Mendoza, K. A. McCully and P. J. Wales
Analytical Chemistry 40
2225 1968
- 39.- K. A. Banks and D. D. Bills
Journal of Chromatography 33
450-455 1968
- 40.- J. H. Simmons and J. OG. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 41.- D. D. Bills and K. A. Banks
Journal of Chromatography 33
450-455 1968
- 42.- I. C. Cohen, J. Norcup, J. H. A. Ruzicka and B. B.
Wheals
Journal of Chromatography 44
251-255 1969
- 43.- A. T. Shulgin
Analytical Chemistry 36
920 1964
- 44.- R. J. Argaur
Analytical Chemistry 40
122 1968

- 45.- J. H. Simmons and J. OG. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 46.- J. H. Ruzicka, J. Thomson and B.B. Wheals
Journal of Chromatography 31
37-47 1967
- 47.- J. Ruzicka, J. Thomson and B.B. Wheals
Journal of Chromatography 30
92-99 1967
- 48.- A. J. McCormack, S.S.C. Tong and W. D. Cooke
Analytical Chemistry 37
1470 1965
- 49.- A. V. Holden and G.A. Wheatley
Journal Gas Chromatography 5
373 1967
- 50.- A. Karmen
Analytical Chemistry 36
1416 1964
- 51.- W. A. Aue, C. W. Gehrke, R. C. Tindle and D. L.
Stalling
Journal Gas Chromatography 5
381 1967
- 52.- S. J. Henderson, J. G. Deboer and H. M. Stahl
Analytical Chemistry 43
445-447 1971
- 53.- D. L. Petitjean and P. Lantz
Journal Gas Chromatography 1
23 1963

- 54.- J. H. Simmons and J. OG. Tatton
Journal Chromatography 27
253-255 1967
- 55.- Bengt Ahling and Soren Jensen
Analytical Chemistry 42
1483-1486 Nov. 1970
- 56.- K. A. Banks and D. D. Bills
Journal of Chromatography 33
450-455 1968
- 57.- J. OG. Tatton and J. H. Simmons
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 58.- P. S. Jaglan, R. B. March and F. A. Gunther
Analytical Chemistry 41
1671 1969
- 59.- P. S. Jaglan, R. B. March and F. A. Gunther
Analytical Chemistry 41
1671 1969
- 60.- J. H. Ruzicka, J. Thomson and B. B. Wheals
Journal of Chromatography 31
37-47 1967
- 61.- D. D. Bills and K. A. Banks
Journal of Chromatography 33
450-455 1968
- 62.- J. H. Simmons and J. O. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967

- 63.- P. S. Jaglan and F. A. Gunther
Journal of Chromatography 46
79-84 1970
- 64.- C. E. McKone
Journal of Chromatography 44
60-66 1969
- 65.- A. Bevenue and Y. Kawano
Journal of Chromatography 50
49-58 1970
- 66.- B. J. Gudzinowicz
Analytical Chemistry 37
1068 1965
- 67.- P. S. Jaglan and F. A. Gunther
Journal of Chromatography 46
79-84 1970
- 68.- C. E. Cook, C. W. Stanley and Barney
Analytical Chemistry 36
2354 1964
- 69.- J. H. Ruzicka, J. Thomson and B. B. Wheals
Journal of Chromatography 31
37-47 1967
- 70.- P. M. Saliman
Analytical Chemistry 36
112 1964
- 71.- S. S. Brody and J. E. Chaney
Journal Gas Chromatography 40
1966

- 72.- J. H. Simmons and J. OG. Tatton
Journal of Chromatography 27
253-255 1967
- 73.- A. F. Machin and C. R. Morris
Analyst 97
289-293 Abril 1972
- 74.- Malcolm C. Bosman and Worton Barosa
Analytical Chemistry 40
1448-1452 1968
- 75.- Y. Kawano and A. Bevenue
Journal of Chromatography 50
49-58 1970
- 76.- Isuru Yamamoto and John E. Casida
Agricultural Biological Chemistry 32
1382-1391 1968
- 77.- Naomichi B. Akiko Nagayasy and Minoru
Agricultural Biological Chemistry 34
343-348 1970
- 78.- P. S. Jaglan and F. A. Gunther
Journal of Chromatography 46
79-84 1970
- 79.- F. A. Gunther and P. S. Jaglan
Journal of Chromatography 46
79-84 1970
- 80.- J. S. Leahy and T. A. Taylor
Analyst 92
371 1967

- 81.- R. C. Hall, C. S. Giam and M. G. Merkle
Analytical Chemistry 42
423 1970
- 82.- J. H. Ruzicka, J. Thomson and B. B. Wheals
Journal of Chromatography 31
37-47 1967
- 83.- J. Thomson, B. B. Wheals and J. H. Ruzicka
Journal of Chromatography 31
37-47 1967
- 84.- C. A. Clemons and A. P. Altshuller
Analytical Chemistry 38
133-136 Enero 1966
- 85.- Morton Beroza and Malcolm C. Bosman
Analytical Chemistry 38
837-841 Junio 1966