



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Metodología Analítica para Formulaciones  
de Plaguicidas**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO ( FARMACIA )  
P R E S E N T A  
**Lino Alberto Bolaños Animas**  
MEXICO, D. F. 1977



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

*Tesis 1977*  
NO ~~M~~  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROG \_\_\_\_\_

**ME S#**



**QUÍMICA**

Jurado asignado originalmente según el tema

PRESIDENTE Etelvina Medrano de Jaimes

V O C A L Mario A. Miranda Castro.

SECRETARIO Andrés Zúñiga Padilla.

1er.SUPLENTE Héctor Jara Farieat.

2o. SUPLENTE Arturo Pérez Alonso.

Sitio donde desarrolló el tema: BORDAS Y ASOCIADOS, S.A.

Nombre completo y firma del sustentante: LINO ALBERTO BOLAÑOS ANIMAS.

Nombre completo y firma del asesor del tema: MARIO A. MIRANDA CASTRO.

Nombre completo y firma del supervisor técnico: EULOGIO BORDAS COSTA

A M I S P A D R E S

A M I S M A E S T R O S

A M I S C O M P A Ñ E R O S

Y A T I .

Deseo expresar mi más profundo  
agradecimiento a todo el Perso  
nal de Bordas y Asociados, S. A.  
así como al Dr. Eulogio Bordas  
Costa, por su dirección y ayuda  
en la realización de esta Tesis

## I N D I C E

	Página
INTRODUCCION.....	1
 <u>CAPITULO PRIMERO</u>	
BASES PARA EL ANALISIS DE FORMULACIONES.....	3
a. Clasificación de Plaguicidas.....	9
 <u>CAPITULO SEGUNDO</u>	
REACCIONES DE DESHALOGENACION.....	14
a. Reducción con sodio (Método de Stepanow).....	16
b. Método de Stepanow modificado.....	17
Endrin, como ejemplo ilustrativo de deshalogena- ción total.....	24
c. Deshalogenación alílica.....	31
Heptacloro, como ejemplo de deshalogenación alíli- ca.....	38
d. Deshidrohalogenación alcalina en medio alcohólico. D.D.T., como ejemplo de deshidrohalogenación alca- lina en alcohol.....	43
e. Deshidrohalogenación en medio acuoso.....	48
f. Métodos de combustión.....	54
 <u>CAPITULO TERCERO</u>	
REACCIONES DE DEAMINACION.....	56
a. Sevin, ejemplo ilustrativo de hidrólisis alcalina.	65
b. Tamarón, ejemplo ilustrativo de hidrólisis ácida..	80
c. Galecrón, ejemplo ilustrativo de hidrólisis en me- dio neutro.....	95
d. Karmex, ejemplo ilustrativo de hidrólisis deamina- tiva.....	107

	Página
e. Diazinón, ejemplo ilustrativo de hidrólisis en medio anhidro.....	115
 <u>CAPITULO CUARTO</u>	
DESULFURACION.....	123
a. Maneb, ejemplo ilustrativo de reacciones de desulfuración.....	127
 <u>CAPITULO QUINTO</u>	
ANALISIS DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS.....	134
a. Análisis de fosfatos.....	139
b. Análisis de fosforotionatos.....	149
c. Análisis de fosforotiolatos.....	160
d. Análisis de fosforoditioatos.....	166
e. Análisis de fosforamidatos y fosforamidotioatos...	174
f. Análisis de fosfonotionatos.....	176
 <u>CAPITULO SEXTO</u>	
ESTABILIDAD.....	177
 <u>APENDICE</u>	
A.A. Técnicas analíticas para diluyentes minerales.....	A.1
A.B. Espectrofotometría Infrarroja para formulaciones - descompuestas.....	A.9*
A.C. Gráficas de estabilidad de formulaciones emulsificables.....	A.19
 <u>CONCLUSIONES</u>	
 <u>BIBLIOGRAFIA</u>	

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

Hasta hace paroximadamente 20 años, el trabajo de un químico-analista en el campo de los Plaguicidas, era relativamente tranquilo. Tenía tan sólo que conocer y familiarizarse con los métodos analíticos para arsénico, cloro, flúor, piretrinas y otros cuantos. Sin embargo, en la actualidad esa tranquilidad ha sido alterada por el alto incremento en el desarrollo de plaguicidas orgánicos sintéticos. El químico analítico, en este campo, debe poder analizar una gran variedad de compuestos, para los cuales se han diseñado métodos analíticos tanto para formulaciones como residuos.

Todo químico analista o laboratorios dedicados al análisis de formulaciones, debe estar presto a aceptar analizar cualquier formulación de cualquier plaguicida o mezcla de éstos.

El término plaguicida mencionado en este trabajo, incluye insecticidas, fungicidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de plantas, nematocidas y otras sustancias químicas, cuyo fin, es matar o destruir plantas, insectos o animales, considerados plagas.

El objetivo del presente trabajo, será el de proporcionar al analista o laboratorio de análisis especializado en este campo, la versatilidad y filosofía para el análisis de formulaciones de plaguicidas, así como, el de proponer mejoras a técnicas existentes y desarrollar otras, para el control más preciso y adecuado del producto, dentro de la mayor simplicidad posible.

Esto último se refiere a que es cierto que en la actualidad - existe una gran cantidad de literatura sobre el tema, pero la inmensa mayoría de las técnicas descritas, lo son por países en los cuales --

existe un alto grado tecnológico y acceso a instrumental muy sofisticado, por lo que en este trabajo se presentan técnicas posibles de llevarse a cabo sin una gran complejidad técnica, al alcance de cualquier laboratorio, que no requiera un gran arsenal de instrumentación.

Además, estas técnicas aquí expuestas, con frecuencia resultan más precisas cuantitativamente hablando que las instrumentales.

## C A P I T U L O P R I M E R O

### BASES PARA EL ANALISIS DE FORMULACIONES

El análisis de una formulación sirve como índice del control de calidad de un productor, éste es, garantiza la calidad del producto, puede llegar a indicar si los errores frecuentemente presentes en formulaciones son accidentales o intencionales.

Sobre éstas bases, el análisis de formulaciones debe encaminarse a determinar el porcentaje presente de material activo, así como, la presencia de impurezas. Es por esto, que generalmente este tipo de análisis requieren no de gran sensibilidad, sino gran reproductibilidad y asequibilidad, siendo todo lo contrario para el análisis de residuos.

Los métodos ideales de análisis de formulaciones deben ser específicos para el compuesto de que se trate, aunque esto en la práctica, no es del todo posible.

Todo análisis comienza en el muestreo, el cual debe ser realizado por una persona adiestrada en elb. En la actualidad, el criterio a seguir para el muestreo de plaguicidas, de forma que sea representativo es:

- a).- Formulaciones en polvo o granulado a concentración de -- campo. Una muestra por cada 25,000 kilos.
- b).- Formulaciones concentradas en polvo. Una muestra por

cada 5,000 Kilos.

c).- Formulaciones concentradas líquidas. Una muestra por cada 5,000 Litros.

d).- Productos técnicos líquidos y polvos. Una muestra por cada 5,000 kilos y Litros.

Por regla general, para tercerías, debe tomarse una muestra por la raíz cuadrada de envases de que consta el lote.

Toda muestra debe ser identificada perfectamente y acompañada de una etiqueta que debe contener los datos relativos a origen, garantía y un número de registro. Un ejemplo de registro de muestreo se presenta en la fig. 1.

Recibida la muestra, debe el analista inspeccionarla para ver si no ha sido violada, registrar su número y en general, ver si corresponde con los datos de registro. Ver el estado físico de la muestra, por ejemplo: color amarillo en el caso de polvos conteniendo azufre, cristalización en el caso de líquidos, lo que nos puede dar una idea de la identificación del producto.

Una vez identificada, la información debe ponerse en el libro de registro de laboratorio y si es necesario, se pueden poner en este momento comentarios concernientes al método a seguir, como se muestra en la Tabla 1.

La primera decisión que debe ser hecha por el químico analista, es el tipo de análisis que ha de utilizar. Muchas muestras pueden ser analizadas por varios métodos y se debe tomar en cuenta las ventajas

Fig. 1 Modelo de registro de muestreo.

SERVICIOS SOLICITADOS	
MATERIA PRIMA <input type="checkbox"/>	REFORMULACION <input type="checkbox"/>
ESTABILIDAD <input type="checkbox"/>	BIOENSAYO <input type="checkbox"/>
OTROS: _____	
_____	
No. de MUESTRA _____	FECHA _____
PRODUCTO _____	
MARCA _____	
FABRICADO POR _____	FECHA _____
No. DE LOTE _____	
No. DE LABORATORIO _____	
MUESTREADO POR _____	FIRMA _____

y desventajas de unos y otros.

Así mismo, muchas muestras pueden ser analizadas directamente o bien, seguir procesos de extracción o derivatización para su análisis. Existen razones para ello, y, entre éstas están, la presencia de varios componentes o bien, porque un derivado del proceso de extracción es el usado para la determinación.

Hablando en forma general, el análisis de formulaciones puede ser de tres categorías: físicos, químicos e instrumentales.

Los métodos físicos incluyen el aislamiento, sin alteración o cambio químico del plaguicida, entre los que podemos mencionar: - extracción y cromatografía.

Los métodos químicos incluyen, una alteración del plaguicida a manera de medir en forma única, una entidad que sea un medio consistente para la evaluación de la concentración del producto en la formulación. Entre éstos están, la evolución de un gas, degradación química para liberar un compuesto específico, colorimetría.

Los métodos instrumentales de análisis, además de los colorimétricos mencionados anteriormente, incluyen absorciones en el ultravioleta, infrarrojo, polarografía, cromatografía de gases, cromatografía a alta presión, absorción atómica, titulaciones automáticas y fluorimetría entre otros.

En ocasiones, se usan métodos biológicos o bioensayos, para determinar la presencia de un cierto plaguicida, aunque su uso en el análisis de formulaciones es actualmente de poca utilidad, debido a que requieren un gran número de repeticiones en los valores para ser válidos (estadística), así como, una colonia de cada organiz

TABLA 1

FECHA DE RECEPCION	ORIGEN	No. LAB.	PRODUCTO	METODO ANALITICO	QUIMICOS	GARAN TIZADO	RESUL- TADO	FECHA
20-V-76	Ciba- Geigy	1-121	Galecrón 50%	Hidrólisis acuosa de la base li- bre.	Galecrón	50%	50%	21-V-76
20-V-76	Du Pont	1-122	Lannate 90%	Espectrofo- tometría I.R.	Metomyl	90%	88.9%	23-V-76
		1-123						
		1-124						
		1-125						

7.

mo usado para la prueba, por lo que se usa generalmente, para el análisis de residuos y que, por lo tanto, no mencionaremos aquí.

En la fig. 2, se muestra una secuencia que puede seguirse para el análisis de un producto formulado, polvo o líquido.

Después que los análisis han sido completados y reportados, las muestras deben guardarse por un período definido de tiempo. Esto es necesario, para propósitos legales, para preguntas que puedan surgir respecto al análisis y para su muestreo, si un análisis de chequeo fuese necesario.

Las muestras finalmente, pueden ser devueltas a la planta o bien ser destruidas, para evitar contaminación.

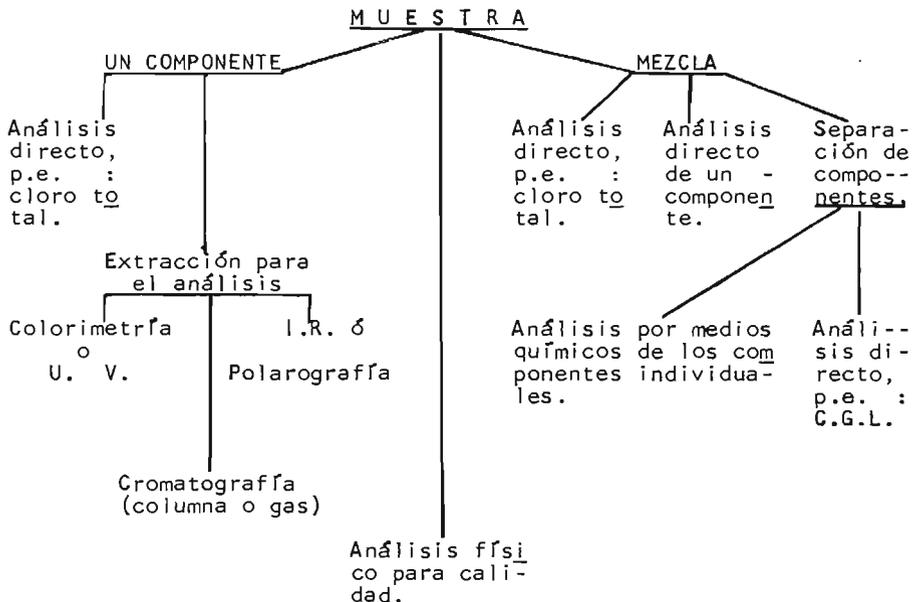


FIGURA 2

Los Plaguicidas pueden ser clasificados químicamente de acuerdo a sus grupos funcionales comunes.

El halógeno, fosfato y carbamato, son los grupos más comunes. La siguiente, es una clasificación propuesta para el siguiente trabajo para los plaguicidas, y en ella aparece un número encerrado en un paréntesis, que nos indica el capítulo en el cual se le tratará.

#### CLASIFICACION DE PLAGUICIDAS

CLASE	SUBCLASE	ESTRUCTURA	EJEMP.	METODO GENERAL ANALITICO
Clorados Orgánicos	Hidrocarburos	Ciclo-alifá	Lindano	Deshalogenación (2)
	Clorados	ticos, con gpos. cloro	Aldrin	
			Difenilmeta no con gpos cloro sobre el metilo - y/o al anillo.	Hepta-- cloro, D.D.T., Keltha-- ne.
	Epoxi hidrocarburos clorados.	Cicloalifáticos con gpos. cloro y epoxi.	Endrin, Dieldrin.	Deshalogenación (2)
	Clorofenoxi	Eteres, sales y aminas de los ácidos fenoxi-- carboxílicos	Hepta-- cloro, epóxido, 2,4-D, 2,4,5-T.	Deshalogenación (2)

CLASE	SUBCLASE	ESTRUCTURA	EJEMP.	METODO GENERAL ANALITICO
	Ureas substitu <sup>o</sup> das.	gpos. cloro unidos al anillo fenoxi Uno o más ato <sup>o</sup> mos de Hidrógeno de la mo <sup>o</sup> léc <sup>o</sup> ula de urea subs. por un clorofenilo y un gpo. alqui <sup>o</sup> lo.	Diurón, Monurón.	Deaminación (3)
	Triazinas.	Gpos. cloro en la posi <sup>o</sup> ción 2 de un alquilo o ari <sup>o</sup> lo; gpos. ami <sup>o</sup> no en las posi <sup>o</sup> ciones 4,6 de un anillo de s-Triazina.	Simazina, Clorazina	Deaminación (4)
	Cloroaceta <sup>o</sup> midas.	Atomos de hidrógeno del gpo. amida, subs. por un grupo alqui <sup>o</sup> lico saturado o	Radox	Deshalogenación (2)

CLASE	SUBCLASE	ESTRUCTURA	EJEMP.	METODO GENERAL ANALITICO
Carbamatos	Acidos orgánicos - clorados. Compuestos sulfonados orgánicos clorados	insaturado y un grupo <u>cl</u> o roacetilo.		
		Acidos alfa cloroalquili cos.	T.C.A.	Deshalogenación (2)
		Sulfatos orgánicos clorados.	Aramite	Deshalogenación (2)
		Sulfuros <u>cl</u> orados aromá ticos.	Mitox	Deshalogenación (2)
		Sulfonatos - aromáticos o ac. sulfóni cos clorados.	Genite	Deshalogenación (2)
	Carbamato	Gpos. arilo o alquilo -- unidos a un gpo. carbámi co.	Sevin	Deaminación (3)
Tiocarba matos.	El azufre -- reemplaza -- uno de los - átomos de -- oxígeno del	Eptam	Deaminación (3)	

CLASE	SUBCLASE	ESTRUCTURA	EJEMP.	METODO GENERAL ANALITICO
	Ditiocarba- matos.	carboxilo del carbamato y -- los gpos. al- quilo reempla- zan los átomos de hidrógeno - de los gpos. - amino y tiolo. Átomos de azu- fre reemplazan los átomos de oxígeno del -- gpo. carboxilo y gpos. alqui- lo reemplazan los átomos de hidrógeno de - los gpos. ami- no y tiolo.	Maneb Vegadex	Desulfuración (4)
Organo- fosfora- dos.	Fosforodi- tioatos.	Gpos. alcoxi y alquilo unidos a átomos de -- azufre y fósfo- ro, y/u oxíge- no de un éster	Mala- - thión	(5)

CLASE	SUBCLASE	ESTRUCTURA	EJEMP.	METODO GENERAL ANALITICO
	Fosforotioatos.	pentaditio-- fosfórico. Gpos. alcoxi, alquil, aril y/o pirimi-- dil, unidos- a átomos de- azufre, fós- foro y/u oxí- geno de un - ester penta- fosfórico.	Para--	(5)
	Fosfatos	Gpos. alqui- lo y/o alcoxi, unidos a un fosfonato o fosfato.	Phos-- drin.	(5)

Existen además, plaguicidas que no caen dentro de éstas -- tres clasificaciones, por ejemplo: los dinitro compuestos, amidas, aldehídos saturados y aril dicarboxilatos, que por ser menos fre-- cuentemente usados en el mercado nacional, no se comentará amplia-- mente sobre ellos, salvo en el caso de que alguno llame la atención sobre aspectos interesantes de hacerse notar.

## C A P I T U L O S E G U N D O

### REACCIONES DE DESHALOGENACION

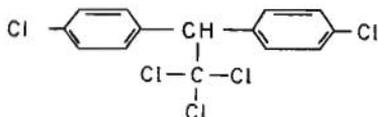
#### INTRODUCCION.

Existen varios métodos para la determinación de halógenos totales a partir de la liberación del halógeno de los enlaces orgánicos así como, muchas técnicas para el cuanteo del halógeno liberado.

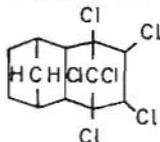
Existen en el mercado nacional, una gran variedad de plaguicidas cuya característica es la de presentar halógenos, principalmente cloro y bromo, en su molécula, categoría que ocupa en la actualidad - el tercer lugar de demanda y producción, por lo que existe, así mismo una demanda en los métodos analíticos.

Dentro de este grupo de plaguicidas, encontraremos a las siguientes categorías:

- 1.- Plaguicidas análogos al D.D.T.



- 2.- Plaguicidas similares al Aldrin (Terpenos clorados).



- 3.- Plaguicidas halogenados derivados del ácido fosfórico.
- 4.- Otros plaguicidas halogenados.

Como he mencionado, son varias las técnicas de deshalogenación, entre las que destacan:

- a) Reducción con sodio (Método de Stepanow).
- b) Deshidrohalogenación alcalina en medio alcohólico.
- c) Deshidrohalogenación en medio acuoso.
- d) Deshalogenación alílica.
- e) Métodos de combustión. Y Serán éstos, los cuales trataremos con detalle en el presente capítulo.

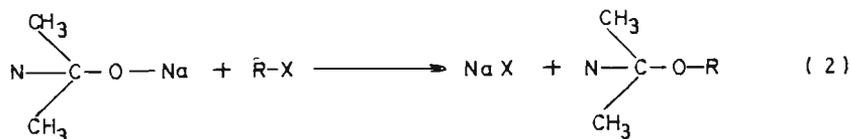
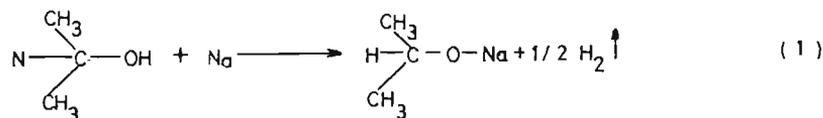
## REDUCCION CON SODIO (METODO DE STEPANOW)

Las reacciones incluidas en la reducción de un hidrocarburo - halogenado con sodio y alcohol, llevan a la producción de halogenuro de sodio y un éter.

El método original de Stepanow, incluía la reducción con sodio y alcohol isopropílico, ejemplificado en la ecuación 1, formándose se el isopropilato de sodio (también llamado isopropóxido de sodio).

Se llevan a cabo reacciones paralelas de la acción del sodio con agua y el desprendimiento de gas hidrógeno sin ignición, debido a la baja velocidad de reacción y a la baja temperatura de la misma.

El producto de la reacción (1), es formado en un gran exceso, pero es necesario que se lleve a cabo la reacción (2) para completarla.



R = alifático ó aromático.

X = halógeno.

La ecuación (2), es conocida como la síntesis de Williamson, y es una reacción general.

En el caso del análisis de plaguicidas, la sal del halógeno es la importante, mientras que el éter formado es eliminado por el

solvente.

La reacción debe vigilarse durante el curso de la misma, para verificar la completa eliminación del sodio elemento, el cual, reacciona con el alcohol de igual manera que con el agua. Así mismo, el control de la temperatura, para evitar la evaporación del alcohol o la ignición del hidrógeno, es otro factor a controlar.

Debido a estas desventajas, se propone por medio de este trabajo, una modificación a la técnica original de Stepanow, que denominaremos:

#### METODO DE STEPANOW MODIFICADO

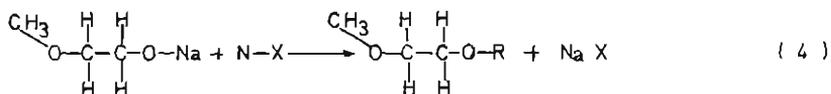
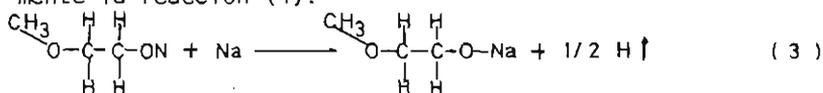
Entraremos directamente a detallar la parte técnica del método, dejando para el final la descripción de los detalles de cada una de las modificaciones.

Toda formulación de plaguicida, debe ser primeramente disuelta en un solvente adecuado, con el fin, de poner en solución el principio activo.

Dado que la mayoría de los principios activos para plaguicidas halogenados son solubles en hexano y que aquellos que tienen poca o casi nula solubilidad en este solvente, lo son en acetona, se ha encontrado que el solvente casi universal sin temor a equivocación, para este tipo de plaguicidas, lo es, una solución de 5% de acetona en hexano.

Con este solvente, se asegura la disolución completa del principio activo, y, una reacción suave y lenta con el sodio.

Posteriormente se hierve a reflujo la mezcla de solvente-sodio y 2-Metoxi etanol (monometil éter del etilen glicol o metilcellosolve u oxitol), formándose el 2-Metoxietanolato de sodio y cloruro de sodio, como se ilustra en la ecuación (3), y llevándose a cabo posteriormente la reacción (4).



Las razones por las cuales se utiliza este alcohol, es porque en las condiciones de la Ciudad de México, presenta un cuadro de propiedades físico-químicas favorables para la reacción, en comparación con los tradicionalmente empleados.

La Tabla 2, muestra algunos valores que visualizan más este hecho:

	ISOPROPANOL	METANOL	2-METOXIETANOL
bp760	82.5 °C	64.7 °C	124 °C (757 mmHg)
	Fácilmente Flamable	Fácilmente Flamable	Difícilmente Flamable

No es necesario considerar otras características, pues si analizamos cuidadosamente éstas dos, podemos dar las ventajas de este método modificado sobre el original:

- 1).- La disolución del principio activo se asegura totalmente.
- 2).- El riesgo de ignición se reduce al mínimo, puesto que se asegura completamente la disolución del sodio (p.f. 97.7 °C), sin llegar a producir sequedad en el matraz de reacción (evaporación del alcohol).
- 3).- La reacción de deshalogenación es total, puesto que sigue la pauta de la reacción de Williamson.

- 4).- Son pequeñas las cantidades de solvente y sodio utilizadas.
- 5).- Se eliminan los trenes de reflujo, pudiendo usarse solamente ma trases de vidrio.
- 6).- El halógeno inorgánico es fácilmente recuperable en un pequeño volúmen de agua.
- 7).- El tiempo de reacción es mucho menor, 3 horas contra 15 min.

Posteriormente, debe aplicarse la valoración del halógeno pot--  
tenciométricamente con nitrato de plata solución valorada, ya que los  
productos de reacción son de color obscuro y no se prestan fácilmente  
a una titulación colorimétrica visual de Volhard.

#### METODO RECOMENDADO.

##### a.- Principio.

El método recomendado para el análisis de formulaciones de plagui  
cidas halogenados, es el método de Stepanow modificado (sodio-oxitol).  
Está basado en la determinación del halógeno unido orgánicamente y su  
determinación como halogenuro, por titulación potenciométricamente --  
con nitrato de plata solución.

##### b.- Reactivos.

Acetona 5% en hexano.

2-Metoxietanol (oxitol). El oxitol comercial es útil, es decir, debe  
de ser casi incoloro (no amarillento), y comprobando la ausencia de -  
productos halogenados.

Sodio metálico (bajo en cloruros, J.T. Baker, reactivo).

Nitrato de plata solución 0.1 N. Pesar 16.987 g de  $\text{AgNO}_3$  R.A., y diluir  
a 1,000 ml con agua destilada.

Acido sulfúrico, solución 6N.

Nitrobenzeno, grado industrial.

c.- Aparatos.

Matraces de ebullición: 125 ml, fondo plano, boca labiada.

Buretas 50 ml.

Vasos pp. 400 ml.

Parrillas eléctricas.

Potenciómetro, medidor pH, rango 0-14.

Electrodos de vidrio y Ag-AgCl, o Calomel / Ag-AgCl

d.- Método de trabajo.

1.- Preparación de la muestra y análisis.

Pesar exactamente la cantidad de material requerida en la monografía, colocarla en un matraz de 125 ml y añadir 10 ml de solución de acetona 5% en hexano y 15 ml de oxitol, 2.5 g de sodio metálico en pequeños trozos poco a poco. No agregando el trozo siguiente hasta que el anterior no haya reaccionado casi completamente. Al principio la reacción es fuertemente exotérmica y debe evitarse el calentamiento -- original excesivo, pues podría dar lugar a la inflamación del solvente evaporado (hexano). El sodio metálico se funde con el propio calor de reacción. Posteriormente se comienza el calentamiento hasta que éste hierva formando una esferita; no confundir el hervor de la mezcla con el burbujeo de hidrógeno alrededor de la esferita de sodio.

El final de la reacción se caracteriza por adquirir la mezcla un color café muy subido con tendencia a extenderse por las paredes del vidrio. Al final de la reacción debe quedar un poco de sodio sin reaccionar.

Terminada la reacción hay que enfriar a temperatura ambiente y el exceso de sodio es neutralizado poco a poco, por la adición de una mezcla  $H_2O / IsoOH$  (1:1).

El tiempo total de reacción y neutralización es de aproximadamente 20' y toda la operación debe de hacerse bajo campana.

Después de la eliminación del exceso de sodio, traspasar - el contenido del matraz cuidadosamente a un vaso de pp. de 400 ml, lavando con porciones, 2 de 50 ml de agua destilada y 2 de 20 ml de  $H_2SO_4$  6N y titule potenciométricamente con sol. de  $AgNO_3$  N/10, usando electrodos de vidrio indicador y Ag-AgCl como referencia.

Calcule el contenido de halógeno en la muestra a partir -- del número de mililitros de  $AgNO_3$  empleados en la valoración.

#### 11.- Discusión de interferencias.

Muchas formulaciones de estos plaguicidas contienen azufre como constituyente, el cual interfiere en la valoración -- del halogenuro. En éstos casos, la adición de 1-2 ml de - agua oxigenada ( $H_2O_2$ ), después de la eliminación del exceso de sodio y calentando 10-15 min., eliminará ésta interferencia.

En ocasiones, en el transcurso de la valoración, la formación de polímeros esquematizados por la ecuación (5), interfiere. En éstos casos, la adición de 1-2 ml de nitrobenzeno, elimina ésta interferencia, puesto que secuestra el halogenuro de plata que se va formando y aumenta la sensibilidad del método de detección.

Todos los reactivos usados, deben estar exentos de halógenos, tanto como sea posible y el sodio debe ser limpiado - cuidadosamente para cada determinación, para eliminar el - posible halógeno (usualmente cloro), tomado de la atmósfera. En la mayoría de los casos, una determinación de un - blanco evitará dificultades con reactivos contaminados.

### III.- Sensibilidad del método.

A pesar de que las mediciones amperométricas de halógeno (p.e.: ión cloro), pueden ser hechas usando electropodos Fischer con electrodos de platino, para detectar 1 ug de cloro, esta sensibilidad no es necesaria para el análisis de formulaciones, donde generalmente 0.5 g de material activo son requeridos como mínimo.

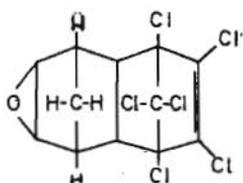
### IV .- Discusión del método.

La determinación de halógenos totales por este método, (Stepanow modificado), tiene la desventaja primaria de no ser específica. Es decir, este método falla en distinguir la molécula de material activo en la formulación de otros productos o moléculas orgánicas halogenadas. Sin embargo, éste método es recomendado para plaguicidas, tales como, los enumerados en la tabla (3) y aprobado desde su publicación, (nos referimos al método original), en: Manual de la W.H.O., Manual de Métodos Oficiales A.O.A.C., empleados por varias compañías y reconocido por la Dirección General de Normas, S.I.C., Comisión Panamericana de Normas Técnicas (COPANT).

Asi mismo, el experimento (A), muestra la correlación existente entre el método de Stepanow original y el modificado en la valoración de una formulación de plaguicida (Endrin-19.5% C.E.)

TABLA 3

Acido 2,4-Diclorofenoxiacético  
 Acido 2,4,5-Triclorofenoxiacético  
 Aldrin  
 Birlane  
 Cloranil  
 Clorfenamidina  
 Clorobenzilato  
 Cloropropilato  
 Dactal  
 D.D.D.  
 D.D.E.  
 Dieldrin  
 Dimite  
 Dursban  
 Endrin  
 Esteres del ácido 2,4,-D  
 Esteres del ácido 2,4,5-T  
 Esteres del ácido 4-Amino-2,4,5-Tricloropicolínico  
 Gardona  
 Hexaclorobenceno  
 Kelthane  
 Lindano  
 Piclorám  
 Propanil  
 Ronnel  
 Thiodan.



N.C. - Endrin

N.Q. - 1,2,3,4,10,10-Hexacloroexo-6,7-epoxi-4-endo-6,8-dimetanonaf-  
taleno.

P.M. - 380.93

FORMULACION.- 19.5% Concentrado Emulsificable.

CUANTEO.- Cloro total: pesar 2.5 g, aforar a 100 ml con aceto-  
na 5% en hexano, alícuota de 25 ml, procesar Stepa--  
now: (a) modificado. (b) original. (b<sub>1</sub>) con isopropa-  
nol. (b<sub>2</sub>) con metanol.

1 ml AgNO<sub>3</sub> N/10 = 6.348 mg

**RESULTADOS**

(a)					
V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Endrin	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Endrin	
19.2	19.50	1	19.2	19.50	
19.3	19.57	2	19.2	19.50	
19.8	20.11	3	19.8	20.11	
20.0	20.31	4	20.0	20.31	
19.0	19.29	5	19.1	19.39	
19.1	19.39	6	19.0	19.29	
19.3	19.57	7	19.2	19.50	
19.8	20.11	8	19.6	19.90	
18.9	19.19	9	18.7	18.99	
19.1	19.39	10	19.0	19.29	
20.2	20.51	11	20.2	20.51	
20.0	20.31	12	20.0	20.31	
19.2	19.50	13	19.2	19.50	
20.2	20.51	14	20.2	20.51	
19.2	19.50	15	19.2	19.50	
19.6	19.90	16	19.8	20.11	
19.1	19.39	17	19.2	19.50	
19.2	19.50	18	19.2	19.50	
19.3	19.57	19	19.2	19.50	
19.1	19.39	20	19.1	19.39	
19.2	19.50	21	19.2	19.50	
19.3	19.57	22	19.3	19.57	
19.2	19.50	23	19.2	19.50	
19.2	19.50	24	19.2	19.50	
19.3	19.57	25	19.2	19.50	

492.06

491.68

$\bar{X}=19.6824$

$\bar{X}=19.6672$

(b <sub>1</sub> )	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Endrin	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Endrin
	19.2	19.50	1	19.2	19.50
	19.2	19.50	2	19.0	19.29
	19.7	20.0	3	19.7	20.0
	20.0	20.31	4	20.1	20.41
	18.9	19.19	5	19.0	19.29
	19.1	19.39	6	19.1	19.39
	19.2	19.50	7	19.2	19.50
	19.8	20.11	8	19.9	20.21
	19.0	19.29	9	19.0	19.29
	19.1	19.39	10	19.1	19.39
	20.0	20.31	11	20.1	20.41
	20.0	20.31	12	20.0	20.31
	19.2	19.50	13	19.2	19.50
	20.1	20.41	14	20.0	20.31
	19.2	19.50	15	19.2	19.50
	19.6	19.90	16	19.6	19.90
	19.1	19.39	17	19.1	19.39
	19.1	19.39	18	19.0	19.29
	19.3	19.57	19	19.3	19.57
	19.2	19.50	20	19.3	19.57
	19.3	19.57	21	19.3	19.57
	19.3	19.57	22	19.2	19.50
	19.2	19.50	23	19.2	19.50
	19.2	19.50	24	19.1	19.39
	19.3	19.57	25	19.1	19.39

491.67  
 $\bar{X}=19.6668$

491.37  
 $\bar{X}=19.6548$

(b <sub>2</sub> ) V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Endrin	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Endrin
19.1	19.39	1	19.0	19.29
19.2	19.50	2	19.2	19.50
19.6	19.90	3	19.6	19.90
20.0	20.31	4	20.0	20.31
18.9	19.19	5	18.9	19.19
19.1	19.39	6	19.0	19.29
19.3	19.57	7	19.0	19.29
19.6	19.90	8	19.5	19.80
19.1	19.39	9	19.1	19.39
20.0	20.31	10	20.0	20.31
20.0	20.31	11	20.0	20.31
19.1	19.39	12	19.1	19.39
20.0	20.31	13	20.1	20.31
19.3	19.57	14	19.0	19.29
20.2	20.51	15	20.1	20.41
19.3	19.57	16	19.1	19.39
19.6	19.90	17	19.4	19.70
19.0	19.29	18	19.1	19.39
19.1	19.39	19	19.0	19.29
19.3	19.57	20	19.0	19.29
19.3	19.57	21	19.1	19.39
19.2	19.50	22	19.2	19.50
19.2	19.50	23	19.3	19.57
19.3	19.57	24	19.2	19.50
19.1	19.39	25	19.2	19.50

492.19

$\bar{X}=19.6876$

490.50

$\bar{X}=19.62$

(a) $X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$
0.1824	0.0332	1	0.1672	0.0279
0.1124	0.0126	2	0.1672	0.0279
0.4276	0.1828	3	0.4428	0.1960
0.6276	0.3938	4	0.6428	0.4131
0.3924	0.1539	5	0.2772	0.0768
0.3824	0.1462	6	0.3772	0.1422
0.1124	0.0126	7	0.1672	0.0279
0.4276	0.1828	8	0.2328	0.0541
0.4924	0.2424	9	0.6772	0.4585
0.2924	0.0854	10	0.3772	0.1422
0.8276	0.6849	11	0.8424	0.7096
0.6276	0.3938	12	0.6428	0.4131
0.1824	0.0332	13	0.1672	0.0279
0.8276	0.6849	14	0.8424	0.7096
0.1824	0.0332	15	0.1672	0.0279
0.2176	0.0473	16	0.4428	0.1960
0.2924	0.0854	17	0.1672	0.0279
0.1824	0.0332	18	0.1672	0.0279
0.1124	0.0126	19	0.1672	0.0279
0.2924	0.0854	20	0.2772	0.0516
0.1824	0.0332	21	0.1672	0.0279
0.1124	0.0126	22	0.0972	0.0094
0.1824	0.0332	23	0.1672	0.0279
0.1824	0.0332	24	0.1672	0.0279
0.1124	0.0126	25	0.1672	0.0279

$$3.6644/25$$

$$0.1465 = \sigma^2$$

$$0.3827 = \sigma$$

$$0.0153 = e_s$$

$$3.9070/25$$

$$0.1562 = \sigma^2$$

$$0.3952 = \sigma$$

$$0.0158 = e_s$$

$$\text{Confiabilidad} = \pm 0.084$$

$(b_1) X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$
0.1668	0.0278	1	0.4548	0.2068
0.1668	0.0278	2	0.3648	0.1380
0.3332	0.1110	3	0.3452	0.1191
0.6432	0.4137	4	0.7552	0.5703
0.4768	0.2273	5	0.3648	0.1330
0.2768	0.0766	6	0.2648	0.0701
0.1668	0.0278	7	0.4548	0.2068
0.4432	0.1964	8	0.5552	0.3082
0.3768	0.1419	9	0.3648	0.1330
0.2768	0.0766	10	0.2648	0.0701
0.6432	0.4137	11	0.7552	0.5703
0.6432	0.4137	12	0.3452	0.1191
0.1668	0.0278	13	0.4548	0.2068
0.7432	0.5523	14	0.3452	0.1191
0.1668	0.0278	15	0.4548	0.2068
0.2332	0.0543	16	0.0548	0.0030
0.2768	0.0766	17	0.2648	0.0701
0.2768	0.0766	18	0.3648	0.1330
0.0968	0.0093	19	0.3548	0.1258
0.1668	0.0278	20	0.3548	0.1258
0.0968	0.0093	21	0.3548	0.1258
0.0968	0.0093	22	0.4548	0.2068
0.1668	0.0278	23	0.4548	0.2068
0.1668	0.0278	24	0.2648	0.0701
0.0968	0.0093	25	0.2648	0.0701

3.0903/25

0.1236=  $\sigma^2$

0.3515=  $\sigma$

0.01406=  $e_s$

Confiabilidad=  $\pm 0.082$

4.3098/25

0.1723=  $\sigma^2$

0.4151=  $\sigma$

0.0166=  $e_s$

$(b_2)$ $x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})^2$	Muestra	$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})^2$
0.2976	0.0885	1	0.33	0.1089
0.1876	0.0351	2	0.12	0.0144
0.2124	0.0451	3	0.28	0.0784
0.6224	0.3873	4	0.69	0.4761
0.4976	0.2476	5	0.43	0.1843
0.2976	0.0885	6	0.33	0.1089
0.1176	0.0138	7	0.33	0.1089
0.2124	0.0451	8	0.18	0.0324
0.2976	0.0885	9	0.23	0.0529
0.6224	0.3873	10	0.69	0.4761
0.6224	0.3873	11	0.69	0.4761
0.2976	0.0885	12	0.23	0.0529
0.6224	0.3873	13	0.69	0.4761
0.1176	0.0138	14	0.33	0.1089
0.8224	0.6763	15	0.79	0.6241
0.1176	0.0138	16	0.23	0.0529
0.2124	0.0451	17	0.08	0.0064
0.3976	0.1580	18	0.23	0.0529
0.2976	0.0885	19	0.33	0.1089
0.1176	0.0138	20	0.33	0.1089
0.1176	0.0138	21	0.23	0.0529
0.1876	0.0351	22	0.12	0.0144
0.1876	0.0351	23	0.05	0.0025
0.1176	0.0138	24	0.12	0.0144
0.2976	0.0885	25	0.12	0.0144

3.4855/25

0.1394 =  $\sigma^2$

0.3732 =  $\sigma$

0.01492 =  $e_s$

3.8080/25

0.1523 =  $\sigma^2$

0.3903 =  $\sigma$

0.015612 =  $e_s$

Confiabilidad =  $\pm 0.081$

## DESHALOGENACION ALILICA

Antes de comenzar la revisión de los siguientes métodos analíticos, debemos primeramente establecer el concepto de halógeno alílico.

Debemos diferenciar fundamentalmente, entre lo que es un halogeno arílico y qué es un alquílico; ya que la mayoría de éstos últimos, son a quienes llamaremos en este trabajo: halogeno alílico.

Como en la mayoría de los plaguicidas halogenados, el halógeno más comunmente usado es el cloro, no referiremos a éste halógeno en lo futuro.

Halogenos arílicos, son aquéllos compuestos que contienen halógeno unido directamente a un anillo aromático, mientras que un halogeno alquílico, son aquéllos compuestos de fórmula general  $R - X$ , donde R es un grupo alquilo simple o sustituido y X es halógeno.

Estos halogenos pueden sufrir cuatro diferentes tipos de reacciones, las cuales sirven como arma analítica para distintas variedades de plaguicidas:

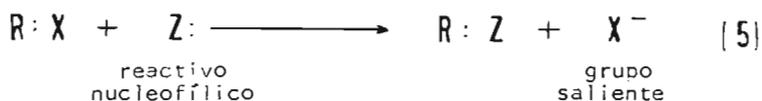
- a).- Reducción.
- b).- Substitución nucleofílica.
- c).- Eliminación.
- d).- Deshidrohalogenación (eliminación de  $HX$ ).

Un ión halogeno es una base extremadamente débil. Su resistencia a compartir sus electrones, se muestra por su gran tendencia a liberar un ión hidrógeno, esto es, por la gran acidez de los halos

genuros hidrogenados.

Cuando se une a un átomo de carbono, el halógeno puede ser rápidamente desplazado como ión haluro por otras bases fuertes. Estas bases poseen un par de electrones no compartidos y son afines por un sitio relativamente positivo, esto es, buscan un núcleo con el cual puedan compartir sus electrones.

Los reactivos básicos ricos en electrones, son llamados nucleofílicos y la reacción típica de los halogenuros de alquilo es, la sustitución nucleofílica:



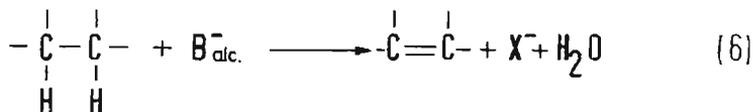
Para describir la facilidad de desplazamiento de los iones halogenuros débilmente básicos, nos referiremos a ellos como buenos grupos salientes. Los halogenuros de alquilo, reaccionan con un gran número de reactivos nucleofílicos, ambos, orgánicos e inorgánicos, para dar una gran variedad de productos.

Consideremos ahora la eliminación.

Ahora diremos que los halogenuros de alquilo, principalmente los terciarios, pueden disociarse en iones haluro e iones carbonio. Por lo tanto, se puede aseverar de que existen dos mecanismos de deshalogenación, sustitución y eliminación.

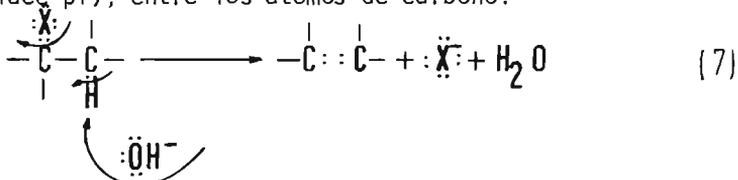
La eliminación, es la formación de un alqueno mediante la eliminación de los elementos del halogenuro hidrogenado. Es decir,

incluye la eliminación del átomo de halógeno junto con un átomo de hidrógeno del carbono adyacente, al cual se une el halógeno, con una base fuerte como reactivo.



El mecanismo de la reacción, lo explicaremos más detalladamente, cuando se revise la valoración de D.D.T.

La función del ión hidróxido, es la de atacar la unión hidrógeno del carbono; simultáneamente, un ión haluro se separa y un doble enlace se forma. Debemos señalar que a diferencia de las reacciones de radicales libres, el rompimiento de los enlaces C - H y C - X, ocurren en forma asimétrica: el hidrógeno pierde sus electrones con el carbono y el halógeno retiene ambos electrones. Los electrones cedidos por el hidrógeno son hábiles de formar el doble enlace (enlace pi), entre los átomos de carbono.



Veamos ahora los factores que ayudan a ésta reacción.

- a).- Primero, existe la formación de un enlace entre el ión hidrógeno y el hidróxido de la base fuerte.
- b).- Existe la formación del enlace pi, el cual a pesar de débil, provee aproximadamente 60 Kcal/ mol de energía.
- c).- Finalmente (y éstos es extremadamente importante), existe la energía de solvatación de los iones haluros. El

alcohol al igual que el agua, es un solvente polar. Un ión haluro liberado es rodeado por una serie de estas moléculas polares; cada molécula de solvente es orientada y los extremos positivos de este dipolo quedan junto al ión negativo (fig. 3).

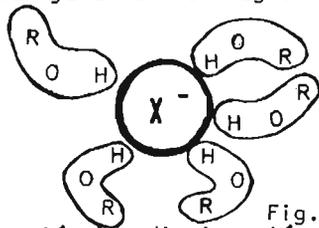


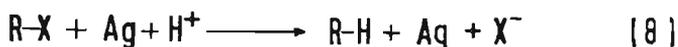
Fig. 3  
Interacción ión-dipolo: ión haluro solvatado.

A pesar de que cada uno de estos enlaces ión-dipolo es débil, en el agregado, ellos proporcionan una gran cantidad de energía.

Una vez comentado las bases generales de algunas de las reacciones típicas de este tipo de halogenuros, pasaremos a detallar los siguientes métodos analíticos.

### DESHALOGENACION ALILICA

Este método está basado en la propiedad desde el punto de vista químico de ciertos plaguicidas, para liberar un halógeno alílico (halógeno lábil), de su molécula en un medio fuertemente ácido. Dentro de esta categoría de halogenuros alquílicos, éste es, un método de reducción, en el cual el halógeno es substituído por un átomo de hidrógeno, permaneciendo el esqueleto de carbono intacto, como se esquemmatiza en la reacción (8).

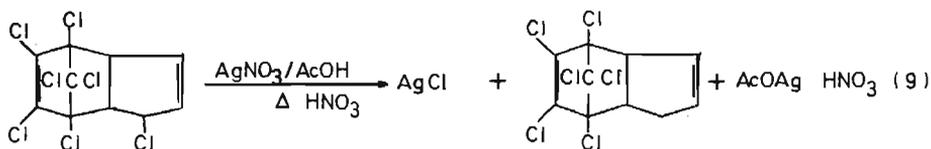


Es decir, este es ya un método selectivo, pues nos es útil para la determinación del ión halogenuro lábil presente (no halogenuro total) en forma cuantitativa.

O sea, la única condición para poder aplicar éste método a alguna formulación de plaguicidas halogenados, es que el átomo de halógeno posea una actividad tal, que sea posible determinarlo, liberándolo de la molécula en medio altamente ácido.

La determinación final, puede hacerse en forma gravimétrica, o bien, indirectamente por potenciometría de la cantidad de halogenuro de plata formado a partir de la reacción del acetato de plata y - el átomo de halogenuro libre.

Un ejemplo clásico, para esquematizar esta reacción, lo es el Heptacloro.



## METODO RECOMENDADO

### a) Principio.

El método para los productos mencionados en la tabla 4, es el método de deshalogenación alílica, basado en la determinación del halógeno alílico de la molécula y su determinación potenciométrica indirecta del halogenuro de plata.

### b) Reactivos.

Nitrato de plata en ácido acético solución 0.1 N. Disolver 17 -- gramos de  $\text{AgNO}_3$  R.A. en 100 ml de agua destilada, añadir 56 ml de 1:1 (por volumen) de  $\text{HNO}_3$  y diluir a 1000 ml con ácido acético -- glacial.

Acido clorhídrico solución 0.1 N.

### c) Aparatos.

Matraces de ebullición: 125 ml, fondo plano, boca labiada.

Buretas 50 ml

Vasos pp 400 ml

Parrillas eléctricas

Potenciómetro, medidor pH rango 0-14.

Electrodos de vidrio y Ag-AgCl.

### d) Método de trabajo.

1.- Preparación de la muestra y análisis.

Pesár exactamente la cantidad de material indicada en la monografía, colóquela en un matraz de 125 ml y por medio de una - bureta, añada exactamente 50 ml de solución de nitrato de plata, en ácido acético N/10 y, caliente suavemente durante

30 min., o bien, hasta que haya precipitado todo el halogenuro de plata.

Traspasar el contenido del matraz cuidadosamente a un vaso - de pp. 400 ml, lavando con suficiente agua y titule potenciométricamente con solución de HCl N/10, usando electrodos de vidrio indicador y Ag-AgCl como referencia.

Calcule el contenido de halogenuro lábil en la muestra, a -- partir del número de mililitros de nitrato de plata residual.

#### II.- Discusión de interferencias.

En ocasiones, formulaciones de plaguicidas polvo, impiden la determinación del material activo en forma directa, por lo - que para esto , es recomendable, hacer una disolución del ma- terial en hexano-acetona (95:5), y procesar una alícuota de esta solución.

#### III.- Sensibilidad del método.

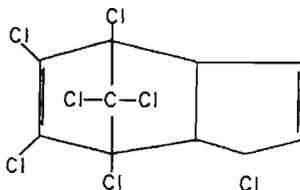
Para el análisis de formulaciones, generalmente se requieren detectar 0.5 g de material activo como mínimo y éste método provee una precisión de  $\pm 0.3\%$  a estas concentraciones.

#### IV.- Discusión del método.

La determinación de plaguicidas halogenados por este método, es específico para aquéllos cuya molécula contiene un haló- geno lábil, por lo que es factible distinguir entre produc- tos halogenados entre sí. Sin embargo, es tan sólo método - oficial para las formulaciones de heptacloro y puede ser tam- bién aplicado a productos como los enunciados en la tabla 4.

Así mismo, el experimento (B), muestra la determinación de heptacloro en una formulación de Heptacloro 2.5% Granulado.

Si tomamos en cuenta, que el heptacloro en grado técnico, tiene apenas una pureza de 75%, ésta reacción al ser específica para heptacloro, permite evaluar el contenido de material activo, ya que las demás impurezas al ser cloradas darían valores más altos si se analizaran por cloro total.



N.C. - Heptacloro

N.Q. - 1,4,5,6,7,8,8-Heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-endometanoindeno.

P.M. - 373.239

FORMULACION.- 2.5% Polvo.

CUANTEO.- Cloro total: pesar 10 g, aforar a 100 ml con acetona 5% en hexano, alícuota de 25 ml procesar Stepanow modificado.

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \text{ N/10} = 3.9989 \text{ mg}$$

Cloro alícuo: pesar 20 g., aforar a 100 ml con acetona 5% en hexano, alícuota de 50 ml, más 25 ml de solución  $\text{AgNO}_3$  en  $\text{AcOH}$  N/10, refluir 30 min., titular con  $\text{HCl}$  N/10.

$$1 \text{ ml HCl N/10} = 27.9992 \text{ mg}$$

RESULTADOS

Cloro total: FACTOR CORREGIDO AL 75%

V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Heptacloro	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Heptacloro
15.6	2.49	1	15.6	2.49
15.2	2.43	2	15.2	2.43
15.6	2.49	3	15.6	2.49
15.8	2.52	4	15.8	2.52
15.8	2.52	5	15.8	2.52
16.0	2.55	6	16.0	2.55
16.0	2.55	7	16.0	2.55
16.0	2.55	8	16.0	2.55
15.8	2.52	9	15.8	2.52
15.8	2.52	10	15.8	2.52
16.0	2.55	11	16.0	2.55
16.2	2.59	12	16.2	2.59
16.0	2.55	13	16.0	2.55
15.2	2.43	14	15.2	2.43
16.0	2.55	15	16.0	2.55
15.8	2.52	16	15.8	2.52
16.2	2.59	17	16.2	2.59
16.0	2.55	18	16.0	2.55
16.4	2.62	19	16.4	2.62
15.8	2.52	20	15.8	2.52
16.2	2.59	21	16.2	2.59
16.2	2.59	22	16.2	2.59
16.0	2.55	23	16.0	2.55
15.8	2.52	24	15.8	2.52
16.0	2.55	25	16.0	2.55

## Cloro alílico:

V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Heptacloro	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% Heptacloro
V ml HCl N/10			-V ml HCl N/10	
8.5	2.37	1	8.5	2.37
8.7	2.43	2	8.7	2.43
8.7	2.43	3	8.7	2.43
8.6	2.40	4	8.6	2.40
8.7	2.43	5	8.7	2.43
9.0	2.51	6	9.0	2.51
8.8	2.46	7	8.8	2.46
8.8	2.46	8	8.8	2.46
8.8	2.46	9	8.8	2.46
9.0	2.51	10	9.0	2.51
8.6	2.40	11	8.6	2.40
8.6	2.40	12	8.6	2.40
8.5	2.37	13	8.5	2.37
8.5	2.37	14	8.5	2.37
8.5	2.37	15	8.5	2.37
8.4	2.35	16	8.4	2.35
8.5	2.37	17	8.5	2.37
8.6	2.40	18	8.6	2.40
8.5	2.37	19	8.5	2.37
8.7	2.43	20	8.7	2.43
8.9	2.49	21	8.9	2.49
8.8	2.46	22	8.8	2.46
8.8	2.46	23	8.8	2.46
8.6	2.40	24	8.6	2.40
8.7	2.43	25	8.7	2.43

Muestra Número	% Heptacloro	% Impurezas	% Absoluto de Impurezas
1	2.37	0.12	4.8
2	2.43	0.0	0.0
3	2.43	0.06	2.4
4	2.40	0.12	4.8
5	2.43	0.09	3.6
6	2.51	0.04	1.6
7	2.46	0.09	3.6
8	2.46	0.09	3.6
9	2.46	0.06	2.4
10	2.51	0.01	0.4
11	2.40	0.15	6.0
12	2.40	0.19	7.6
13	2.37	0.18	7.2
14	2.37	0.06	2.4
15	2.37	0.18	7.2
16	2.40	0.12	4.8
17	2.37	0.22	8.8
18	2.40	0.15	6.0
19	2.37	0.25	10.0
20	2.43	0.09	3.6
21	2.49	0.10	4.0
22	2.46	0.13	5.2
23	2.46	0.09	3.6
24	2.40	0.18	7.2
25	2.43	0.12	4.8

### Interpretación de Resultados.

Si se observan cuidadosamente los resultados de concentración de Heptacloro en cada muestra por ambos métodos, podemos tabular ahora sí, la concentración de Heptacloro determinada selectivamente por cloro lábil y la concentración de impurezas halogenadas, determinada por halógenos totales.

Es decir, que la deshalogenación alílica nos es selectiva y - de gran utilidad para la determinación de impurezas en este tipo de productos.

TABLA 4

Aatrex (Gesaprim)
Chlorazina
Chlordano
Dyrene
Heptacloro
Simazina

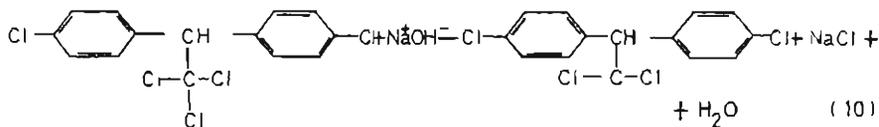
## DESHIDROHALOGENACION ALCALINA EN MEDIO ALCOHOLICO

Como otro ejemplo de halogenuros alquílicos, éste tipo de método analítico corresponde a la reacción característica de sustitución nucleofílica.

Analicemos cuidadosamente la reacción.

Este es otro ejemplo y otro método de valoración de halógenos, que forma parte de los métodos selectivos, ya que mediante éste, es posible determinar compuestos que tengan halógeno orgánico en su molécula, pero que por la posición y reactividad de éste halógeno, se sufre cuantitativamente una reacción de deshidrohalogenación en medio alcohólico y en condiciones alcalinas.

Tomemos como ejemplo característico y específico el D.D.T., y su reacción con hidróxido de sodio:



Esta reacción se lleva a cabo en alcohol (oxitol), en el cual ambos reactivos son solubles.

La sustitución nucleofílica, puede llevarse a cabo por dos - mecanismos diferentes:

- a)  $S_N 1$
- b)  $S_N 2$

La reacción  $S_N 1$ , procede con una racemización y depende de la rapidez de formación de un ión carbonio, en donde la concentración de  $\text{OH}^-$  es baja, y por lo tanto, la reactividad es:

alil, bencil  $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , para R - X.

La reacción  $S_N 2$  procede con inversión estequiométrica y depende, por lo tanto, de factores estéricos, en el cual el orden de reactividad es para R - X :  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  .

Para análogos, del D.D.T., puede considerarse que el mecanismo de reacción, es favorecido por la presencia o posición de halógenos  $1^\circ$   $2^\circ$  ó  $3^\circ$  , de donde la naturaleza del reactivo nucleofílico y la polaridad del solvente juegan un papel importante.

Por ejemplo, el etóxido de sodio favorece  $S_N 1$  y el oxitol  $S_N 2$ , por lo que ésta mezcla de condiciones de reacción, asegura una confiabilidad en el curso de la misma, para ser usada como arma analítica.

#### METODO RECOMENDADO.

##### a).- Principio.

El método recomendado para los productos de la tabla (5), es el deshidrohalogenación alcalina en medio alcohólico, basado en la reacción de sustitución nucleofílica del halogenuro alquílico y su detección como ión haluro potenciométricamente con nitrato de plata.

##### b).- Reactivos.

Hidróxido de sodio R.A.

2-Metoxietanol (oxitol).

Nitrato de plata, solución 0.1N

c).- Aparatos.

Matraces de ebullición: 125 ml, fondo plano, boca labiada.

Buretas 50 ml.

Vasos pp. 400 ml.

Parrillas eléctricas.

Potenciómetro, medidor pH rango 0-14

Electrodos de vidrio y Ag-AgCl

d).- Método de trabajo.

Pesar exactamente 1.0 g ó equivalente a material técnico, agregar 20 ml de oxitol y 5 perlas de sosa previamente disueltas en agua (mínima cantidad de...), poner a hervir durante 15 minutos, agregar un poco de agua para detener la reacción.

Traspasar el contenido del matraz cuidadosamente a un vaso pp. 400 ml, lavando con suficiente agua y titule potenciométricamente con solución de  $\text{AgNO}_3$  N/10, usando electrodos de vidrio indicador y Ag-AgCl como referencia.

Calcule el contenido de halógeno lábil en la muestra a partir -- del número de mililitros usados en la valoración.

e).- Discusión de interferencias.

Cualquier compuesto con halogenuro lábil en éstas condiciones - en la molécula interferirá; así como azufre, el cual forma  $\text{S} =$  y se elimina con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en la forma descrita previamente en el método de Stepanow modificado.

f).- Discusión del método.

La determinación de plaguicidas halogenados por éste método, es

específica para aquéllos con éste tipo de halogenuro lábil, por lo que es factible distinguir entre productos halogenados en la misma formulación.

Así mismo, la tabla (6), muestra el porcentaje de cloro hidrolizable en algunos de los productos de la tabla (5).

TABLA 5.

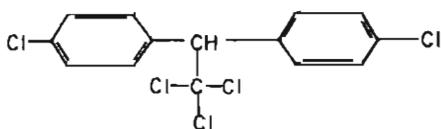
Aramite
Barbán
B.H.C.
Bidisin
Bromuro de metilo
Captan
Carbyne
C.D.A.A.
Cloropicrina
Dalapon
D.D.T.
D.F.D.T.
Dibrom
Dibromometileno
Dicloropropano
Difolatán
Dylox
Dyrene
Erbon
Euparen
Fluometurón
Hexacloroacetona
Imugán
Kelthane
Lambral
Lindano

Continúa  
TABLA 5.

Metoxicloro
Nemagón
Perthane
Phaltan
Ramrod
Rothane
T.C.A.
Trifularin

TABLA 6.

Aramite.....	9.4% cloro hidrolizable
B.H.C. ....	36.5%
D.D.T. ....	10.0%
D.F.D.T. ....	11.0%
Lindano .....	36.5%
Metoxicloro .....	10.6%
Perthane .....	11.6%
Rothane .....	11.1%



N.C. - D.D.T.

N.Q. - 1,1,1-Tricloro-2,2-bis (p-clorofenil)-etano.

P.M. - 354.5

FORMULACION.- 50% Polvo.

CUANTEO.- Cloro total: pesar 1.0 g, aforar a 100 ml con hexano, alícuota de 25 ml, procesar Stepanow modificado.

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \text{ N/10} = 7.09 \text{ mg}$$

Cloro lábil: disolver 5 perlas de sosa en un matraz con el mínimo de agua destilada; pesar 1.5 g de material, más 20 ml de oxitol, ponerlo a hervir durante 30 minutos, acidificar y titular con  $\text{AgNO}_3$  N/10.

$$1 \text{ ml AgNO}_3 \text{ N/10} = 35.45 \text{ mg}$$

RESULTADOS.

Cloro total:

V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% D.D.T.	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% D.D.T.
17.4	49.34	1	17.5	49.63
17.5	49.63	2	17.4	49.34
17.6	49.91	3	17.6	49.91
17.3	49.06	4	17.6	49.91
17.5	49.63	5	17.6	49.91
17.6	49.91	6	17.4	49.34
17.2	48.87	7	17.2	48.87
17.6	49.91	8	17.6	49.91
17.4	49.34	9	17.4	49.34
17.6	49.91	10	17.3	49.06
17.0	48.21	11	17.0	48.21
17.7	50.19	12	17.2	48.87
17.6	49.91	13	17.6	49.91
17.6	49.91	14	17.6	49.91
17.0	48.21	15	17.0	48.21
17.3	49.06	16	17.0	48.21
17.3	49.06	17	17.1	48.49
17.6	49.91	18	17.3	49.06
17.6	49.91	19	17.5	49.63
17.6	49.91	20	17.6	49.91
17.4	49.34	21	17.6	49.91
17.6	49.91	22	17.6	49.91
17.4	49.34	23	17.4	49.34
17.4	49.34	24	17.6	49.91
17.4	49.34	25	17.4	49.34

1237.06/25

1234.04/25

$\bar{X}=49.48$

$\bar{X}=49.36$

Cloro lábil:

V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% D.D.T.	Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10	% D.D.T.
20.8	49.34	1	20.8	49.34
21.2	50.19	2	20.8	49.34
21.2	50.19	3	21.2	50.19
21.1	49.91	4	21.1	49.91
21.1	49.91	5	21.1	49.91
21.1	49.91	6	21.1	49.91
20.7	49.06	7	20.8	49.34
20.7	49.06	8	20.7	49.06
20.9	49.39	9	20.9	49.39
20.9	49.39	10	20.9	49.39
20.3	48.21	11	20.8	49.34
20.7	49.06	12	20.5	48.44
20.7	49.06	13	20.7	49.06
20.7	49.06	14	20.7	49.06
21.1	49.91	15	21.0	49.63
21.0	49.63	16	21.1	49.91
20.9	49.39	17	20.9	49.39
20.9	49.39	18	20.9	49.39
20.9	49.39	19	20.9	49.39
20.7	49.06	20	20.7	49.06
20.8	49.34	21	20.8	49.34
20.6	48.87	22	20.6	48.87
20.7	49.06	23	20.6	48.87
20.7	49.06	24	20.7	49.06
20.7	49.06	25	20.7	49.06

1233.90/25

1233.65/25

$\bar{X}=49.35$

$\bar{X}=49.34$

### Interpretación de resultados.-

De la observación de los resultados obtenidos en por ciento -- por ambos métodos, en el caso de que los resultados por cloro total sean mayores a los de cloro lábil, se puede presuponer una contaminación por otro organohalogenado, lo cual es factible de comprobarse - por Cromatografía de Gases.

### OBSERVACIONES.

El método de valoración por cloro lábil, es aplicable preferentemente a formulaciones en las cuales el producto de los enunciados en la Tabla (5), o en éste caso D.D.T., sea el producto único, - ya que por ejemplo, en algunas formulaciones de uso actual como PM--DDT ó Toxafeno-DDT, la reacción no es del todo fácil de llevarse a - cabo y es aquí donde se prefiere seguir el de halógenos totales por Stepanow modificado.

Cloro total:

$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})^2$	Muestra	$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})^2$
0.14	0.0196	1	0.27	0.0729
0.15	0.0225	2	0.02	0.0004
0.43	0.1849	3	0.55	0.3025
0.42	0.1764	4	0.55	0.3025
0.15	0.0225	5	0.55	0.3025
0.43	0.1849	6	0.02	0.0004
0.61	0.3721	7	0.49	0.2401
0.43	0.1849	8	0.55	0.3025
0.14	0.0196	9	0.02	0.0004
0.43	0.1849	10	0.30	0.0900
1.27	1.6129	11	1.15	1.3225
0.71	0.5041	12	0.49	0.2401
0.43	0.1849	13	0.55	0.3025
0.43	0.1849	14	0.55	0.3025
1.27	0.6129	15	1.15	1.3225
0.42	0.1764	16	1.15	1.3225
0.42	0.1764	17	0.87	0.7569
0.43	0.1849	18	0.30	0.0900
0.43	0.1849	19	0.27	0.3025
0.43	0.1849	20	0.55	0.3025
0.14	0.0196	21	0.55	0.3025
0.43	0.1849	22	0.55	0.3025
0.14	0.0196	23	0.02	0.0004
0.14	0.0196	24	0.55	0.3025
0.14	0.0196	25	0.02	0.0004

6.6428/25

0.265712 =  $\sigma^2$

0.515472 =  $\sigma$

0.020618 =  $e_s$

8.5574/25

0.342296 =  $\sigma^2$

0.585060 =  $\sigma$

0.023402 =  $e_s$

Confiabilidad =  $\pm 0.169$

Cloro lábil:

$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})^2$	Muestra	$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})^2$
0.00	0.0000	1	0.01	0.0001
0.00	0.0000	2	0.84	0.7056
0.85	0.7225	3	0.84	0.7056
0.57	0.3249	4	0.56	0.3136
0.57	0.3249	5	0.56	0.3136
0.57	0.3249	6	0.56	0.3136
0.00	0.0000	7	0.29	0.0841
0.28	0.0784	8	0.29	0.0841
0.05	0.0025	9	0.04	0.0016
0.05	0.0025	10	0.04	0.0016
0.00	0.0000	11	0.01	0.0001
0.90	0.8100	12	0.91	0.8281
0.28	0.0784	13	0.29	0.0841
0.28	0.0784	14	0.29	0.0841
0.29	0.0841	15	0.28	0.0784
0.57	0.3249	16	0.56	0.3136
0.05	0.0025	17	0.04	0.0016
0.05	0.0025	18	0.04	0.0016
0.05	0.0025	19	0.04	0.0016
0.28	0.0782	20	0.29	0.0841
0.00	0.0000	21	0.01	0.0001
0.47	0.2209	22	0.48	0.2304
0.47	0.2209	23	0.48	0.2304
0.28	0.0784	24	0.29	0.0841
0.28	0.0784	25	0.29	0.0841

3.8407/25

0.153628 =  $\sigma^2$

0.391954 =  $\sigma$

0.015678 =  $e_s$

Confiabilidad =  $\pm 0.094$

4.6283/25

0.185132 =  $\sigma^2$

0.430269 =  $\sigma$

0.017210 =  $e_s$

## DESHIDROHALOGENACION EN MEDIO ACUOSO

Existen otro grupo de halogenuros que no son del todo aromáticos, los halogenuros de vinilo, compuestos en los cuales el halogenuro está unido directamente a un doble enlace. Estos muestran un interesante paralelismo con los halogenuros de arilo y mencionamos algunos en la tabla 7.

TABLA 7.

Avadex
C.D.E.C.
Di-Allate
Dimecrón
Tri-Allate
D.D.V.P.
Phosphamidón

Estos compuestos, en la rama de los plaguicidas, se les puede considerar como plaguicidas halogenados derivados del éster del ácido fosfórico.

Se ha mencionado ya que existe la posibilidad de llevar a cabo deshidrohalogenación en medio acuoso, por ser éste solvente polar y facilitar la solvatación del ión haluro. Sin embargo, no existe en la actualidad alguna variedad de plaguicida que sea analizado en base a ésta reacción (medio acuoso) y sólo se emplea agua como medio de disolución, para aquellos plaguicidas que se presentan en forma de halohidratos (generalmente clorhidratos), y en este caso, el método consiste en la valoración, tanto de la sal como de la base libre.

Es tan sólo un método, si se pudiera denominar, de neutraliza-

ción aunque correctamente deberíamos decir, de precipitación de la sal con nitrato de plata solución.

a).- Reactivos.

Nitrato de plata solución 0.1N.

b).- Aparatos.

Buretas 50 ml

Vasos pp. 400 ml

Potenciómetro medidor pH, rango 0-14

Electrodos de vidrio y Ag-AgCl

c).- Método de trabajo.

Pesar el equivalente a 500 mg de la sal, colocarlos en un vaso de pp. 400 ml, agregar 50 mililitros de agua destilada y titular potenciométricamente con  $\text{AgNO}_3$  N/10, usando electrodos de vidrio indicador y Ag-AgCl como referencia.

d).- Discusión del método.

Esta valoración es tan solo indicativa de la cantidad de sal presente, pero es confiable para la extrapolación a cantidad de base libre, por lo que ésta última podrá valorarse por el método específico para ella, en el caso de querer confirmar los resultados.

La tabla (8), muestra algunos de los productos que aparecen dentro de la categoría de sales halogenadas solubles en agua.

TABLA 8.

Diquat (dibromuro)
Fenurón (tricloroacetato)
Galecrón (clorhidrato)
Paraquat (dicloruro)

## METODOS DE COMBUSTION

En ésta sección, nos concretaremos tan sólo a mencionar las diversas técnicas de combustión en el análisis de haluros, éstos en forma de plaguicidas y de las diversas ventajas y desventajas de cada uno de ellos, para dejar tan sólo al químico analista, la selección de acuerdo a las facilidades con que se cuente.

La combustión, es altamente efectiva, pero un método difícilmente selectivo. Los halógenos, P, S, C, H, así como metales, pueden ser determinados previa descomposición por combustión seca.

Los halógenos, unidos orgánicamente, forman usualmente el haluro de hidrógeno durante el proceso de combustión.

La combustión seca, usando aire u oxígeno, sólo requiere de pequeñas cantidades de halógeno para el análisis.

Los reactivos tales como amoníaco líquido, sodio metálico, varios alcoholes y solventes tales como éter, están raramente libres de halógenos, por lo que será necesario controlar la pureza de los mismos.

Debido a que sólo las sales presentes en la solución final -- son aquellas contribuídas por la solución absorbida diluída, la concentración de la solución final a tan sólo unos mililitros, es rápidamente detectada y ayuda a la sensibilidad del método de detección.

Debido también, a que pigmentos, ceras u otros materiales, -- son convertidos a dióxido de carbono y agua por la combustión, la solución final es factible de ser determinada por el método clásico de Volhard, con indicador externo.

La sensibilidad del método puede alargarse por selección del método que permita el uso de grandes cantidades de muestra.

El costo de ésta técnica, puede ser de apreciable valor con respecto al tiempo del análisis. Donde únicamente se analizan un número limitado de muestras, ésto puede ser de pequeñas consecuencias; pero un programa de hasta varias decenas de muestras, puede hacer los períodos de combustión prácticamente cortos. La operación simultánea de varias piezas de aparatos, puede incrementar el número de análisis por día.

Son varios los métodos de combustión:

1.- Combustión seca.

- a).- Vasos sellados:           Tubo de Carius  
  Bomba de Parr \*  
  Frasco de Schöniger
- b).- Vasos no sellados:       Aparato de Coulson  
  Aparato de Wickbold.

2.- Combustión húmeda.

\* La bomba de Parr, o bomba de peróxido, usando presión, calor y un agente oxidante vigoroso, tal como el peróxido de sodio, es el más ampliamente usado en la actualidad para el análisis de formulaciones. su utilidad no se limita tan sólo a la determinación de halógenos, sino que actualmente, es empleada más frecuentemente para determinaciones de fósforo y azufre.

En el caso de halógenos, el tamaño de la muestra es de aproximadamente 300 mg.

## C A P I T U L O   T E R C E R O

### REACCIONES DE DEAMINACION

#### INTRODUCCION.

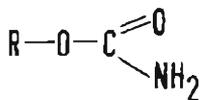
Existen varios métodos para la determinación de aminas, amidas y similares productos nitrogenados, que son componentes estructurales de varios plaguicidas.

Existen en el mercado nacional, así mismo, una gran variedad de plaguicidas, cuya característica es la de presentar nitrógeno en su molécula, pudiendo estar como: aminas, amidas, grupos nitro, oximas, -- cianatos, tiocianatos ó bien, en anillos como azinas. Este grupo de plaguicidas ocupa en la actualidad el 2o. lugar de demandas y por lo tanto, la selección y aplicación de sus métodos analíticos es de suma importancia.

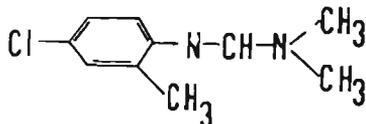
Es importante hacer notar, que si bien el principal problema en el caso de plaguicidas organo halogenados, era la contaminación por -- otros productos similares, en el caso de plaguicidas nitrogenados ( la gran mayoría), el principal problema lo es la estabilidad, por lo que se harán consideraciones en cada método, para determinar la presencia de derivados no activos del plaguicida.

Dentro de éste grupo de plaguicidas, encontraremos a las siguientes categorías:

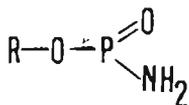
1.- Carbamatos, de estructura general.



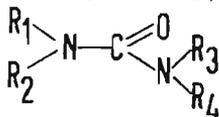
2.- Formamidinas, o compuestos similares a la clorfenamidina.



3.- Fosfamidas, de estructura básica.



4.- Ureas sustituidas, de fórmula general.



5.- Compuestos heterocíclicos con nitrógeno en el ciclo, sustituidos por aminas o amidas.

6.- Compuestos diversos aminados alifáticos y aromáticos no heterocíclicos.

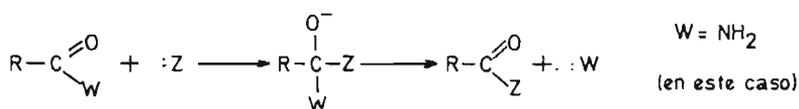
Son tan sólo éstas categorías, las que son objeto del presente capítulo y son básicamente tres, las técnicas de deaminación para su análisis:

- a).- Hidrólisis alcalina
- b).- Hidrólisis ácida
- c).- Complejación en medio anhidro.

La hidrólisis de amidas es típica de las reacciones de derivados de ácidos carboxílicos.

Los compuestos de acilo (ácidos carboxílicos y sus derivados), sufren como reacción típica, la sustitución nucleofílica, en donde  $-NH_2$  es reemplazado por algún otro grupo básico.

La sustitución en éste tipo de compuestos se lleva a cabo más rápidamente que un carbono saturado; sin embargo, muchas de éstas reacciones no se llevan a cabo usualmente del todo en ausencia del grupo carbonilo como por ejemplo, reemplazo de  $-NH_2$  por  $-OH$ .



El grupo carbonilo ( $C=O$ ), gobierna la química de los carbo<sub>u</sub>matos. Esto sucede en dos formas:

- a).- Acondicionando un sitio para la adición nucleofílica, y
- b).- Incrementando la acidez de los átomos de hidrógeno unidos al carbono.

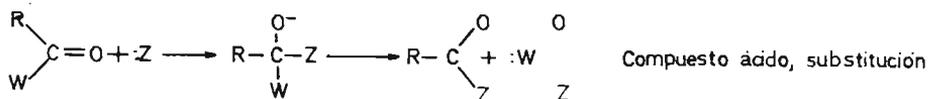
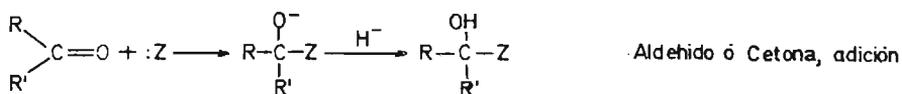
Ahora bien, existen dos factores, el estérico y el electrónico, que hacen al grupo carbonilo particularmente susceptible al ataque nucleofílico.

En el caso de los compuestos acilo, los factores que lo hacen susceptible de ataque nucleofílico, son además de los antes mencionados:

- a).- La tendencia del oxígeno a adquirir electrones, debido a la adquisición de carga negativa, y
- b).- El relativo estado inherente de transición, del trigonal del reactante, al tetraédrico del intermediario.

Es el segundo paso de la reacción, en el que los compuestos acilo difieren de sus similares como los aldehídos y las cetonas.

El intermediario tetraédrico de un aldehído o cetona, es una ganancia en un protón, o sea una adición, mientras que en los compuestos acilo, el grupo (:W), es capaz de regresar al compuesto trigonal y el resultado es una sustitución.



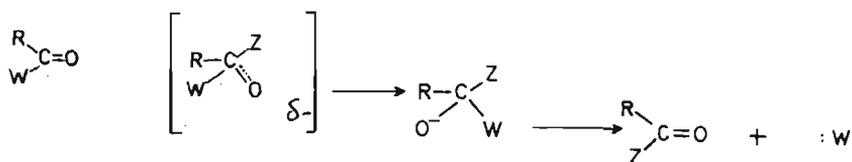
La facilidad con la cual se pierde el grupo (:W), depende de su basicidad. Entre más débil la base, mejor grupo saliente.

Para amidas y similares, (:W), es una base fuerte.

Por lo tanto, la sustitución acílica nucleofílica, se realiza en dos pasos, con la formación de un compuesto tetraédrico. Generalmente, la velocidad de la reacción, depende de la velocidad de ambos pasos, pero el primero es el más importante.

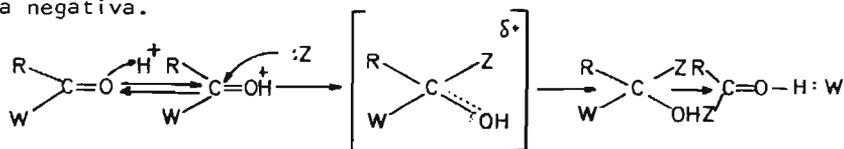
Este, es la formación del intermediario tetraédrico, favorecido por la adquisición de carga negativa.

El segundo, depende de la basicidad del grupo saliente (:W).



Reactante	Estado de	Intermediario	Producto	Gpo. saliente.
trigonal	transición	tetraédrico		Entre más
	(llega a ser			débil la -
	tetraédrico)			base, más
				rápido sa-
				le.

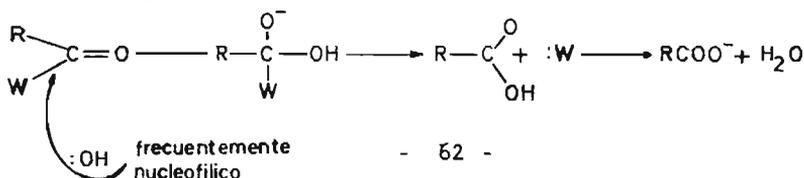
Si hay medio ácido ( $\text{H}^+$ ), se llega a atacar el grupo carbonilo, haciéndose entonces más susceptible al ataque nucleofílico; el oxígeno no puede ahora adquirir los electrones pi, sin tener que aceptar carga negativa.



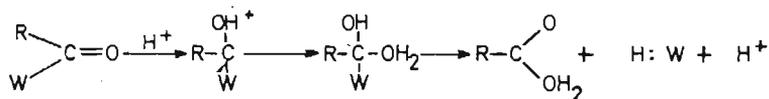
substitución acílica nucleofílica en medio ácido.

Es fácil de entender entonces, que los derivados de ácido son hidrolizados más rápidamente en medios alcalinos o ácidos que en neutros; soluciones alcalinas proveen iones hidroxilo, que actúan como un reactivo fuertemente nucleofílico; soluciones ácidas, proveen iones hidrógeno, que se unen por sí mismos al oxígeno carbonílico y deja a la molécula vulnerable de ser atacada por un reactivo nucleofílico más débil, el agua.

#### HIDROLISIS ALCALINA

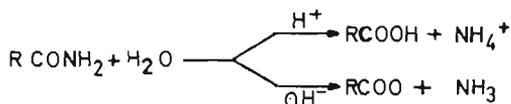


## HIDROLISIS ACIDA

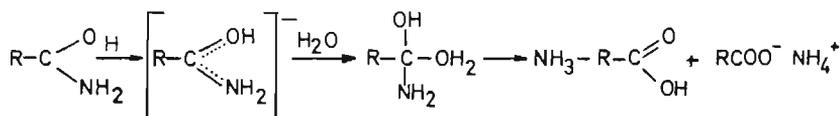


$\text{H}_2\text{O}$   
 altamente vulnerable      débilmente nucleofílico

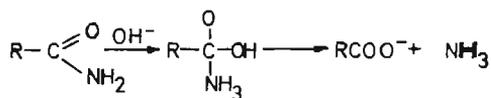
En el caso de las amidas, la hidrólisis es:



Aquí, el grupo  $-\text{NH}_2$ , es substituído por el  $-\text{OH}$ . En condiciones ácidas, se incluye el ataque del agua a la amida protonada.



En condiciones alcalinas, es el ataque de un ión hidroxilo - fuertemente nucleofílico a la amida misma:



Ahora bien, con respecto al medio de reacción, es de esperar, que el medio ácido (alcohólico) sea el más favorecido para llevar a cabo la reacción.

En el caso de complejación en medio anhidro, es en realidad una neutralización ácido-base, pero sus generalidades, así como, mecanismos de reacción, se detallarán al hablar en particular del Diazinón.

Algunos plaguicidas son en realidad bases débiles que no pueden ser valoradas con ácido debido a que no es muy fácil su ionización y que previamente son solubilizados en ácidos que son más fuertes y bases más débiles que el agua, como el ácido acético glacial.

Estas bases débiles, puestas en éste solvente, se valoran con ácido perclórico 0.1 N preparada con la cantidad correspondiente de ácido del 72%, al cual se le adiciona suficiente cantidad de anhídrido acético, para reaccionar con el 28% de agua que contiene.

Una vez explicados los principios teóricos de deaminación, -- procederemos a enunciar los plaguicidas de acuerdo al método analítico de deaminación:

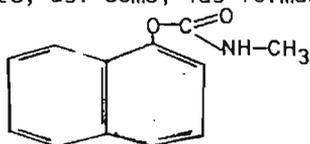
CATEGORIA	METODO ANALITICO	EJEMPLO REPRESENTATIVO
Carbamatos	Hidrólisis alcalina	Sevin
Fosfamidas	Hidrólisis ácida	Tamarón
Clorfenamidas	Hidrólisis lig. ácida	Galecrón *
Ureas substituídas	Hidrólisis alcalina	Diurón
Heterocíclicos	Complexación en medio anhídrido	Diazinón

\* Debido a que formulaciones de este producto y similares vienen en forma de algunas sales (halohidratos), puede llevarse a cabo una determinación indirecta, por simple neutralización ácido-base -- fuertes.

A continuación, se evaluarán los diversos métodos propuestos para ésta categoría de plaguicidas, comparando cada una de ellas contra las técnicas oficiales (en el caso de ser instrumental), presen-

tando la evaluación estadística para dicha comparación.

Así mismo, se hará notación sobre los problemas que se presentan más usualmente, así como, las formas en que pueden sortearse.



N.C. - Sevin

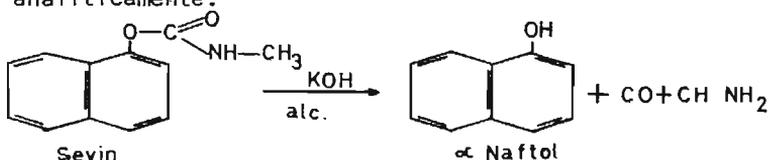
N.Q. - 1-Naftil-N-metil carbamato.

P.M. - 201-2

#### METODO RECOMENDADO.

##### a).- Principio.

El método recomendado para el análisis de productos técnico y formulado, está basado en la hidrólisis alcalina del Sevin, para formar metil amina, la cual es recolectada y determinada -- analíticamente.



##### b).- Reactivos.

Hidróxido de potasio 1N en dietilen glicol.

Acido bórico 2%. Disuelva 20 g de  $H_3BO_3$  en agua destilada y diluya a 1000 ml. Caliente a  $70^\circ C$ , agite y enfríe a temperatura ambiente. Añada 10 ml. de indicador verde de bromocresol al 0.1% en metanol y neutralice con HCl N/10.

Acido clorhídrico 0.1N.

c).- Monte un aparato, como el indicado en la fig.(4).

d).- Técnica.

En el matraz de ebullición, colocar la cantidad de muestra indicada en la tabla (9). Pesar con exactitud de 0.1 mg.

TABLA 9

PRODUCTO	TAMAÑO DE LA MUESTRA (gramos)
Polvo 1-2%	10.0
Polvo y Granulado 5%	8.0-9.0
Granulado 7.5%	5.0
Polvo 50%	0.7-1.1
Polvo mojable 80%	0.4-0.6
Material técnico 99%	0.4-0.6

Por medio de una probeta añadir 30 ml de KOH 1N en dietilen glicol al matraz y unas cuantas piedras de ebullición para asegurar una ebullición suave. Aplique grasa de silicón a la junta del matraz y conecte al condensador. Adicionar al vaso recolector 30 ml de ácido bórico 2%, conecte el flujo de aire y regule éste aproximadamente 50-80 por minuto. Aplicar suficiente calor, de manera que comience la ebullición del material en 6-8 minutos. Conforme vaya virando la solución de ácido bórico de amarillo a azul, adicionar por medio de la bureta, solución de

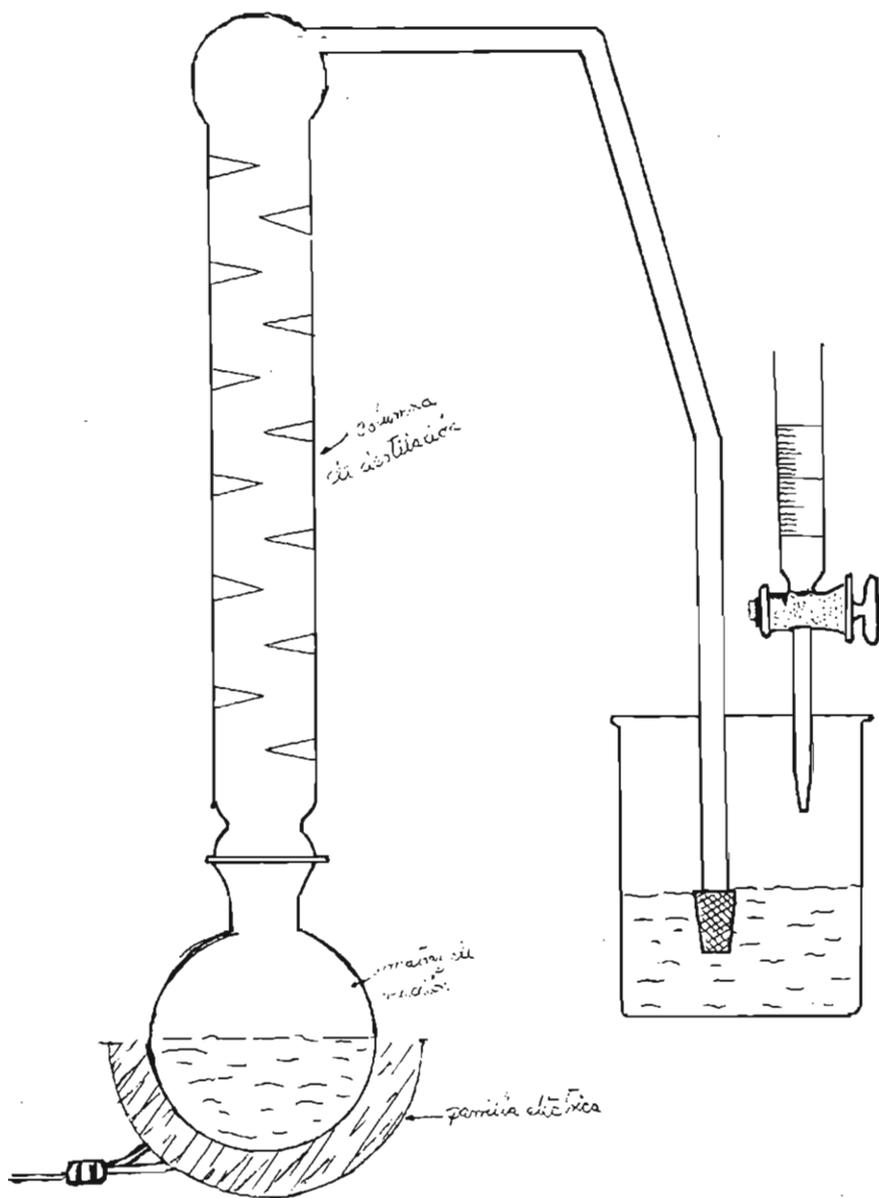


FIGURA 4

APARATO DE DESTILACION PARA LA DETERMINACION DE BASES VOLATILES

ácido clorhídrico N/10, hasta el momento en que se conserve el color original del ácido bórico.

Considérese (A), el volúmen en ml de HCl N/10, usados.

Tanto en productos técnicos como en formulados, es necesario verificar la estabilidad del producto, la cual se lleva a cabo, determinando la relación existente entre Sevin insecticida (valorado anteriormente) y base total, para la cual se sigue la siguiente técnica.

a).- Reactivos.

Acido perclórico 0.1N en ácido acético.

Cristal violeta indicador, solución 1% en ácido acético.

Acetato mercúrico 6% en ácido acético.

Acido acético glacial R.A.

b).- Técnica.

A cada matraz Erlenmeyer de 250 ml conteniendo 50 ml de ácido acético glacial, añadir 15 ml de acetato mercúrico y una gota de indicador y neutralizar por adición gota a gota de  $\text{HClO}_4$  - N/10.

En cada matraz, colocar 1-2 gramos de muestra, pesada con exactitud de 0.1 mg., y titule el contenido del matraz con  $\text{HClO}_4$  - N/10 hasta reaparición del color azul verde.

Considérese (B), el volúmen en ml. de  $\text{HClO}_4$  N/10 usados.

c).- Cálculos.

$$\frac{B \times N}{\text{g de muestra}} = C$$

donde: B= mililitros de  $\text{HClO}_4$  usados en la valoración.  
N= normalidad del ácido.  
C= base total, miliequivalentes por gramo.

$$\frac{A \times N}{\text{g de muestra}} = D$$

donde: A= mililitros de HCl usados en la valoración.  
N= normalidad del ácido.  
D= Sevin aparente, miliequivalentes por gramo.

$$(D - C) \times 20.12 = \% \text{ de Sevin en peso.}$$

En el caso particular de éste plaguicida, no existe método instrumental como técnica oficial, pero de poderse efectuar, se recomendaría a manera de confirmación, el que de existir resultados bajos en el contenido, se llevara a cabo, la identificación y cuanteo alternativo por Espectrofotometría Infrarroja, aunque la desviación standard nos mostrará que la confiabilidad en el método volumétrico es suficiente.

#### ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA.

##### a).- Reactivos, aparatos y técnica.

Cloroformo, C.P.

Matraces volumétricos 25 ml.

Espectrofotómetro, capaz de medir de 2-15 u.

Pesar la cantidad de material de concentración no menor de 20%, colocarla en un matraz volumétrico de 25 ml y aforar con  $\text{CHCl}_3$  de manera de obtener una concentración final del 2% absoluto.

$$\begin{array}{l} \text{Cantidad a pesar} \\ \text{para 25 ml.} \end{array} = \frac{20}{\text{Conc. del producto}}$$

Llene una celda de 0.2 mm del espectrofotómetro infrarrojo con la solución muestra. Corra las muestras por triplicado, en la región de 5.4 u a aproximadamente 6.1 u.

Calcule la absorbancia de cada barrido como se describe en la sección (c); calcule entonces, la absorbancia media.

b).- Interferencias.

Para productos de concentración menor del 20%, la simple disolución del material en el matraz falsearía los resultados, debido al volumen ocupado por el material diluyente (inerte), por lo que, se recomienda la extracción del material con cloroformo, a través de una columna empacada con celite, concentración y aforo a 25 ml.

c).- Es necesaria la determinación simultánea de una muestra standard a la concentración de 2% absoluto.

De cada uno de los barridos del standard, trace una línea desde el punto de la curva a 5.70 u, y una tangente a la base de la absorbancia a 5.75 u. Trace una perpendicular desde la línea cero de radiación a través de la señal de absorbancia (ver figura) y mida la radiación ( $P_0$  y  $P$ ); las distancias pueden ser medidas en cualquier unidad conveniente, pero deben ser siempre las mismas.

Calcule la absorbancia como el logaritmo de la relación de la

radiación incidente (  $P_o$  en la figura) a la radiación transmitida (  $P$  en la figura).

d).- Cálculos.

Calcule la absorbancia de la muestra de igual forma que en el -- standard y calcule el contenido de Sevin en la formulación por medio de la siguiente ecuación:

$$\% w \text{ Sevin en la muestra} = \frac{A_s \times C}{A_m}$$

donde:  $A_s$ = absorbancia media del standard

$A_m$ = absorbancia media de la muestra

$C$ = concentración %w de Sevin en el standard.

Pasemos ahora a la información espectrofotométrica de éste producto, lo cual nos confirmaría si los resultados bajos obtenidos, de ser así en la determinación volumétrica, se debe a la falta del principio activo desde el momento de la formulación, o bien, a que éste se ha comenzado a degradar.

Analicemos y comparemos ahora los espectros típicos de Sevin.

SEVIN SIN DESCOMPOSICION

A: N-H stretch, amida primaria, enlace de hidrógeno.

3500  $\text{cm}^{-1}$  (2.86 u)

B: C=O stretch, 1720  $\text{cm}^{-1}$  (5.82 u).

SEVIN DESCOMPUESTO

A; N-H stretch, amina libre 3500  $\text{cm}^{-1}$  (2.86 u)

B: O-H stretch, unión intermolecular del hidrógeno 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$

(2.94 u), en asociación polimérica (varía con la disolución)  
C: O-H bending, C-O stretch y C-N vibrating, 1200-1100  $\text{cm}^{-1}$   
(8.3-9.1 u).

Como es de esperarse, el espectrograma nos muestra que mientras tiende a aumentarse la señal correspondiente al alfa naftol, la señal correspondiente al C=O, tiende a desaparecer.

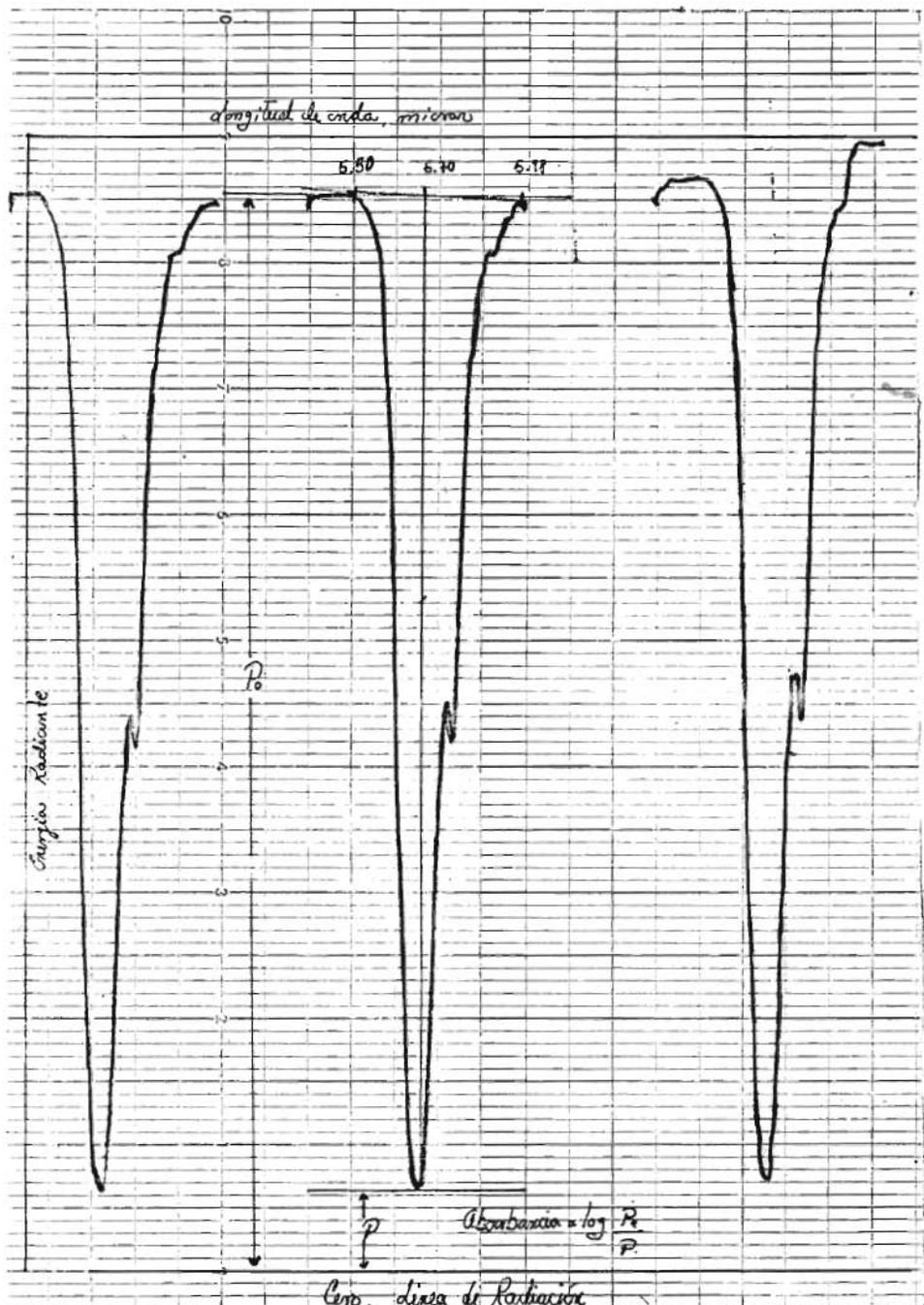
#### CONCLUSIONES.

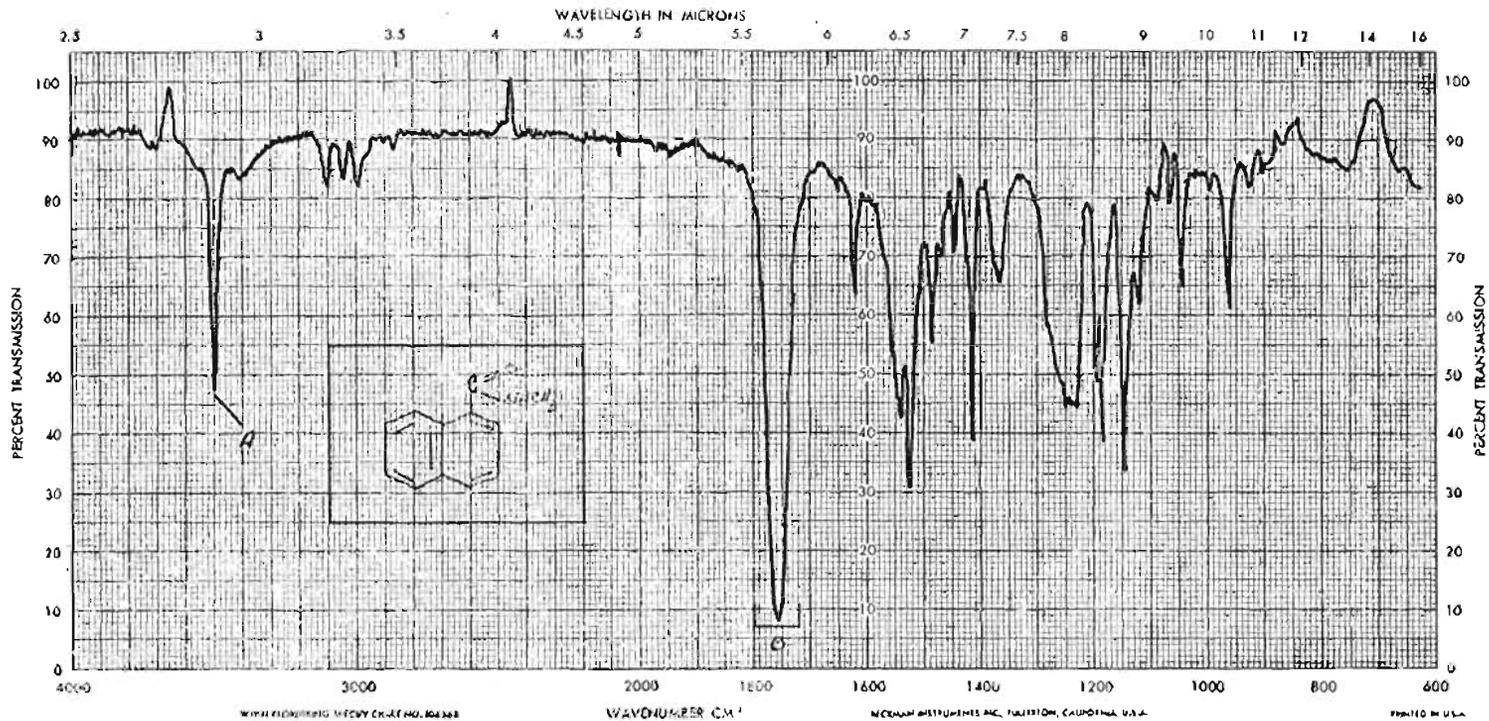
La siguiente tabla muestra los principales diluyentes minerales (inertes) o bien mezcla de éstos, en los cuales es recomendable formular este producto para asegurar un mínimo de descomposición prematura.

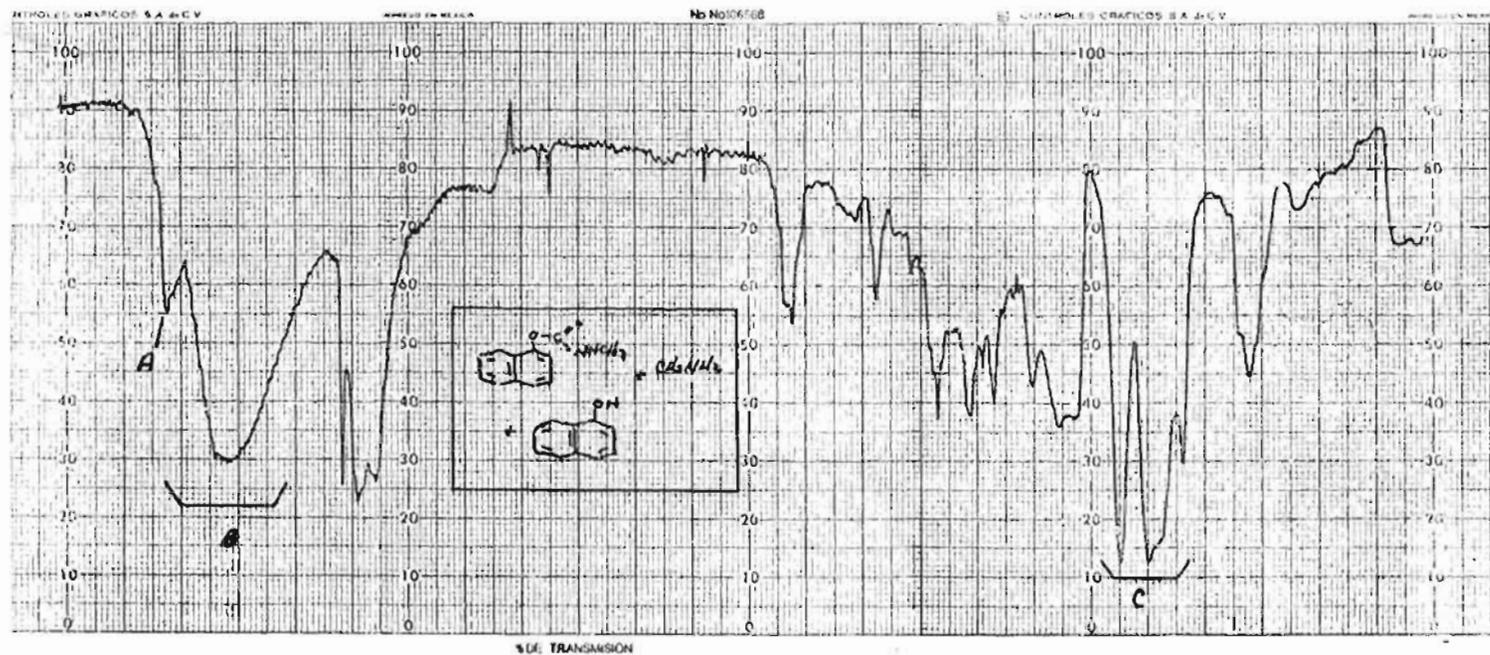
TABLA 10

80 PH .....	Sílice coloidal
50% .....	Caolinitas, atapulgitas
20% .....	Caolinitas, atapulgitas
7.5 y 5% G .....	Carbonato de calcio *
2.5% G .....	Arena sílice *

\* Impregnados con melaza, caseína o grasas naturales.







Así mismo, en la siguiente tabla se presentan algunos de los productos susceptibles de analizarse por éste método.

TABLA 11

Aldicarb (Temik)
Aminocarb
Bux
Carbaryl
Carbofurán
Dimetilán
Dioxocarb
Etrofol
Formetanate
Hydrol
Laudrín
Meobal
MesuroI
MethomyI
Pirimicarb
Promecarb
Propuxur (Baygón)
Rownate
Sevin
Zectran

La desviación standard de ésta técnica, basada en la repetición de varias muestras dos veces distintas por el mismo operador, muestra una desviación standard de 0.5% relativo y por diferentes operadores - no debe ser mayor de 1.0%.

**RESULTADOS:**

**Formulación.-** Sevin 5% Granulado.

Pesar 10 g + KOH diétilen glicol 1N, arrastrar y tit. HCl N/10

1 ml HCl N/10 = 20.12 mg.

Mismo operador:

Muestra	V ml HCl N/10		% Sevin	
1	27.2	27.2	5.47	5.47
2	27.5	27.2	5.53	5.47
3	26.2	26.0	5.27	5.23
4	26.3	26.3	5.25	5.29
5	23.2	23.5	4.66	4.72
6	24.2	24.8	4.86	4.98
7	28.2	28.4	5.67	5.71
8	28.2	28.3	5.67	5.69
9	28.5	28.1	5.73	5.65
10	27.0	27.4	5.43	5.51
11	28.4	28.0	5.71	5.63
12	28.0	28.4	5.63	5.71
13	28.5	28.2	5.73	5.67
14	28.9	28.5	5.81	5.73
15	28.2	28.6	5.67	5.75
16	28.0	28.5	5.63	5.73
17	29.6	29.0	5.89	5.83
18	27.0	27.4	5.43	5.51
19	28.5	28.5	5.73	5.73
20	28.2	28.0	5.67	5.63
21	28.0	28.0	5.63	5.63
22	27.4	27.4	5.51	5.51
23	24.7	24.6	4.96	4.94
24	28.2	28.0	5.67	5.63
25	24.8	25.0	4.98	5.03

137.23/25 137.38/25

$\bar{X} = 5.48$   $\bar{X} = 5.49$

JORGE:

Muestra	V ml HCl N/10		% Sevin	
1	27.6	27.6	5.55	5.55
2	27.5	27.2	5.53	5.47
3	26.1	26.3	5.25	5.29
4	27.0	26.5	5.43	5.33
5	24.0	23.8	4.82	4.78
6	24.5	24.8	4.92	4.98
7	28.2	28.2	5.67	5.67
8	28.3	28.2	5.69	5.67
9	28.5	28.7	5.73	5.77
10	27.2	27.2	5.47	5.47
11	28.4	28.2	5.71	5.67
12	28.2	28.2	5.67	5.67
13	28.5	28.0	5.73	5.63
14	28.9	28.8	5.81	5.79
15	28.3	28.6	5.69	5.75
16	28.0	28.1	5.63	5.61
17	28.8	28.8	5.79	5.79
18	27.6	27.6	5.55	5.55
19	28.5	28.4	5.73	5.71
20	28.1	28.0	5.61	5.63
21	28.0	28.0	5.63	5.63
22	27.4	27.6	5.51	5.55
23	25.0	24.7	5.03	4.96
24	28.1	28.0	5.61	5.63
25	24.8	25.0	4.98	5.03

137.78/25    137.58/25

$\bar{X} = 5.51$      $\bar{X} = 5.50$

SEVIN 5%

Muestra	A. Bolaños	J. Rodríguez
1	5.47	5.55
2	5.50	5.50
3	5.25	5.27
4	5.29	5.38
5	4.69	4.80
6	4.92	4.95
7	5.69	5.67
8	5.68	5.68
9	5.69	5.75
10	5.47	5.47
11	5.67	5.67
12	5.67	5.67
13	5.70	5.68
14	5.77	5.80
15	5.71	5.72
16	5.68	5.62
17	5.86	5.79
18	5.47	5.55
19	5.73	5.72
20	5.65	5.64
21	5.63	5.63
22	5.51	5.53
23	4.95	4.99
24	5.65	5.64
25	5.00	5.00

137.30/25

137.67/25

 $5.49 = \bar{X}$  $5.50 = \bar{X}$

$x_n - \bar{X}$	$(x_n - \bar{X})$	Muestra	$x_n - \bar{X}$	$(x_n - \bar{X})$
0.02	0.0004	1	0.05	0.0025
0.01	0.0001	2	-	-
0.24	0.0576	3	0.23	0.4900
0.20	0.0400	4	0.12	0.0144
0.80	0.6400	5	0.70	0.4900
0.57	0.3249	6	0.55	0.3025
0.20	0.0400	7	0.17	0.0289
0.19	0.0361	8	0.18	0.0324
0.20	0.0400	9	0.25	0.0625
0.02	0.0004	10	0.03	0.0009
0.02	0.0004	11	0.17	0.0289
0.02	0.0004	12	0.17	0.0289
0.21	0.0441	13	0.18	0.0324
0.28	0.0784	14	0.30	0.0900
0.22	0.0484	15	0.22	0.0484
0.19	0.0361	16	0.12	0.0144
0.37	0.1369	17	0.29	0.0841
0.02	0.0004	18	0.05	0.0025
0.24	0.0576	19	0.22	0.0484
0.16	0.0256	20	0.14	0.0196
0.14	0.0196	21	0.13	0.0169
0.02	0.0004	22	0.03	0.0009
0.54	0.2916	23	0.51	0.2601
0.49	0.2401	24	0.14	0.0196
0.16	0.0256	25	-	-

2.1851/25

0.0874= $\sigma^2$

0.29564= $\sigma$

0.01182= $e_s$

Confiabilidad=  $\pm 0.047$   
-79-

2.1192/25

0.0847= $\sigma^2$

0.29114= $\sigma$

0.01164= $e_s$



GUIMBOA



KOH en dietilenglicol 1N

Acido clorhídrico 0.1N

Solución indicadora rojo de metilo-verde de bromocresol (3:2) -  
en etanol.

c) Monte un aparato como el indicado en la figura 4.

d) Técnica.

Colocar en el matraz de ebullición 500 mg de material exactamente pesados, agregue 5-10 ml de  $H_2SO_4$  6N, conecte el condensador y caliente 5-10 min. Colocar en el matraz recolector 5 ml de - HCl 0,1N y 1 ml de solución indicadora. Adicionar 25 ml de - KOH en dietilenglicol al matraz de ebullición que contiene la - muestra previamente acidificada y enfriada y posteriormente unas cuantas piedras para regular la ebullición. Regule el burbujeo de aire a 6-8 por minuto y caliente de forma que comience la ebullición en aprox. 5 minutos.

Conforme vaya virando la solución de ácido clorhídrico de rojo a verde, adicionar por medio de la bureta, solución de HCl N/10, hasta el momento en que se conserve el color rojo original del ácido.

1 ml HCl N/10 = 14.1153 mg

### RESULTADOS

Por Volumetría.

V ml HCl N/10	% Tamarón	No. Muestra	V ml HCl N/10	% Tamarón
20.4	57.59	1	20.4	57.59
19.9	56.17	2	19.8	55.89
20.0	56.46	3	20.0	56.46
19.8	55.89	4	19.9	56.17
20.0	56.46	5	20.0	56.46
19.8	55.89	6	19.8	55.89
20.8	59.56	7	20.8	59.56
19.8	55.89	8	19.8	55.89
19.7	55.61	9	19.9	56.17
19.4	54.76	10	19.5	55.04
19.5	55.04	11	19.6	55.33
19.0	53.63	12	19.0	53.63
20.5	57.87	13	20.5	57.87
19.8	55.89	14	19.8	55.89
20.3	57.30	15	20.1	56.74
20.1	56.74	16	20.1	56.74
20.0	56.46	17	20.0	56.46
19.8	55.89	18	19.7	55.61
20.1	56.74	19	20.0	57.59

1070.97/19

1072.11/19

$\bar{X} = 56.36$

$\bar{X} = 56.42$

Espectrofotometría Infrarroja. (Tabulados únicamente los promedios de las lecturas).

No. de Muestra	Intensidad en cm.	% Tamarón
1	22.65	56.70
2	22.20	55.58
3	22.45	56.20
4	22.60	56.58
5	22.45	56.20
6	21.90	55.74
7	23.40	59.56
8	22.00	55.49
9	21.50	54.23
10	21.30	53.72
11	21.20	53.47
12	21.20	53.47
13	22.60	57.78
14	21.70	55.48
15	21.60	55.23
16	22.20	56.76
17	22.60	57.52
18	21.70	55.23
19	22.20	56.50

1061.44/19

$\bar{X} = 55.86$

Volumetrfa.

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$
1.23	1.5129	1	1.17	1.3689
0.19	0.0361	2	0.53	0.2809
0.10	0.0100	3	0.04	0.0016
0.47	0.2209	4	0.25	0.0625
0.10	0.0100	5	0.04	0.0016
0.47	0.2209	6	0.53	0.2809
3.20	10.2400	7	3.14	9.8596
0.47	0.2209	8	0.53	0.2809
0.75	0.5625	9	0.25	0.0625
1.60	2.5600	10	1.38	1.9044
1.32	1.7424	11	1.09	1.1881
2.73	7.4529	12	2.79	7.5330
1.51	2.2801	13	1.45	2.1025
0.47	0.2209	14	0.53	0.2809
0.94	0.8836	15	0.32	0.1024
0.38	0.1444	16	0.32	0.1024
1.23	1.5129	17	1.17	1.3689
0.47	0.2209	18	0.81	0.6561
0.38	0.1444	19	1.17	1.3689

30.1967/19

$$1.5893 = \sigma^2$$

$$1.2606 = \sigma$$

$$0.066347 = e_s$$

Confiabilidad=  $\pm 1.018$

28.8070/19

$$1.5161 = \sigma^2$$

$$1.2313 = \sigma$$

$$0.064806 = e_s$$

Espectrofotometría.

$X_n - \bar{X}$	Muestra	$(X_n - \bar{X})^2$
0.84	1	0.7056
0.28	2	0.0784
0.34	3	0.1156
0.72	4	0.5184
0.34	5	0.1156
0.12	6	0.0144
3.70	7	13.6900
0.37	8	0.1369
1.63	9	2.6569
2.14	10	4.5796
2.39	11	5.7121
2.39	12	5.7121
1.92	13	3.6864
0.38	14	0.1444
0.63	15	0.3969
0.64	16	0.4096
1.66	17	2.7556
0.63	18	0.3969
0.64	19	0.4096

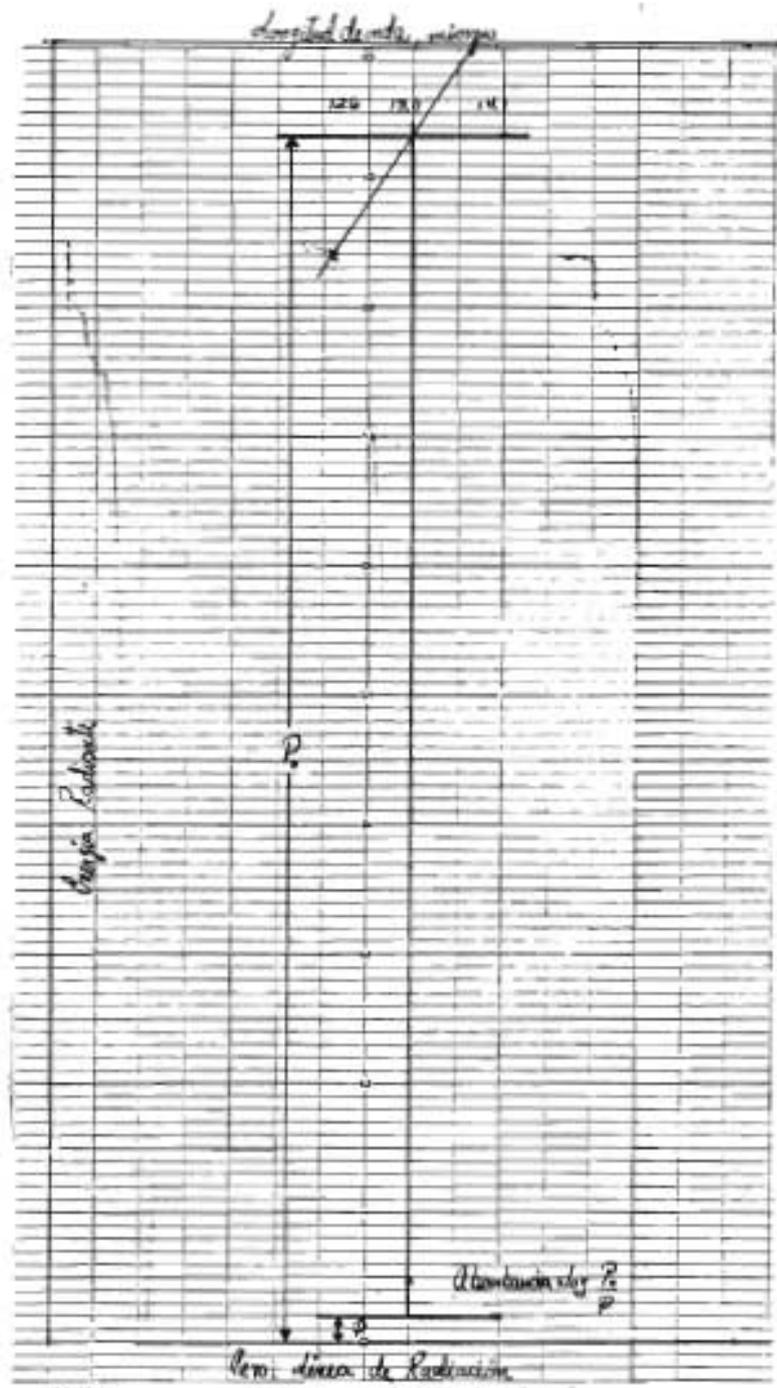
43.7686/19

2.3036 =  $\sigma^2$

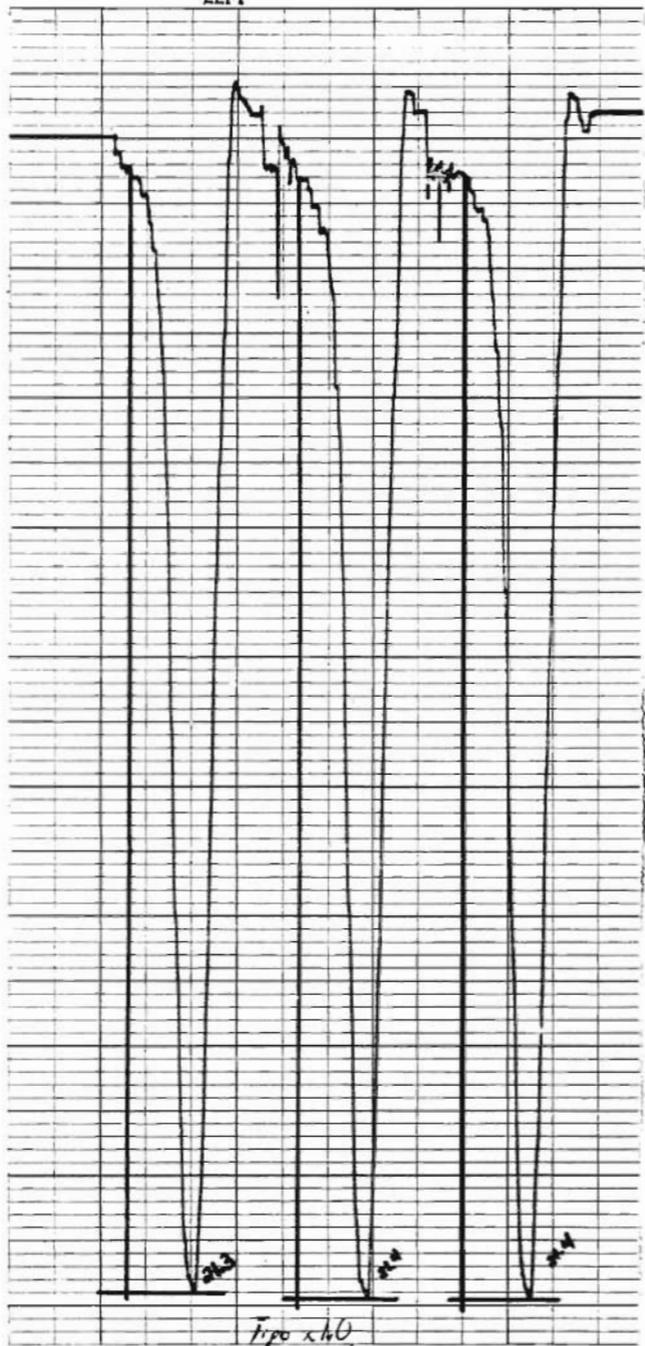
1.5178 =  $\sigma$

0.0798842 =  $e_s$

Confiabilidad=  $\pm 1.511$



45 FEET  
LEFT

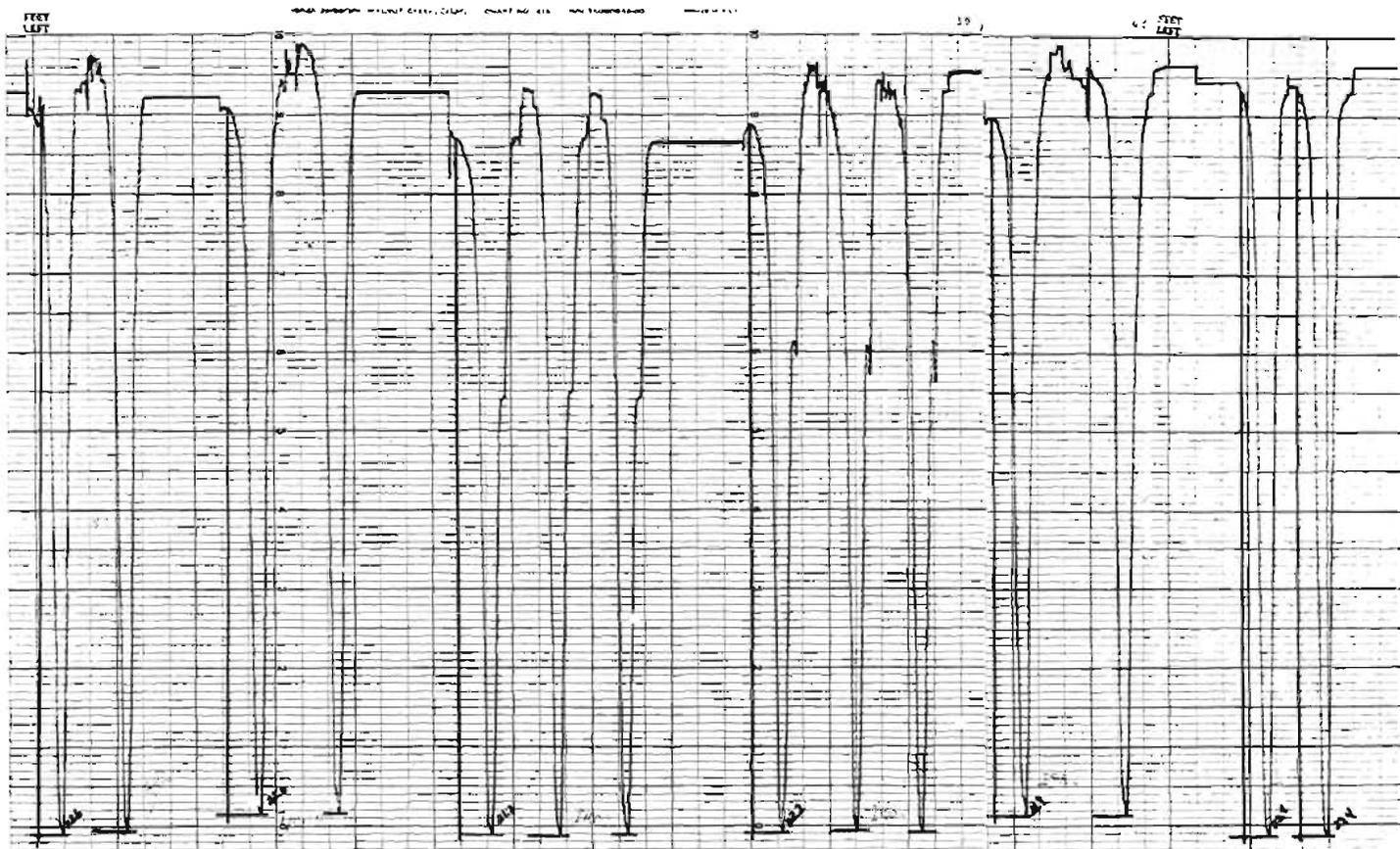


Top x 10

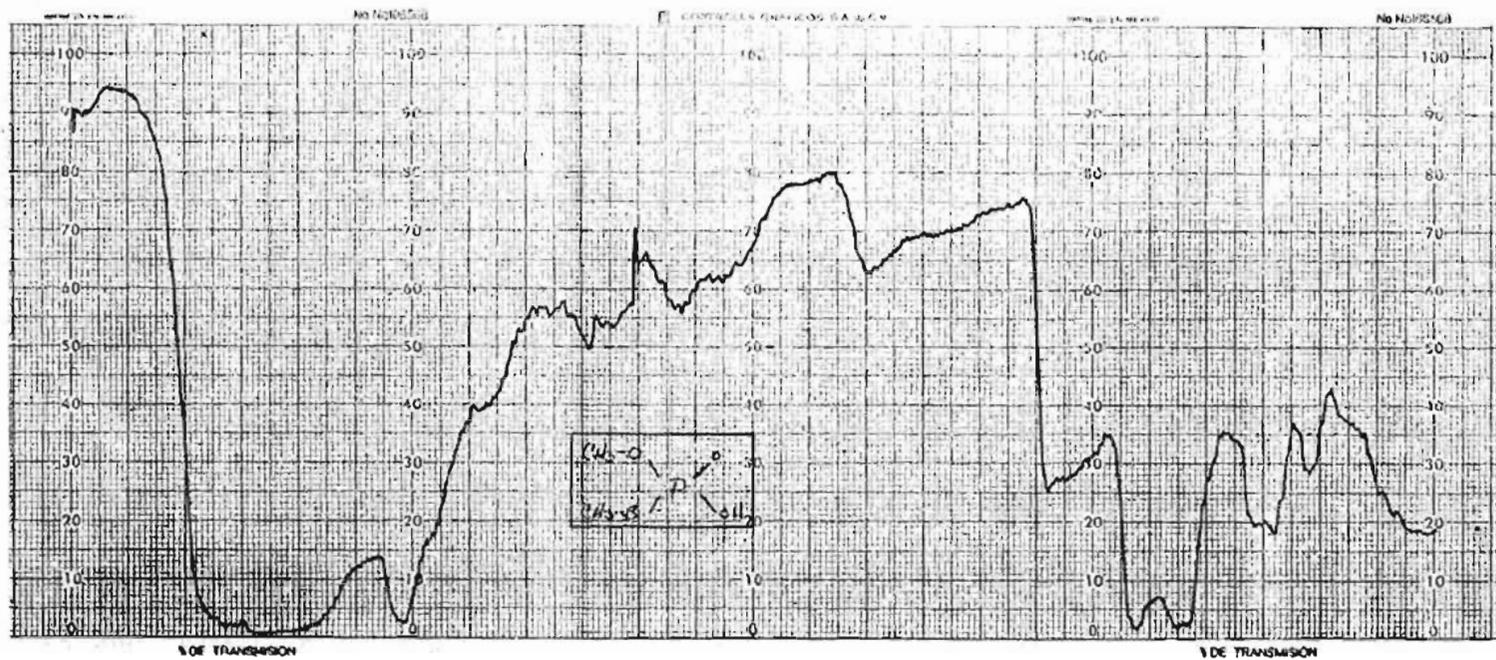












f) Discusión del método.

Debido a que el método oficial para este plaguicida es el de espectrofotometría Infrarroja (T.M.C.-43.16 Bayer, Ger.), se ha hecho la comparación estadística de resultados, aunque só lo con 19 muestras, debido a la dificultad para conseguir -- las otras 6 restantes para hacer la comparación como en otros casos anteriores. Así mismo, se ha recurrido a amplificar la señal de 13.0 u a un papel registrador de escala aritmética, por lo que, se hace la determinación de la concentración en base a la intensidad de la señal, como se muestra en las gráficas adjuntas.

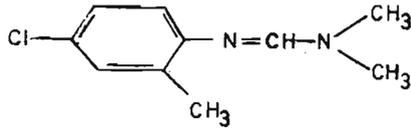
No detallaremos el método oficial y tan sólo presentaremos un espectro de la señal característica y acotación de condiciones de operación.

Se puede observar, que los datos volumétricos, son más altos que los espectrofotométricos, lo cual, puede deberse a ligero exceso en la formulación o bien, recurrir al espectro completo del producto, para verificar descomposición.

En la Tabla siguiente, se enumeran algunos de los plaguicidas pertenecientes a ésta categoría.

TABLA 12

Gophacide
Menazón
Tamarón



N.C. - Galecrón o Fundal.

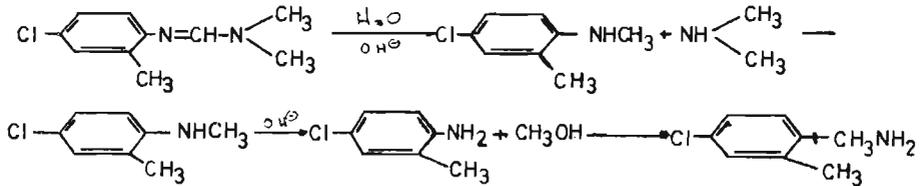
N.Q. - N-(2-Metil-4-clorofenil)-N',N'-dimetilformamidina.

P.M. - 196.7

Formulación.- Galecrón 50% C.E.

a) Método Recomendado.

Este plaguicida aminado, basa tan sólo su método analítico en la hidrólisis en medio neutro, siguiendo el esquema de reacción siguiente:



b) Reactivos.

Metanol, R.A. (libre de ácidos).

Acido clorhídrico 0.1N

c) Aparatos.

Potenciómetro medidor pH, rango 0-14.

Electrodos de vidrio y calomel como indicador y referencia respectiva.

d) Método de trabajo.

Pesar exactamente 1.0 g de formulación, disolver en 30 ml de -

metanol neutro, diluir con 10 ml de agua destilada y titular inmediatamente con HCl N/10.

Determinar el punto final potenciométricamente por medio de un electrodo de vidrio y uno de referencia adecuado (p.e. electrodo de calomel).

Normalmente, solo en éstas condiciones, aparece un potencial de equivalencia. Sin embargo, en condiciones más alcalinas, pueden presentarse dos potenciales de equivalencia y por lo tanto, el volúmen de HCl requerido para el primer potencial, debe sustraerse al volúmen total.

e) Cálculos.

1 ml de HCl N/10 equivale a 19.67 mg de Galecrón.

$$\% \text{ w/w de Galecrón} = \frac{(c-b) \times 19.67 \times 100}{a}$$

donde: a = peso de la muestra en mg

b = volúmen de HCl requerido para el primer potencial (si solo un potencial aparece b = cero).

c = volúmen de HCl N/10 requerido para el segundo potencial ( o único ) en ml.

f) Discusión del método.

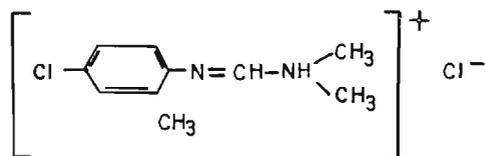
Este método es tan solo aplicable a Galecrón base, es decir, a aquéllas formulaciones en que aparece la base libre o bien a formulaciones de las que se ha extraído.

Por razones de estabilidad, ya que la hidrólisis en medio ácido sucede lentamente, existen formulaciones de este plaguicida en forma de clorhidrato, pero en éstos casos, puede seguirse -

la técnica oficial número CGPP-3 Ciba-Geigy, de extracción de la base y titulación potenciométrica o bien, tomar en cuenta -- que, la cantidad de cloro empleada para formar la sal, es equi- valente a la cantidad de base en la formulación y que por lo -- tanto, si valoramos la sal, automáticamente valoramos la base. Describiremos a continuación el método propuesto para la valora- ción de formulaciones, tanto en la forma de base libre como de sal.

Formulación.- Galecrón 25% HCl

25% de clorhidrato de clorfenamidina.



PM.- 233.10

a) Reactivos y aparatos.

Nitrato de plata en agua 0.1N

Potenciómetro medidor pH, rango 0-14

Electrodos de vidrio y Ag-AgCl

b) Técnica.

Pesar exactamente 1.5 g de la formulación, con exactitud de 4 - cifras decimales, colocarlos en un vaso de 250 ml, adicionar 50 ml de agua destilada y titular potenciométricamente con AgN<sub>3</sub> - N/10.

c) Cálculos.

$$\% \text{ w/w de clorfenamidina base} = \frac{a \times N \times 23.31 \times 100}{w}$$

w

donde:  $a$  = volúmen en ml de  $\text{AgNO}_3$  N/10

$N$  = normalidad de la solución titulante

$w$  = peso de la muestra en gramos

d) Resultados.

Galecrón 25% HCl polvo

Pesar 1.5 g + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , titular con  $\text{AgNO}_3$  N/10

$$1 \text{ ml } \text{AgNO}_3 \text{ N/10} = 23.31 \text{ mg}$$

No. Muestra	V ml AgNO <sub>3</sub> N/10		% Galecrón	
1	17.2	17.2	26.72	26.72
2	17.2	17.2	26.72	26.72
3	17.0	17.0	26.40	26.40
4	16.2	16.6	25.17	25.79
5	17.0	17.0	26.40	26.40
6	16.2	16.5	25.17	25.64
7	17.2	17.2	26.72	26.72
8	17.0	17.0	26.40	26.40
9	16.5	16.2	25.64	25.17
10	17.2	17.2	26.72	26.72
11	17.0	17.0	26.40	26.40
12	17.6	17.6	27.35	27.35
13	16.6	16.3	25.79	25.33
14	17.2	17.2	26.72	26.72
15	17.2	17.2	26.72	26.72
16	16.6	16.3	25.79	25.33
17	17.2	17.2	26.72	26.72
18	17.4	17.4	27.03	27.03
19	16.4	16.4	25.48	25.48
20	18.0	18.0	27.97	27.97
21	17.6	17.6	27.35	27.35
22	17.6	17.6	27.35	27.35
23	17.2	17.2	26.72	26.72
24	17.4	17.4	27.03	27.03
25	16.5	16.5	25.64	25.64

662.17/25      661.82/25

$\bar{X} = 26.48$        $\bar{X} = 26.47$

## GALECRON 25%

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$
0.22	0.0484	1	0.20	0.0400
0.22	0.0484	2	0.20	0.0400
0.10	0.0100	3	0.05	0.0025
1.02	1.0404	4	0.88	0.7744
0.10	0.0100	5	0.20	0.0400
1.10	1.2100	6	0.42	0.1764
0.22	0.0484	7	0.12	0.0144
0.10	0.0100	8	0.12	0.0144
1.10	1.2100	9	0.42	0.1764
0.22	0.0484	10	0.20	0.0400
0.10	0.0100	11	0.12	0.0144
0.85	0.7225	12	0.51	0.2601
0.94	0.8836	13	0.88	0.7744
0.22	0.0484	14	0.20	0.0400
0.22	0.0484	15	0.20	0.0400
1.14	1.2996	16	1.04	1.0816
0.22	0.0484	17	0.20	0.0400
0.53	0.2809	18	0.20	0.0400
1.02	1.0404	19	0.42	0.1764
2.24	5.0176	20	0.83	0.6889
0.85	0.7225	21	0.51	0.2601
0.85	0.7225	22	0.51	0.2601
0.22	0.0484	23	0.20	0.0400
0.53	0.2809	24	0.51	0.2601
0.86	0.7396	25	0.12	0.0144

15.5977/25

$0.623908 = \sigma^2$

$0.7898784 = \sigma$

$0.0315951 = es$  Confiabilidad=  $\pm 0.237$

5.6091/25

$0.224364 = \sigma^2$

$0.47367 = \sigma$

$0.01894 = es$

## GALECRON 25%

No. Muestra	V ml HCl N/10	% Galecrón
1	17.2	26.72
2	17.2	26.72
3	17.1	26.57
4	16.5	25.64
5	17.2	26.72
6	16.8	26.10
7	17.0	26.40
8	17.0	26.40
9	16.8	26.10
10	17.2	26.72
11	17.0	26.40
12	17.4	27.03
13	16.5	25.64
14	17.2	26.72
15	17.2	26.72
16	16.4	25.48
17	17.2	26.72
18	17.2	26.72
19	16.8	26.10
20	17.2	26.72
21	17.4	27.03
22	17.4	27.03
23	17.2	26.72
24	17.4	27.03
25	17.0	26.40

6625.55/25

26.50 =  $\bar{X}$

GALECRON 50% C.E.

Pesar 1 gramo + 30 ml metanol + 20 ml de agua, titular HCl N/10

No. Muestra	V ml HCl N/10		% Galecrón	
1	25.8	25.8	50.74	50.74
2	25.8	26.0	50.74	51.14
3	26.1	26.4	51.33	51.92
4	26.4	26.8	51.92	52.71
5	25.8	26.0	50.74	51.14
6	25.8	25.8	50.74	50.74
7	24.0	24.0	47.20	47.20
8	25.7	26.0	50.55	51.14
9	25.7	25.8	50.55	50.74
10	25.8	25.8	50.74	50.74
11	26.0	26.0	51.14	51.14
12	26.4	26.4	51.92	51.92
13	26.8	26.8	52.71	52.71
14	25.8	25.8	50.74	50.74
15	25.8	25.8	50.74	50.74
16	25.8	25.8	50.74	50.74
17	25.8	25.8	50.74	50.74
18	25.7	25.7	50.55	50.55
19	25.8	25.8	50.74	50.74
20	25.8	25.6	50.74	50.33
21	24.3	24.0	47.79	47.20
22	24.2	24.0	47.60	47.20
23	25.8	25.8	50.74	50.74
24	26.0	25.8	51.14	50.74
25	25.9	25.8	50.96	50.74

1264.24/25 1265.18/25

50.56= $\bar{x}$  50.60 =  $\bar{x}$

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$
0.18	0.0324	1	0.14	0.0196
0.18	0.0324	2	0.54	0.2916
0.77	0.5929	3	1.32	1.7424
1.36	1.8496	4	2.11	4.4521
0.18	0.0324	5	0.54	0.2916
0.18	0.0324	6	0.14	0.0196
3.36	11.2896	7	3.40	11.5600
0.01	0.0001	8	0.54	0.2916
0.01	0.0001	9	0.14	0.0196
0.18	0.0324	10	0.14	0.0196
0.58	0.3364	11	0.54	0.2916
1.36	1.8496	12	1.32	1.7424
2.15	4.6225	13	2.11	4.4521
0.18	0.0324	14	0.14	0.0196
0.18	0.324	15	0.14	0.0196
0.18	0.0324	16	0.14	0.0196
0.18	0.0324	17	0.14	0.0196
0.01	0.0001	18	0.05	0.0025
0.18	0.0322	19	0.14	0.0196
0.18	0.0324	20	0.27	0.0729
2.77	7.6729	21	3.40	11.5600
2.96	8.7616	22	3.40	11.5600
0.18	0.0324	23	0.14	0.0196
0.58	0.3364	24	0.14	0.0196
0.40	0.1400	25	0.14	0.0196

37.8606/25

$$1.514424 = \sigma^2$$

$$1.23061 = \sigma$$

$$0.04922 = e_s$$

Confiabilidad =  $\pm 0.966$

48.5460/25

$$1.94184 = \sigma^2$$

$$1.39349 = \sigma$$

$$0.05573 = e_s$$

## GALECRON 50%

No. Muestra	V ml HCl N/10	% Galecrón
1	25.6	50.33
2	25.8	50.74
3	26.0	51.14
4	26.2	51.53
5	25.8	50.74
6	25.8	50.74
7	24.5	48.19
8	25.8	50.74
9	25.8	50.74
10	25.8	50.74
11	25.8	50.74
12	26.2	51.53
13	26.9	52.91
14	25.8	50.74
15	25.8	50.74
16	25.6	50.33
17	25.6	50.33
18	25.6	50.33
19	25.6	50.33
20	25.8	50.74
21	24.3	47.49
22	24.3	47.49
23	25.8	50.74
24	25.8	50.74
25	25.8	50.74

 $1261.55/25$  $50.46 = \bar{x}$

## GALECRON 50%

Muestra	A. Bolaños	J. Rodríguez
1	50.74	50.33
2	50.94	50.74
3	51.63	51.14
4	52.32	51.53
5	50.94	50.74
6	50.74	50.74
7	47.20	48.19
8	50.84	50.74
9	50.65	50.74
10	50.74	50.74
11	51.14	50.74
12	51.92	51.53
13	52.71	52.91
14	50.74	50.74
15	50.74	50.74
16	50.74	50.33
17	50.74	50.33
18	50.55	50.33
19	50.74	50.33
20	50.55	50.74
21	47.50	47.49
22	47.40	47.49
23	50.74	50.74
24	50.94	50.74
25	50.84	50.74

1264.73/25

50.58 =  $\bar{X}$ 

1261.55/55

50.46 =  $\bar{X}$

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$
0.16	0.0256	1	0.13	0.0169
0.36	0.1296	2	0.28	0.0784
1.05	1.1025	3	0.68	0.4624
1.74	3.0276	4	1.07	1.1449
0.36	0.1296	5	0.28	0.0784
0.16	0.0256	6	0.28	0.0784
3.38	11.4244	7	2.27	5.1529
0.26	0.0676	8	0.28	0.0784
0.07	0.0049	9	0.28	0.0784
0.16	0.0256	10	0.28	0.0784
0.56	0.3136	11	0.28	0.0784
1.34	1.7956	12	1.07	1.1449
2.13	4.5369	13	2.45	6.0025
0.16	0.0256	14	0.28	0.0784
0.16	0.0256	15	0.28	0.0784
0.16	0.0256	16	0.13	0.0169
0.16	0.0256	17	0.13	0.0169
0.03	0.0009	18	0.13	0.0169
0.16	0.0256	19	0.13	0.0169
0.03	0.0009	20	0.28	0.0784
1.42	2.0164	21	2.97	8.8209
3.18	10.1124	22	2.97	8.8209
0.16	0.0256	23	0.28	0.0784
0.36	0.1296	24	0.28	0.0784
0.26	0.0676	25	0.28	0.0784

35.1569/25

$$1.406276 = \sigma^2$$

$$1.185865 = \sigma$$

$$0.0474346 = e_s$$

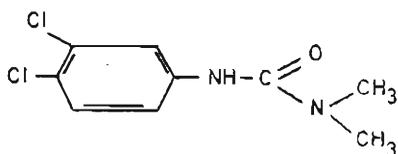
Confiabilidad =  $\pm 0.757$

32.5931/25

$$1.303724 = \sigma^2$$

$$1.141807 = \sigma$$

$$0.0456722 = e_s$$



N.C. - Karmex o Diurón

N.Q. - 3-(3,4-Diclorofenil)-1,1dimetilurea

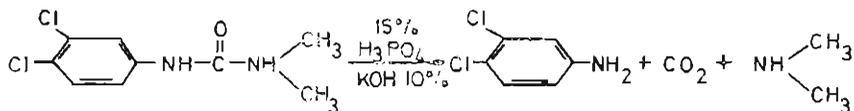
P.M. - 233.1

a) Revisión de métodos.

Las formulaciones de Diurón pueden ser analizadas por una gran variedad de métodos. Debido a que existen en el mercado una gran variedad de insecticidas o mejor dicho plaguicidas organo clorados, los métodos basados en la valoración del cloro total orgánico no son específicos.

Sin embargo, ya que el capítulo que nos trata es el de deaminación y los productos formados durante la hidrólisis lo son en forma cuantitativa, éstos métodos son más recomendables.

La hidrólisis procede de acuerdo a la siguiente reacción:



La amina alifática formada (dimetil amina), puede ser destilada a una solución de ácido y valorada.

Así mismo, la anilina substituida (3,4/Dicloroanilina), puede ser extraída en cloroformo y titulada directamente con ácido - perclórico en ácido acético.

Otros compuestos, los cuales por hidrólisis den bases volátiles o extraíbles, interferirán, pero generalmente es alguno de éstos dos últimos métodos el preferido.

Si ambos son igualmente aplicables, la hidrólisis con hidróxido de potasio y determinación de la amina alifática formada es recomendada.

b) Reactivos.

Hidróxido de potasio 1N en dietilenglicol

Acido clorhídrico 0.1N

Solución indicadora, rojo de metilo-verde de bromocresol (3:2) - en metanol.

c) Aparatos.

Ver figura. 4.

d) Técnica.

Monte el aparato de hidrólisis; pesar exactamente 0.5 g de muestra y colocar en el matraz redondo. Añadir 50 ml de KOH en dietilenglicol 1N, unas cuantas piedras de ebullición, regule el flujo de aire a 8-10 min. y conectar el condensador.

Calentar de forma que comience la ebullición en 5-10 min. y recolecte en un vaso conteniendo 5 ml de HCl N/10 y 1 ml de solución indicadora. Conforme vaya virando la solución indicadora de rojo a verde, adicionar HCl con la bureta hasta el momento de que se conserve el color rojo original del ácido.

e) Cálculos.

$$\% \text{ Diurón} = \frac{23.31 \times \text{ml HCl} \times N_{\text{HCl}}}{\text{peso en gramos}}$$

f) Discusión.

La desviación standard de ésta técnica, basada en la repetición de varias muestras dos veces distintas por el mismo operador, muestra un valor de 0.4 % relativo y por por diferentes operadores, no debe ser mayor de 1.0% .

g) Resultados.

No. Muestra	V ml HCl N/10		% Diurón	
1	17.1	17.1	79.72	79.72
2	17.1	17.1	79.72	79.72
3	17.0	17.0	79.25	79.25
4	17.4	17.1	81.11	79.72
5	16.8	16.9	78.32	78.78
6	17.1	16.9	79.72	78.78
7	17.1	17.0	79.72	79.25
8	17.0	17.1	79.25	79.72
9	17.4	17.1	81.11	79.72
10	17.2	17.0	80.18	79.25
11	17.1	17.1	79.72	79.72
12	17.3	17.0	80.65	79.25
13	17.4	17.4	81.11	81.11
14	17.0	16.9	79.25	78.78
15	17.1	17.2	79.72	80.18
16	17.1	16.9	79.72	78.78
17	17.0	17.3	79.25	80.65
18	17.0	17.1	79.25	79.72
19	17.0	17.1	79.25	79.72
20	17.4	17.4	81.11	81.11
21	16.9	17.0	78.78	79.25
22	16.8	16.9	78.32	78.78
23	17.1	17.0	79.72	79.25
24	17.0	17.1	79.25	79.72
25	17.4	17.1	81.11	79.72

1994.31/25    1989.65/25

79.77= $\bar{X}$     79.58= $\bar{X}$

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$
0.05	0.0025	1	0.14	0.0196
0.05	0.0025	2	0.14	0.0196
0.52	0.2704	3	0.33	0.1089
1.34	1.7956	4	0.14	0.0196
1.45	2.1025	5	0.80	0.6400
0.05	0.0025	6	0.80	0.6400
0.05	0.0025	7	0.33	0.1089
0.52	0.2704	8	0.14	0.0196
1.34	1.7956	9	0.14	0.0196
0.41	0.1681	10	0.33	0.1089
0.05	0.0025	11	0.14	0.0196
0.88	0.7744	12	0.33	0.1089
1.34	1.7956	13	1.53	2.3409
0.52	0.2704	14	0.80	0.6400
0.05	0.0025	15	0.60	0.3600
0.05	0.0025	16	0.80	0.6400
0.52	0.2704	17	1.07	1.1449
0.52	0.2704	18	0.14	0.0196
0.52	0.2704	19	0.14	0.0196
1.34	1.7956	20	1.53	2.3409
0.99	0.9801	21	0.33	0.1089
1.45	2.1025	22	0.80	0.6400
0.05	0.0025	23	0.33	0.1089
0.52	0.2704	24	0.14	0.0196
1.34	1.7956	25	0.14	0.0196

17.0184/25

$$0.680736 = \sigma^2$$

$$0.82506 = \sigma$$

$$0.0330 = e_s \quad \text{Confiabilidad} = \pm 0.304$$

10.2361/25

$$0.409444 = \sigma^2$$

$$0.63987 = \sigma$$

$$0.025595 = e_s$$

Muestra	V ml HCl N/10	% Diurón
1	17.0	79.25
2	17.0	79.25
3	17.0	79.25
4	17.3	80.65
5	16.5	76.92
6	17.0	79.25
7	17.0	79.25
8	17.1	79.72
9	17.3	80.65
10	17.0	79.25
11	17.1	79.72
12	17.1	79.72
13	17.4	81.11
14	17.0	79.25
15	17.1	79.72
16	17.1	79.72
17	17.2	80.18
18	17.2	80.18
19	17.2	80.18
20	17.4	81.11
21	17.0	79.25
22	16.9	78.78
23	17.0	79.25
24	17.1	79.72
25	17.3	80.65

1991.98/25

79.67 =  $\bar{X}$

Muestra	A. Bolaños	J. Rodríguez
1	79.72	79.25
2	79.72	79.25
3	79.25	79.25
4	80.41	80.65
5	78.55	76.92
6	79.25	79.25
7	79.25	79.25
8	79.95	79.72
9	80.41	80.65
10	79.72	79.25
11	79.72	79.72
12	79.95	79.72
13	81.11	81.11
14	79.02	79.25
15	79.95	79.72
16	79.25	79.72
17	79.95	80.18
18	79.48	80.18
19	79.48	80.18
20	81.11	81.11
21	78.78	79.25
22	78.78	78.78
23	78.78	79.25
24	79.48	79.72
25	80.41	80.65

1992.18/25

$$79.68 = \bar{x}$$

1991.98/25

$$79.67 = \bar{x}$$

$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})$	Muestra	$x_n - \bar{x}$	$(x_n - \bar{x})$
0.04	0.0016	1	0.42	0.1764
0.04	0.0016	2	0.42	0.1764
0.43	0.1849	3	0.42	0.1764
0.73	0.5329	4	0.98	0.9604
1.13	1.2769	5	2.75	7.5625
0.43	0.1849	6	0.42	0.1764
0.27	0.0729	7	0.42	0.1764
0.27	0.0729	8	0.05	0.0025
0.73	0.5329	9	0.98	0.9604
0.04	0.0016	10	0.42	0.1764
0.04	0.0016	11	0.05	0.0025
0.27	0.0729	12	0.05	0.0025
1.43	2.0449	13	1.44	2.0736
0.66	0.4356	14	0.42	0.1764
0.27	0.0729	15	0.05	0.0025
0.43	0.1849	16	0.05	0.0025
0.27	0.0729	17	0.51	0.2601
0.20	0.0400	18	0.51	0.2601
0.20	0.0400	19	0.51	0.2601
1.43	2.0449	20	1.44	2.0736
0.90	0.8100	21	0.42	0.1764
0.90	0.8100	22	0.89	0.7921
0.20	0.0400	23	0.42	0.1764
0.20	0.0400	24	0.05	0.0025
0.73	0.5329	25	0.98	0.9604

$$10.1066/25$$

$$0.404264 = \sigma^2$$

$$0.6358175 = \sigma$$

$$0.0254327 = e_s$$

$$\text{Confiabilidad} = \pm 0.311$$

$$17.7659/25$$

$$0.710636 = \sigma^2$$

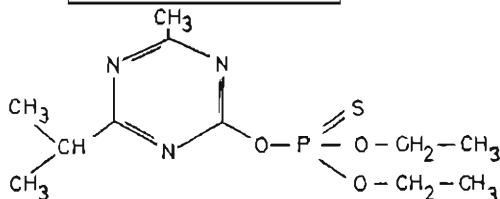
$$0.8429222 = \sigma$$

$$0.0337196 = e_s$$

La tabla siguiente, presenta algunos tipos de plaguicidas que son susceptibles de ser analizados por éste método:

TABLA 13

Clorobromurón
Cloroxurón
Diurón
Flometurón
Linurón
Metabenziazurón
Metobromurón
Monurón
Norea.



N.C. - Diazinón

N.Q. - 0,0-Dietil-0-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil)fosforotioato.

P.M. - 304.35

Formulación.- Diazinón 25% C.E.

a) Principio.

La determinación de éste principio activo en formulaciones de plaguicidas, se lleva a cabo, mediante la neutralización del - Diazinón que es una base débil, con ácido perclórico.

b) Reactivos.

Acido acético glacial Q.P.

Acido perclórico 0.1N en ácido acético

Cristal violeta, indicador

c) Técnica.

Pesar 2.0 g. de formulación y colocarlos en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, agregar 50 ml de ácido acético glacial, 0.5 ml de anhídrido acético y dos gotas de cristal violeta como indicador, titule con ácido perclórico solución N/10 hasta que vire a verde esmeralda.

d) Cálculos.

$$\% \text{ Diazinón} = \frac{a \times 3.0435}{w}$$

a = mililitros de  $\text{HClO}_4$  N/10

w = peso de la muestra

e) Discusión de interferencias.

Muchas de las impurezas en las formulaciones de Diazinón, son bases fuertes, por lo que en formulaciones de éste producto, es recomendable hacer una titulación con  $\text{HClO}_4$ , de una muestra previamente extraída con éter de petróleo y lavada con ácido sulfúrico 3N, mediante lo cual se eliminan éstas impurezas.

f) Sensitividad del método.

La sensitividad del método por titulación potenciométrica, es de  $\pm 0.05$  ml de  $\text{HClO}_4$  N/10, lo que corresponde a  $\pm 1.5$  mg de Diazinón. Por titulación visual, es de  $\pm 1.0$  ml o sea  $\pm 3$  mg. Para una muestra conteniendo un gramo de ingrediente activo, la sensitividad será de  $\pm 0.15\%$  y  $\pm 0.3\%$  del contenido total de Diazinón. Sin embargo, hay casos en los cua

les durante el proceso de extracción, hay una desviación standard de  $\pm 1\%$ .

No. Muestra	V HClO <sub>4</sub>		% Diazinon	
1	16.5	16.5	25.1	25.1
2	16.4	16.6	24.9	25.2
3	16.6	16.5	25.2	25.1
4	16.5	16.5	25.1	25.1
5	16.6	16.6	25.2	25.2
6	16.7	16.7	25.4	25.4
7	16.5	16.4	25.1	24.9
8	16.6	16.5	25.2	25.1
9	16.5	16.6	25.1	25.2
10	16.5	16.6	25.1	25.2
11	16.6	16.5	25.2	25.1
12	16.7	16.5	25.4	25.1
13	16.4	16.6	24.9	25.2
14	16.5	16.4	25.1	24.9
15	16.6	16.5	25.2	25.1
16	16.5	16.5	25.1	25.1
17	16.5	16.6	25.1	25.2
18	16.6	16.5	24.2	25.1
19	16.4	16.5	24.9	25.1
20	16.4	16.4	24.9	24.9
21	16.5	16.4	25.1	24.9
22	16.7	16.5	25.4	25.1
23	16.5	16.5	25.1	25.1
24	16.6	16.6	25.2	25.2
25	16.6	16.6	25.2	25.2

628.4/25    627.8/25

25.13= $\bar{X}$     25.11= $\bar{X}$

DIAZINON 25% C.E.

J. Rodríguez

No. Muestra	HC10 <sub>4</sub> N/10	% Diazinón
1	16.5	25.1
2	16.6	25.2
3	16.4	24.9
4	16.6	25.2
5	16.5	25.1
6	16.7	25.4
7	16.4	24.9
8	16.5	25.1
9	16.6	25.2
10	16.5	25.1
11	16.4	24.9
12	16.7	25.4
13	16.5	25.1
14	16.6	25.2
15	16.7	25.4
16	16.6	25.2
17	16.6	25.2
18	16.6	25.2
19	16.5	25.1
20	16.5	25.1
21	16.5	25.1
22	16.5	25.1
23	16.6	25.2
24	16.5	25.1
25	16.7	25.4

629.1/25

25.16 =  $\bar{x}$

No. Muestra	A. Bolaños	J. Rodríguez
1	25.10	25.1
2	25.05	25.5
3	25.15	24.9
4	25.10	25.2
5	25.20	25.1
6	25.40	25.4
7	25.00	24.9
8	25.15	25.1
9	25.15	25.4
10	25.15	25.1
11	25.15	24.9
12	25.25	25.4
13	25.05	25.1
14	25.00	25.2
15	25.15	25.4
16	25.10	25.2
17	25.15	25.2
18	25.15	25.2
19	25.00	25.1
20	24.90	25.1
21	25.00	25.1
22	25.25	25.1
23	25.10	25.2
24	25.20	25.1
25	25.20	25.4

628.10/25

25.12 =  $\bar{X}$

629.1/25

25.16 =  $\bar{X}$

DIAZINON 25% C.E.

$X_n - X$	$(X_n - X)$	Muestra	$X_n - X$	$(X_n - X)$
0.03	0.0009	1	0.01	0.0001
0.23	0.0529	2	0.09	0.0081
0.07	0.0049	3	0.01	0.0001
0.03	0.0009	4	0.01	0.0001
0.07	0.0049	5	0.09	0.0081
0.27	0.0729	6	0.29	0.0841
0.03	0.0009	7	0.21	0.0441
0.07	0.0049	8	0.01	0.0001
0.03	0.0009	9	0.09	0.0081
0.03	0.0009	10	0.09	0.0081
0.07	0.0049	11	0.01	0.0001
0.27	0.0729	12	0.01	0.0001
0.23	0.0529	13	0.09	0.0081
0.03	0.0009	14	0.21	0.0441
0.07	0.0049	15	0.01	0.0001
0.03	0.0009	16	0.01	0.0001
0.03	0.0009	17	0.09	0.0081
0.07	0.0049	18	0.01	0.0001
0.23	0.0529	19	0.01	0.0001
0.23	0.0529	20	0.21	0.0449
0.03	0.0009	21	0.21	0.0449
0.27	0.0729	22	0.01	0.0001
0.03	0.0009	23	0.01	0.0001
0.07	0.0049	24	0.09	0.0081
0.07	0.0049	25	0.09	0.0081

$$0.4785/25$$

$$0.01914 = \sigma^2$$

$$0.13834 = \sigma$$

$$0.00553 = e_s$$

$$\text{Confiabilidad} = \pm 0.008$$

- 121 -

$$0.3281/25$$

$$0.013124 = \sigma^2$$

$$0.11456 = \sigma$$

$$0.00458 = e_s$$

DIAZINON 25% C.E.

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$
0.02	0.0004	1	0.06	0.0036
0.07	0.0049	2	0.34	0.1156
0.03	0.0009	3	0.26	0.0676
0.02	0.0004	4	0.04	0.0016
0.08	0.0064	5	0.06	0.0036
0.28	0.0784	6	0.24	0.0576
0.12	0.0144	7	0.26	0.0676
0.03	0.0009	8	0.06	0.0036
0.03	0.0009	9	0.24	0.0576
0.03	0.0009	10	0.06	0.0036
0.03	0.0009	11	0.26	0.0676
0.13	0.0169	12	0.24	0.0576
0.07	0.0049	13	0.06	0.0036
0.12	0.0144	14	0.04	0.0016
0.03	0.0009	15	0.24	0.0576
0.02	0.0004	16	0.04	0.0016
0.03	0.0009	17	0.04	0.0016
0.03	0.0009	18	0.04	0.0016
0.12	0.0144	19	0.06	0.0036
0.22	0.0484	20	0.06	0.0036
0.12	0.0144	21	0.06	0.0036
0.13	0.0169	22	0.06	0.0036
0.02	0.0004	23	0.04	0.0016
0.08	0.0064	24	0.06	0.0036
0.08	0.0064	25	0.24	0.0576

0.2560/25

0.01024 =  $\bar{X}$

0.6520/25

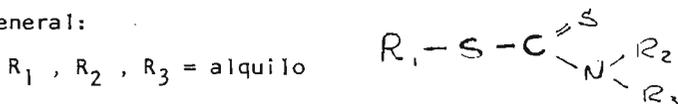
0.02608 =  $\bar{X}$

## C A P I T U L O   C U A R T O

### D E S U L F U R A C I O N

Existe un grupo de plaguicidas en los cuales, átomos de azufre reemplazan a los átomos de oxígeno de un grupo carboxilo y donde además, hay grupos alquilo que a su vez reemplazan a los átomos de hidrógeno de los grupos amino y tiolo.

Estos compuestos son llamados ditlocarbamatos y tienen la fórmula general:



Siendo algunos representantes de este grupo los enunciados en la tabla siguiente:

TABLA 14

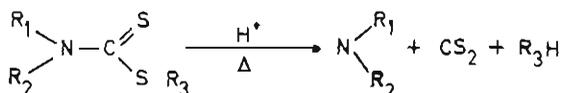
Ferbam
Maneb
Nabam
Thiram
Vegadex
Zineb
Ziram

Existen diversos métodos para la valoración de estos plaguicidas, dependiendo del tipo de sustituyentes en el grupo alquilo, pe.: cloro, o bien, deaminación, incluso determinaciones del metal que contienen algunos de ellos (Fe, Zn, Mn, etc.), pero existe, sin embargo, un método general exclusivo, el cual se describe a continuación.

## METODO RECOMENDADO.

### a) Principio.

Este método se basa en que los ditiocarbamatos, se descomponen en presencia de ácido en las alquilaminas correspondientes y - evolución de bisulfuro de carbono de acuerdo a la siguiente -- reacción.:



El CS<sub>2</sub> desprendido es lavado a través de una columna de acetato de plomo, para eliminar impurezas tales como H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>, que suelen formarse. El CS<sub>2</sub> lavado, es hecho reaccionar con potasa metanólica y el xantato formado es titulado con solución de yodo. La formación del xantato se explica en la reacción siguiente:



### b) Aparatos.

Aparato para evolución de bisulfuro de carbono. Ver esquema. 5.

### c) Reactivos.

Acido sulfúrico 6N .

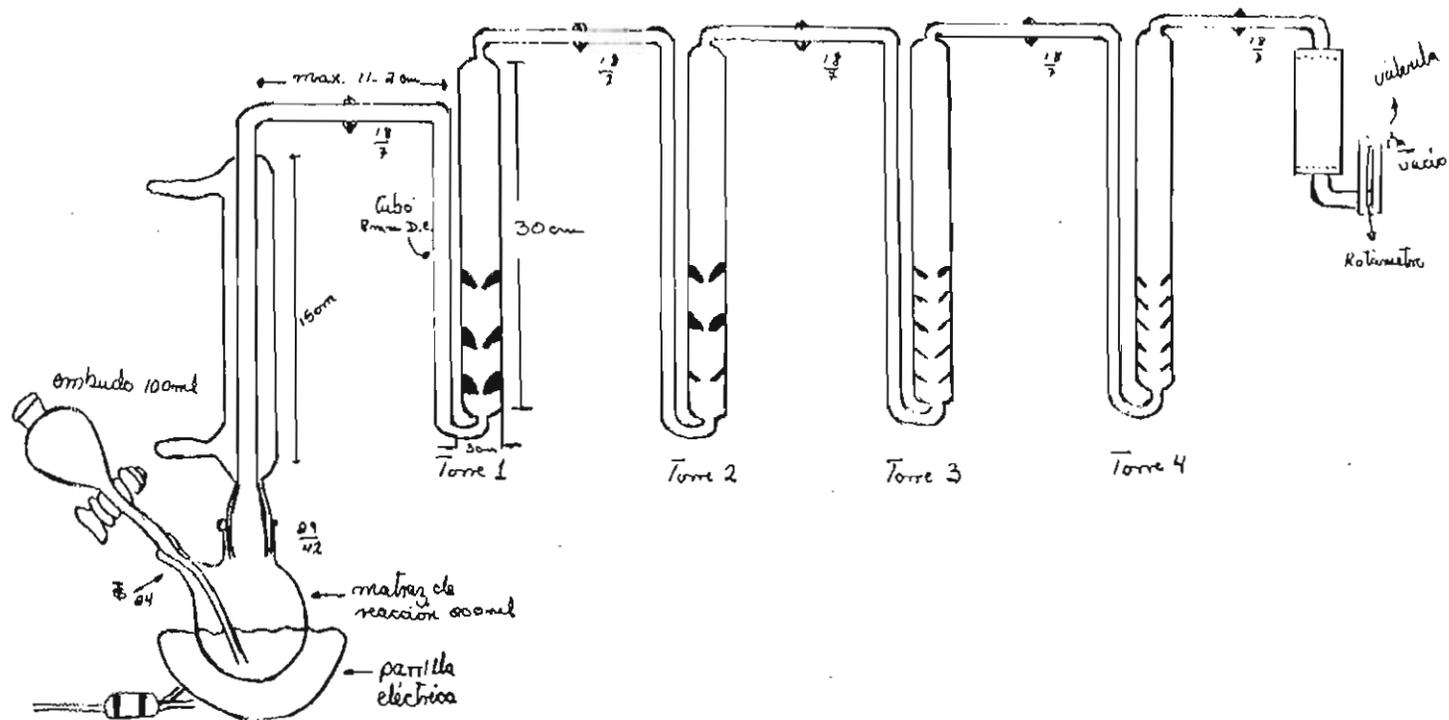
Hidróxido de potasio solución 10% en metanol

Yodo solución 0.1N

Acetato de plomo, solución 10%

FIGURA 5

APARATO DE DESTILACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE DITIOCARBAMATOS



Almidón indicador

Fenolftaleína indicador

Versenato líquido, solución 34% de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetracético.

d) Método experimental

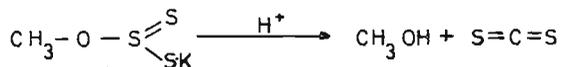
1.- Tratamiento de la muestra.

Limpie y seque todos los componentes del tren de absorción y móntelo de acuerdo a la figura. Añada 10 ml de acetato de plomo solución al 10% a las torres 1 y 2 y 25ml de KOH alcohólica a las 3 y 4. Pesar una cantidad de muestra que contenga aproximadamente 0.3 g de ditiocarbamato en el matraz de reacción. Añadir 10 ml de versenato líquido y agite para dispersar la muestra. Conecte el matraz de reacción, insertar el embudo de goteo a su posición. Ajustar el vacío de forma que se establezca una corriente por todo el tren.

Añadir 50 ml de ácido sulfúrico 6N y luego de que éste ha sido totalmente añadido, abra la llave del embudo y regular el flujo de aire en él a 3 burbujas por segundo aproximadamente. Inmediatamente después, calentar a ebullición y continuar durante 45'.

Al término del período de digestión, desmontar el aparato y transfiera el contenido de las torres 3 y 4 a un vaso de precipitado de 400 ml, usando aproximadamente 200 ml de agua destilada en aproximadamente 8 porciones (4 por cada torre), para lavar. Añadir 1 gota de fenolftaleína a la solución de xantato y cuidadosamente neutralizar con ácido

acético 10% el exceso de KOH. No debe usarse exceso de ácido, para evitar que suceda la siguiente reacción:



Inmediatamente titule la solución de xantato neutralizado con solución de yodo N/10, usando almidón como indicador, hasta el punto final indicado por la aparición del color azul violeta durante 15".

Determinar la solución blanco titulando una mezcla correspondiente de KOH metanólica, agua, fenolftaleína y ácido acético.

## 2.- Cálculos.

Calcule el porcentaje de ingrediente activo de la siguiente manera:

$$\% = \frac{M (A - B) (N)}{w} \times 100$$

donde: M = Peso molecular /1000 del ingrediente activo.

A = Mililitros de I<sub>2</sub> 0.1N usados en la determinación.

B = Mililitros de I<sub>2</sub> 0.1N usados en el blanco.

N = Normalidad del I<sub>2</sub>.

w = Peso de la muestra en gramos.

## e) Discusión del método.

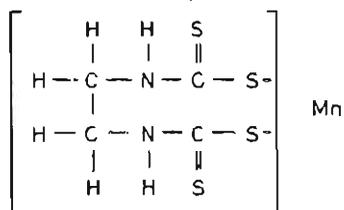
Sólo compuestos que liberen CS<sub>2</sub> ó COS durante la digestión con ácidos, dan interferencias positivas y tal contaminación es rara en formulaciones, conteniendo ditiocarbamatos como princi-

pios activos, salvo en los cuales existen formulaciones con mezclas como por ejemplo: con oxiclорuro de cobre.

La presencia de sales de cobre en algunas formulaciones y los metales propios de la formulación, llevan a cabo resultados bajos, pero éste efecto es minimizado por el versenato.

Existen algunas sales de los ditiocarbamatos como las de manganeso por ejemplo, que no son rápidamente descompuestos por los ácidos diluidos. Si la sal no se dispersa rápida y completamente en el ácido, sólo se formará una mol de CS<sub>2</sub> y una mol de etilentiourea, siendo ésta última, estable durante la hidrólisis ácida.

- f) La desviación standard del método y resultados, se muestran a continuación, en el análisis de una formulación de éste tipo.



N.C. - Maneb

N.Q. - Etilenbisditiocarbamato de manganeso

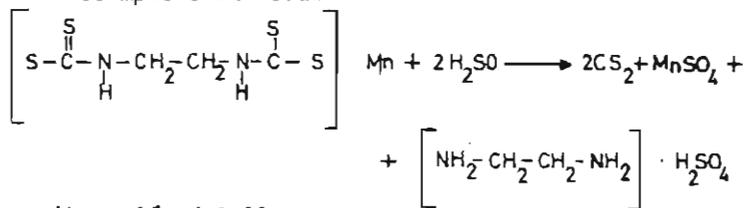
P.M. - 265.3

Formulación.- Maneb 80%

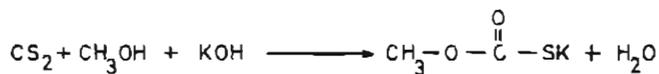
Método Recomendado .- Hidrólisis ácida y evolución de CS<sub>2</sub>.

Principio.- El etilenbisditiocarbamato de manganeso (Maneb), es hidrolizado con ácido y como productos de la liberación, se liberan entre otros CS<sub>2</sub>, el cual es absorbido en solución de KOH alcohólica con la formación del metil xantato de potasio. Este es entonces medido --cuantitativamente por titulación con solución standard de yodo, usando almidón como indicador. Las reacciones involucradas son las siguientes:

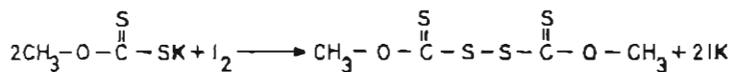
a) Descomposición ácida



b) Absorción del  $\text{CS}_2$



c) Valoración con yodo



Resultados.

Muestra	V ml f <sub>2</sub> N/10		% Maneb	
1	18.0	18.0	79.59	79.59
2	18.0	17.9	79.59	79.14
3	18.1	18.0	80.03	79.59
4	18.0	17.8	79.59	78.70
5	17.9	18.2	79.14	80.47
6	17.8	18.1	78.70	80.03
7	17.8	18.0	78.70	79.59
8	18.0	17.9	79.59	79.14
9	17.9	18.0	79.14	79.59
10	17.8	18.2	78.70	80.47
11	18.0	17.8	79.59	78.70
12	18.1	17.9	80.03	79.14
13	18.2	18.0	80.47	79.59
14	18.0	18.0	80.03	79.59
15	17.8	18.0	78.70	79.59
16	17.9	18.1	79.59	80.03
17	18.0	18.1	79.59	80.03
18	17.9	18.0	79.14	79.59
19	18.0	17.8	79.59	78.70
20	17.9	17.9	79.14	79.14
21	18.0	18.0	79.59	79.59
22	18.2	18.0	80.47	79.59
23	18.0	17.8	79.59	78.70
24	18.2	18.0	80.47	79.59
25	18.0	18.0	79.59	79.59

1987.38/25    1987.47/25

79.49= $\bar{X}$     79.49= $\bar{X}$

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})$
0.10	0.0100	1	0.10	0.0100
0.10	0.0100	2	0.35	0.1225
0.54	0.2916	3	0.10	0.0100
0.10	0.0100	4	0.79	0.6241
0.35	0.1225	5	0.98	0.9604
0.79	0.6241	6	0.54	0.2916
0.79	0.6241	7	0.10	0.0100
0.10	0.0100	8	0.35	0.1225
0.35	0.1225	9	0.10	0.0100
0.79	0.6241	10	0.98	0.9604
0.10	0.0100	11	0.79	0.6241
0.54	0.2916	12	0.35	0.1225
0.98	0.9641	13	0.10	0.0100
0.10	0.0100	14	0.10	0.0100
0.79	0.6241	15	0.10	0.0100
0.35	0.1225	16	0.54	0.2916
0.10	0.0100	17	0.54	0.2916
0.35	0.1225	18	0.10	0.0100
0.10	0.0100	19	0.79	0.6241
0.35	0.1225	20	0.35	0.1225
0.10	0.0100	21	0.10	0.0100
0.98	0.9604	22	0.10	0.0100
0.10	0.0100	23	0.79	0.6241
0.98	0.9604	24	0.10	0.0100
0.10	0.0100	25	0.10	0.0100

6.6833/25

0.267332 =  $\sigma^2$

0.517041 =  $\sigma$

0.020681 =  $e_s$  Confiabilidad =  $\pm 0.14$

- 130 -

5.9020/25

0.23608 =  $\sigma^2$

0.48588 =  $\sigma$

0.019435 =  $e_s$

Muestra	V ml I <sub>2</sub> N/10	% Maneb
1	18.0	79.59
2	18.0	79.59
3	18.0	79.59
4	17.8	78.70
5	17.9	79.14
6	18.0	79.59
7	17.9	79.14
8	18.2	80.47
9	18.2	80.47
10	18.1	80.03
11	17.9	79.14
12	18.0	79.59
13	18.0	79.59
14	17.9	79.14
15	18.2	80.47
16	18.1	80.03
17	18.0	79.59
18	18.0	79.59
19	17.9	79.14
20	17.8	78.70
21	17.9	79.14
22	18.0	79.59
23	17.9	79.14
24	18.0	79.59
25	17.9	79.14

1987.89/25

79.51 =  $\bar{X}$

A continuación se tabulan los resultados obtenidos por operadores distintos, tabulando sólo los promedios del primer experimentador.

Muestra	A. Bolaños	J. Rodríguez
1	79.59	79.59
2	79.36	79.59
3	79.81	79.59
4	79.14	78.70
5	79.81	79.14
6	79.36	79.59
7	79.14	79.14
8	79.36	80.47
9	79.36	80.47
10	79.59	79.59
11	79.14	79.14
12	79.59	79.59
13	80.03	79.59
14	79.59	79.14
15	79.14	80.47
16	79.59	80.03
17	79.81	79.59
18	79.36	79.59
19	79.14	79.14
20	79.14	78.70
21	79.59	79.14
22	80.03	79.59
23	79.14	79.14
24	80.03	79.59
25	79.59	79.14

1987.43/25

79.49 =  $\bar{x}$

1987.89/25

79.51 =  $\bar{x}$

$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$	Muestra	$X_n - \bar{X}$	$(X_n - \bar{X})^2$
0.10	0.0100	1	0.08	0.0064
0.13	0.0169	2	0.08	0.0064
0.32	0.1024	3	0.08	0.0064
0.35	0.1225	4	0.81	0.6561
0.32	0.1024	5	0.45	0.2025
0.53	0.0169	6	0.08	0.0064
0.35	0.1225	7	0.45	0.2025
0.13	0.0169	8	0.96	0.9216
0.13	0.0169	9	0.96	0.9216
0.10	0.0100	10	0.52	0.2704
0.35	0.1225	11	0.45	0.2025
0.10	0.0100	12	0.08	0.0064
0.54	0.2916	13	0.08	0.0064
0.10	0.0100	14	0.45	0.2025
0.35	0.1225	15	0.96	0.9216
0.10	0.0100	16	0.52	0.2704
0.32	0.1024	17	0.08	0.0064
0.13	0.0169	18	0.08	0.0064
0.35	0.1225	19	0.45	0.2025
0.35	0.1225	20	0.81	0.6561
0.10	0.0100	21	0.45	0.2025
0.54	0.2916	22	0.08	0.0064
0.35	0.1225	23	0.45	0.2025
0.54	0.2916	24	0.08	0.0064
0.10	0.0100	25	0.45	0.2025

$$2.1871/25$$

$$0.087484 = \sigma^2$$

$$0.295776 = \sigma$$

$$0.011831 = e_s \quad \text{Confiabilidad} = \pm 0.094$$

$$6.3018/25$$

$$0.252072 = \sigma^2$$

$$0.502067 = \sigma$$

$$0.020082 = e_s$$

## C A P I T U L O   Q U I N T O

### ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

#### INTRODUCCION.

El uso de plaguicidas fosforados está aumentando rápidamente, debido a que éstos plaguicidas son generalmente de baja resistencia y no se ACUMULAN en el tejido animal y medio ambiente. Este capítulo lo tratará de aquéllos plaguicidas que contienen grupos tionofosfato (P=S) y grupos fosfato (P=O) más polares, usados en algunos casos a grupos nitro u halógenos.

Debido a que los tionofosfatos pueden cambiar rápidamente a las formas más tóxicas que son las de fosfatos, el análisis y la caracterización de éstos grupos funcionales es extremadamente importante.

La química de los compuestos organofosforados está constituida por dos tipos de contribuciones. Primero, existen reacciones del átomo de fósforo mismo y entonces, hay ocasiones en que la presencia de fósforo modifica las reacciones de los substituyentes.

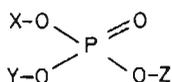
El fósforo al igual que el carbono, ocupa una privilegiada posición central en la tabla periódica y por lo tanto, puede formar enlaces con elementos electropositivos y electronegativos. Estos enlaces son generalmente fuertes (P-O, P-F, P-C) y por lo tanto, pueden existir una gran variedad de compuestos fosforados.

En el estado trivalente, el fósforo posee un par de electrones solitarios y es rápidamente polarizable, lo cual lo hace capaz de actuar como nucleofílico frente a un gran número de átomos.

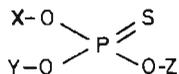
Sin embargo, el fósforo es relativamente electropositivo y por tanto, puede también actuar como electrófilo. Este comportamiento - es auxiliado por la rápida conversión del fósforo (III) a fósforo(V), lo cual aumenta el rango de compuestos obtenibles.

En éste capítulo, el término organofosforado es aplicado a todos los compuestos que contienen carbono y son derivados de un ácido fosfórico.

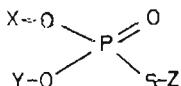
Los grupos más usuales en el campo de los plaguicidas son los siguientes:



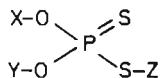
FOSFATO



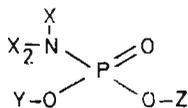
FOSFOROTIIONATO



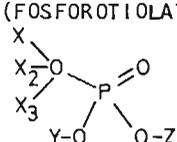
FOSFOROTIOLATO



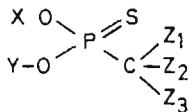
FOSFORODITIATO  
(FOSFOROTIOLATIONATO)



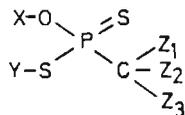
FOSFORAMIDATO



FOSFONATO



FOSFONOTIIONATO



FOSFONODITIATO  
(FOSFONOTIOLOTIIONATO)

Los compuestos que contienen fósforo trivalente, contienen un solitario par de electrones y por lo tanto, sería de esperarse que presentaran un carácter nucleofílico en sus reacciones. Estos compuestos muestran este comportamiento en reacciones con centros deficientes en electrones ( $C=O$ ,  $P=O$ ) y ricos en electrones como oxígeno y halógenos.

A pesar de que las fosfinas son generalmente bases más débiles que las aminas, son invariablemente nucleofílicas más fuertes.

La diferencia entre fósforo y nitrógeno se debe principalmente al alto grado de polarización del fósforo, transformando un par de electrones más rápidamente accesible de reaccionar.

Este grado de polaridad, permite a las fosfinas, pero no a las aminas, atacar centros de alta densidad electrónica mediante la reducción de la repulsión electrónica.

Así mismo, los compuestos de fósforo trivalente, pueden también actuar como bases.

Ahora bien, en los compuestos conteniendo fósforo pentavalente, el átomo de fósforo no tiene electrones desapareados y por lo tanto, sus reacciones son casi enteramente las características para electrófilos.

La sustitución nucleofílica en el átomo de fósforo se lleva a cabo relativamente rápido, dependiendo de los grupos coordinados al átomo central. Cuando éstos grupos incluyen un átomo el cual es al mismo tiempo electronegativo y un buen grupo saliente (halógeno, p.e.) la sustitución es relativamente fácil.

Como podrá verse por lo tanto, la química de éstos compuestos es muy variada y por tanto, también los métodos analíticos para este tipo de plaguicidas son también muy variados.

Debido a la importancia del grupo funcional, la mayoría de las técnicas desarrolladas para éstos plaguicidas son aquellas precisamente capaces de caracterizar grupos funcionales y el presente capítulo tratará de visualizar la importancia de dicha caracterización.

Ahora bien, existen varios factores importantes de mencionar, que son los que en sí determinarán la técnica analítica a seguir, - en la cuantificación de éstos plaguicidas y conviene antes de entrar de lleno a lo que es el análisis de algunos compuestos representativos del grupo, el mencionar éstos factores.

Podemos clasificarlos en:

- a) Enzimáticos
- b) No enzimáticos

Los primeros están determinados por la capacidad de inhibir a la acetilcolinesterasa.

Los segundos, están determinados por:

- 1.- Hidrólisis
- 2.- Isomerización
- 3.- Transalquilación
- 4.- Oxidación
- 5.- Deshidrohalogenación
- 6.- Efecto de la luz.

### HIDROLISIS.

La gran mayoría de los organofosforados tóxicos, son ésteres de los ácidos fosfórico, fosforotioico y fosfónico, o de sus anhídridos, halogenuros o amidas. Son todos por lo tanto, potencialmente hidrolizables (reactividad va dada por anhídrido > haluro > alcoxido > amida). Esta reactividad depende de factores tales como el pH y



La hidrólisis del enlace P-N en los fosforamidatos, se lleva a cabo por un mecanismo diferente al del enlace P-X.

El enlace P-N es muy estable en álcali pero inestable en ácido. Por tanto, la catálisis es por H<sup>+</sup> y no por OH<sup>-</sup>. Bajo condiciones neutras la hidrólisis de P-N en forma cuantitativa, se observa sólo en las fosforamidas, que no están completamente substituídas y tienen entonces el grupo N-P-OH.

#### SITIO DE ATAQUE.

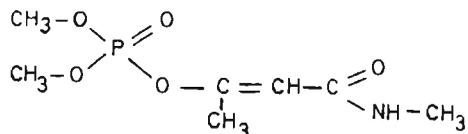
Una pregunta que inquieta en la hidrólisis de tioésteres del ácido fosfórico es: ¿ocurre la ruptura en el enlace P-O o en el O-R?.

La hidrólisis alcalina causa la ruptura en el enlace P-O. En condiciones neutras, es predominantemente en el O-R.

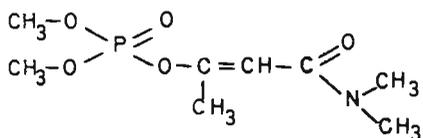
En suma, son varios los factores a considerar al llevar a cabo el análisis de un plaguicida organofosforado y por ésto, que las técnicas descritas a continuación, han tenido que ser desarrolladas, tomándolos en cuenta previamente.

#### ANÁLISIS DE FOSFATOS.

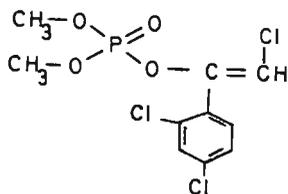
Existen tan sólo siete (7) plaguicidas pertenecientes a éste grupo, cuyas fórmulas y nombres comunes son los siguientes:



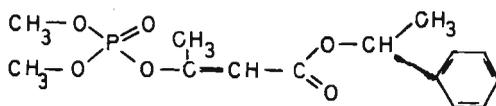
AZODRIN



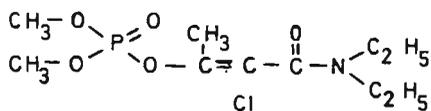
BIDRIN



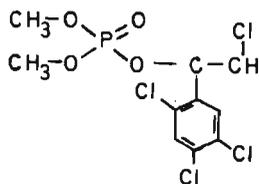
BIRLANE



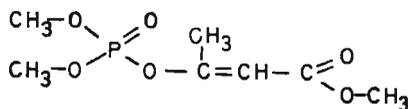
CIODRIN



DIMECRON



GARDONA



PHOSDRIN

Existen varios métodos para analizarlos, pero varios de ellos, tienen ventajas y desventajas y es el objetivo del presente capítulo, enumerar dichos métodos con sus ventajas y desventajas y dejar a criterio del analista, la selección del que crea más adecuado y más accesible dentro de las posibilidades del laboratorio.

La determinación en base al contenido total de fósforo, es un método conveniente para el control de formulaciones de estos plaguicidas. Sin embargo, el método seleccionado debe ser usado con cuidado, especialmente con formulaciones que han sido almacenadas. Este método no es específico.

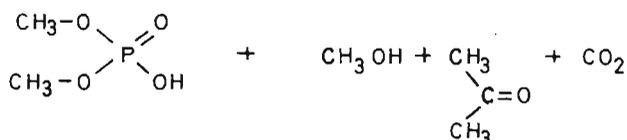
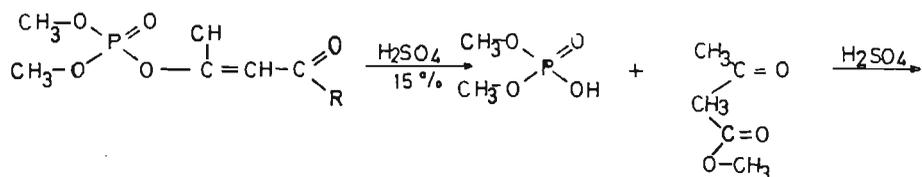
Dentro de las determinaciones de fósforo orgánico, las más comunes son:

- a) Determinación de la reacción con azul de molibdeno (650 nm)
- b) Determinación de la reacción con molibdovanadato (470 nm)
- c) Determinación colorimétrica de la reacción con el reactivo de Deniges (540 nm).

Ahora bien, cualquiera de los métodos seleccionados, incluye la oxidación del fósforo en el plaguicida con clorato de potasio y ácido nítrico concentrado a fosfato inorgánico. Puede ser útil llevar a cabo la oxidación en Bomba de Parr. Cualquier compuesto que contenga fósforo, falseará los resultados.

Otro método de valoración de estos productos, se basa en la hidrólisis en medio ácido con la producción de una molécula de acetona, la cual, es tratada con clorhidrato de hidroxilamina para formar un equivalente de ácido clorhídrico, el cual, es valorado con hidróxido de sodio.

El esquema general de reacción es el siguiente:



Es necesario, en el caso de seleccionar éste método, tomar en cuenta lo siguiente: la presencia de ácidos, bases y sales, cuyas soluciones buffer acuosas en el rango pH de 3.0 a 3.6 y presencia de hidrocarburos en forma excesiva, requiere de recibir la acetona cuantitativamente en hidroxilamina neutra.

No es aplicable a aquellos productos que contengan compuestos que por hidrólisis lleven a la producción de acetona, o de cetonas en general.

Así mismo, la principal desventaja en la aplicabilidad de ésta técnica, es la alta toxicidad de éstos plaguicidas en fase de vapor, por lo que, se prefiere evitar en lo posible los procesos de evaporación de éstos productos.

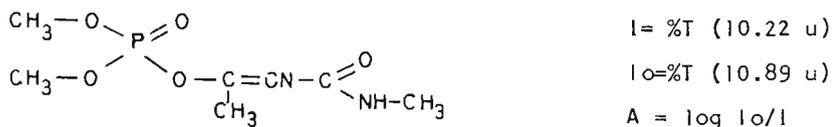
Debido a los problemas que se presentan en las técnicas antes mencionadas, existen técnicas espectrofotométricas que son más fáciles de llevar a cabo y que en casi todos los casos, sirven para la -

determinación del principio activo, tanto en material técnico, como en producto formulado sólido o líquido, teniendo además la ventaja de ser específicas.

Se presentan a continuación las condiciones de trabajo para cada uno de los plaguicidas correspondientes a éste grupo, así como, algunos espectrogramas tipo.

### AZODRIN.

Concentración: 2% teórico.  
 Solvente: Cloroformo.  
 Celda: KCl 0.2 mm (cristales 2.8 mm espesor)  
 Longitud de onda: 10.89 u, correspondiente al enlace.  
 O=P-O-C= (DMP)



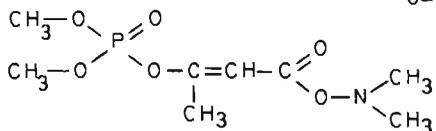
Las formulaciones de azodrin muy remotamente presentan pequeña contaminación por dimetil metil fosfonato, el cual es un poco más frecuente en el material técnico, pero de estar presente lo es usualmente en cantidades muy pequeñas. Por lo tanto, si se cree conveniente, puede hacerse una corrección de DMP.

Concentración: 2% teórico  
 Solvente: Cloroformo  
 Celda: KCl 0.2 mm (cristales 2.8 mm espesor)  
 Longitud de onda: 10.89 u, correspondiente al DMMP)



### BIDRIN.

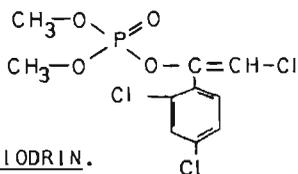
Concentración: 2% teórico  
Solvente: Tetracloruro de carbono  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 10.75 u, correspondiente al enlace  
O=P-O-C=



$I_0 = \%T (10.2 \text{ u})$   
 $I = \%T (10.75 \text{ u})$   
 $A = \log I_0/I$

### BIRLANE

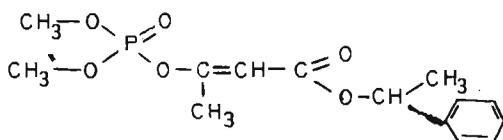
Concentración: 2% teórico  
Solvente: Bisulfuro de Carbono  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 12.4 u, correspondiente a la vibración  
del enlace O=P-O-C=



$I_0 = \%T (13.1 \text{ u})$   
 $I = \%T (12.4 \text{ u})$   
 $A = \log I_0/I$

### CIODRIN.

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Bisulfuro de Carbono  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 11.0 u, correspondiente al enlace  
O=P-O-C=

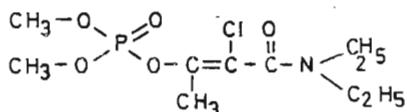


$I_0 = \%T (11.6 \text{ u})$   
 $I = \%T (11.0 \text{ u})$   
 $A = \log I_0/I$

### DIMECRON.

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 10.8 u (correspondiente al enlace

O=P-O-C=



$I_0 = \%T (11.2 \text{ u})$

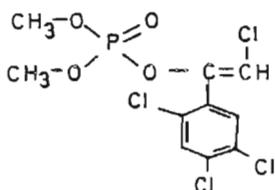
$I = \%T (10.8 \text{ u})$

$A = \log I_0/I$

### GARDONA.

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 10.8 u correspondiente al enlace

O=P-O-C=



$I_0 = \%T (11.2 \text{ u})$

$I = \%T (10.8 \text{ u})$

$A = \log I_0/I$

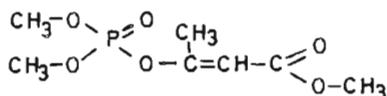
### PHOSDRIN.

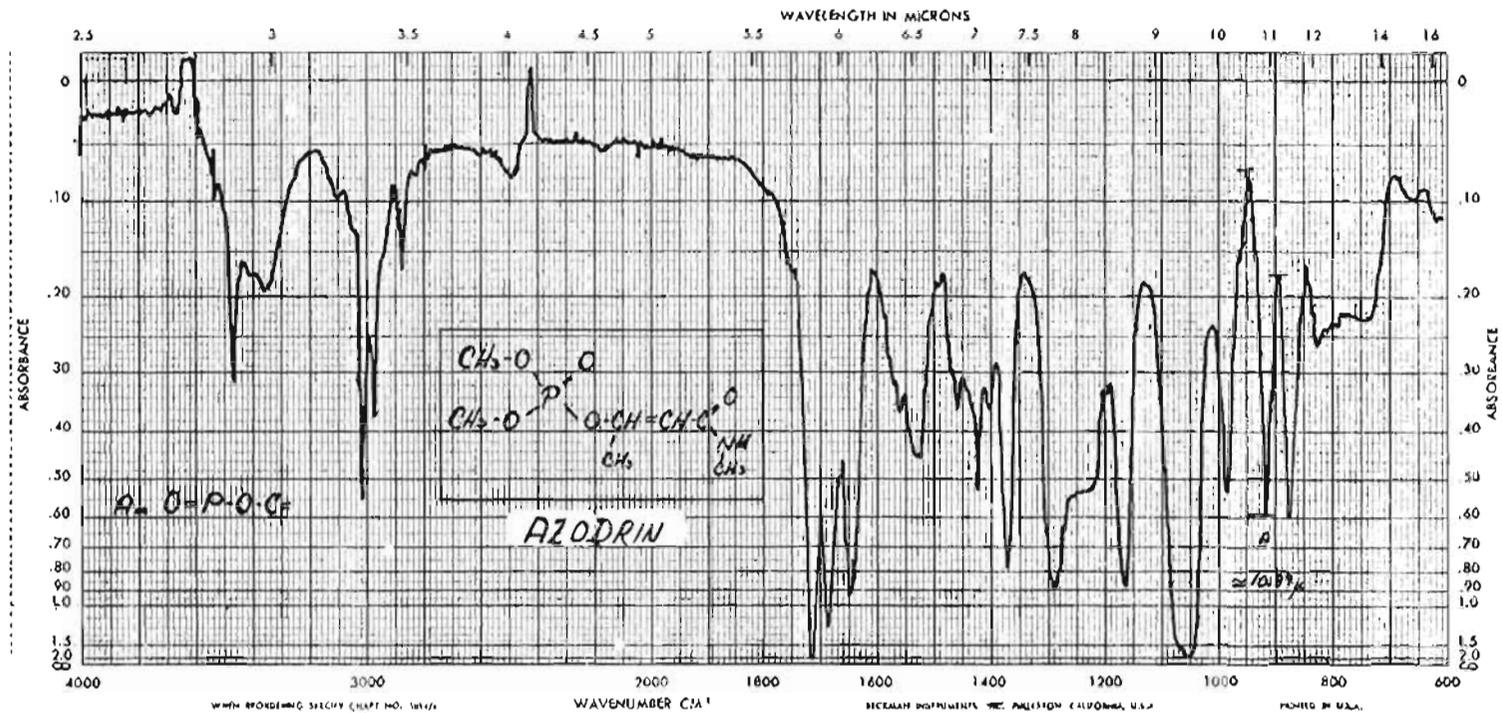
Concentración: 2% teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 8.78 u, correspondiente al enlace P=O

$I_0 = \%T (8.59 \text{ u})$

$I = \%T (8.78 \text{ u})$

$A = \log I_0/I$









Dentro de los diluyentes minerales más comunmente empleados para la formulación de éstos plaguicidas, uno de los puntos más importantes a vigilar, como se verá adelante, lo es el de los puntos ácidos, los cuales catalizan la descomposición de éste grupo de plaguicidas, es por ésto, que casi todos (excepto Azodrin 40% polvo), se formulan en líquido, lo cual minimiza el riesgo de descomposición.

Ahora bien, existen otros métodos para valorar algunos de éstos plaguicidas, métodos tratados en capítulos anteriores como son p.e., deshidrohalogenación (Gardona, Birlane) o bien deaminación (Dimecron, Azodrin).

#### ANALISIS DE FOSFOROTIONATOS.

Existe un gran número de plaguicidas pertenecientes a ésta categoría y se encuentran en la tabla siguiente:

Abate
Akton
Aspon
Baytex
Baythion
Co-Ral
Cyanox
Cythioato
Dasanit
Diazinón
Dicapthon
Diclorofenthion
Dursban
Fenitrotion
Iodofenphos



Por lo tanto, es factible encontrar que éstos productos se descomponen primeramente bajo condiciones básicas (caso clásico en formulaciones en polvo) y posteriormente pueden sufrir hidrólisis ácida.

Normalmente encontraremos que el pH de casi todas las formulaciones de plaguicidas, refiriéndonos a los componentes de la formulación (sin inclusión del principio activo), son ligeramente alcalinos, de ahí que sea posible que se lleve a cabo el primer paso de hidrólisis y por tanto, el método o métodos analíticos seleccionados, deben ser capaces de detectar en lo posible, el producto -- primario de descomposición (II).

Los métodos basados en el fósforo total no son específicos, - pero pueden ser aplicados a productos técnicos; sin embargo, existen técnicas más específicas para éstas formulaciones, basadas en el grupo funcional P=S o bien algunos de los sustituyentes.

Enunciaremos primero los referentes al grupo P=S y posteriormente tabularemos los métodos alternativos.

Es posible llevar a cabo una prueba cualitativa del producto de descomposición, mediante la reacción con nitrato cérico (IV) en ácido nítrico 2M, o bien por espectrofotometría infrarroja a aprox.  $3300\text{ cm}^{-1}$  ( O-H ) o en soluciones diluidas de solventes no polares ( O-H a aprox.  $3620\text{ cm}^{-1}$  ).

Ahora bien, la espectrofotometría infrarroja, como acabamos de mencionar, puede darnos en una sola preparación, datos sobre descomposición, así como, de material activo residual.

El enlace P=S, exhibe un máximo de absorción a aprox.  $14.7\ \mu$ , siendo solventes, tales como, acetónitrilo o ciclohexano, ideales - para éste tipo de compuestos, puesto que nos permiten observar seña

les clásicas de descomposición, cosa que no sucede por ejemplo con cloroformo.

A continuación, se presentan varios ejemplos de ésta técnica.:

LANNATE  
MALATHION  
SEVIN  
VOLATON

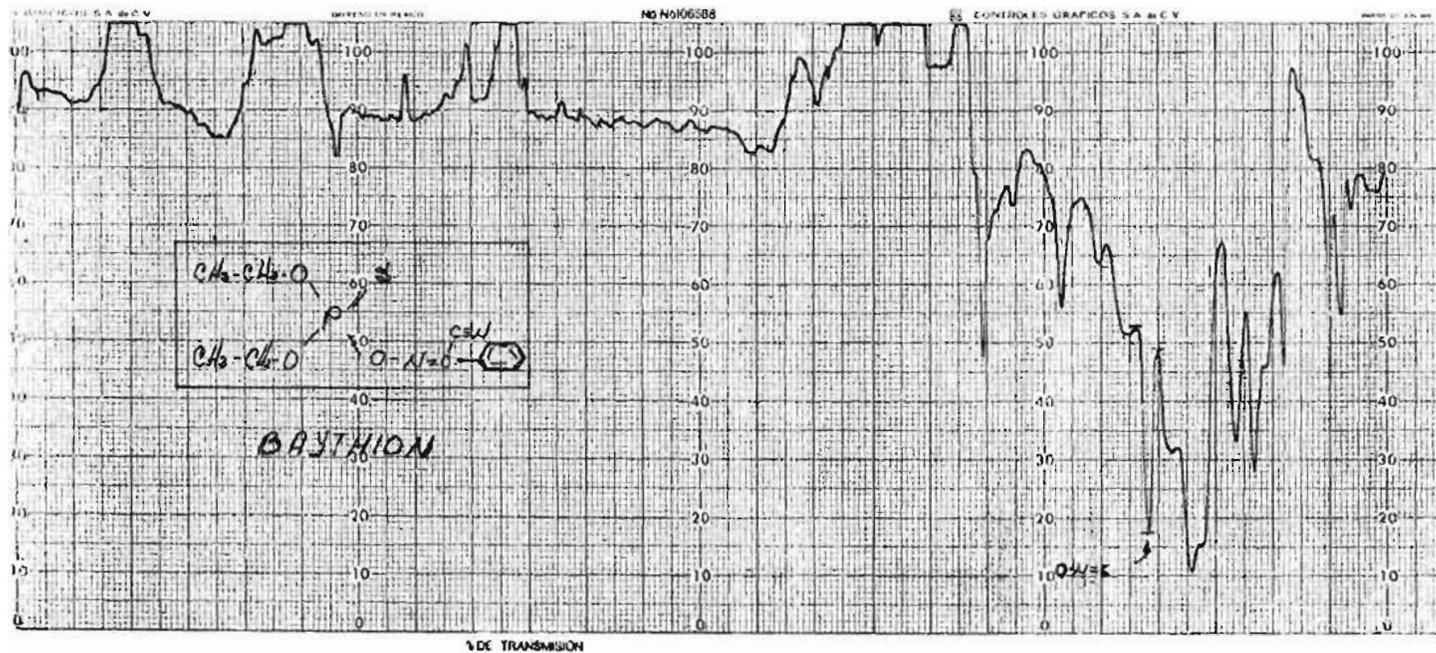
(Ver espectrogramas Apéndice B)

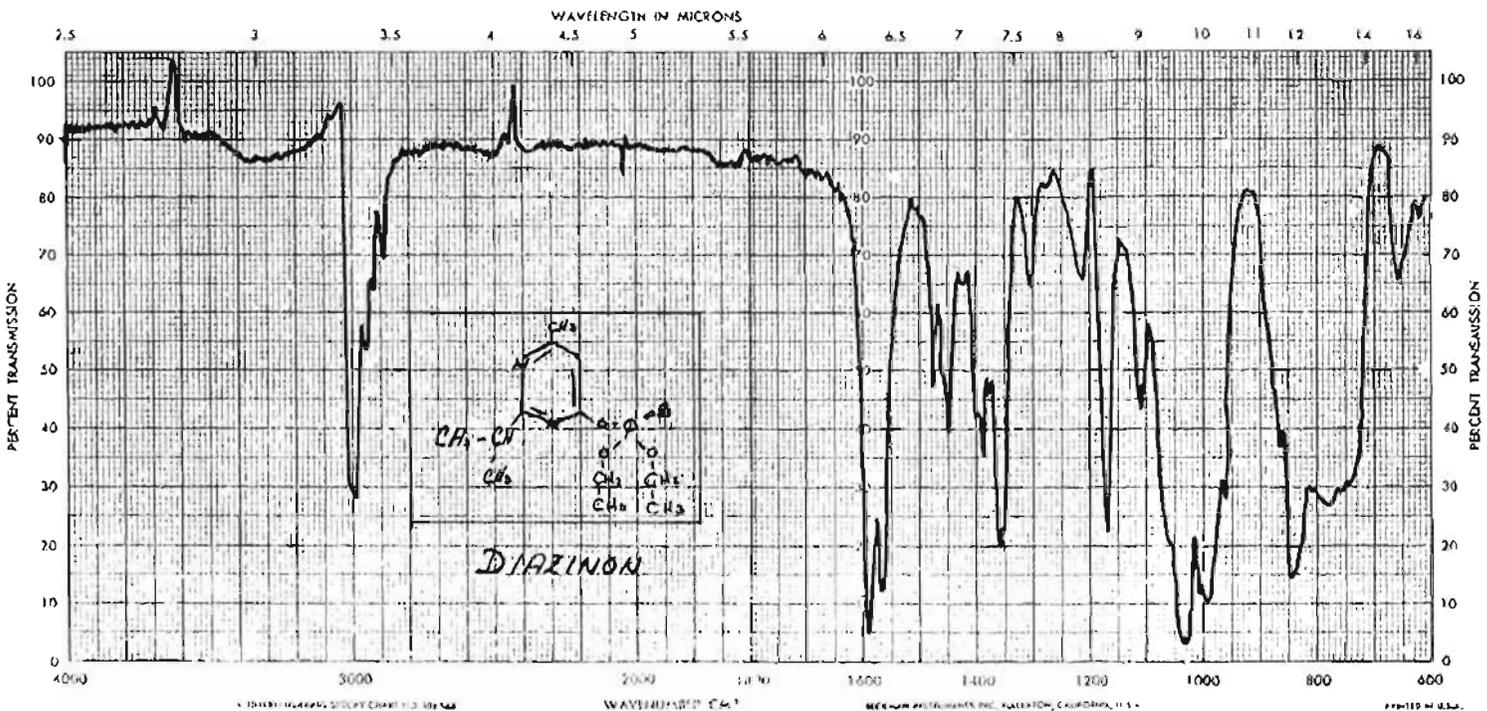
En resumen, es necesario llevar a cabo el análisis de cualquiera de los plaguicidas enumerados en la tabla, hacer la determinación cualitativa de material en descomposición, para poder dictaminar si las bajas en concentración de productos formulados, se deben a descomposición del material o bien a deficiencias en el proceso de formulación.

#### Métodos alternativos.

PRODUCTO	METODO (S) ALTERNATIVO (S)
Akton	Cloro total Stepanow
Baythion	Espectrofotometría I.R. =4.47 u (-C=N), Nitrógeno total Kjeldahl.
Cythioato	Deaminación (hidrólisis alcalina)
Diazinón	Deaminación (Hidrólisis en medio anhidro)



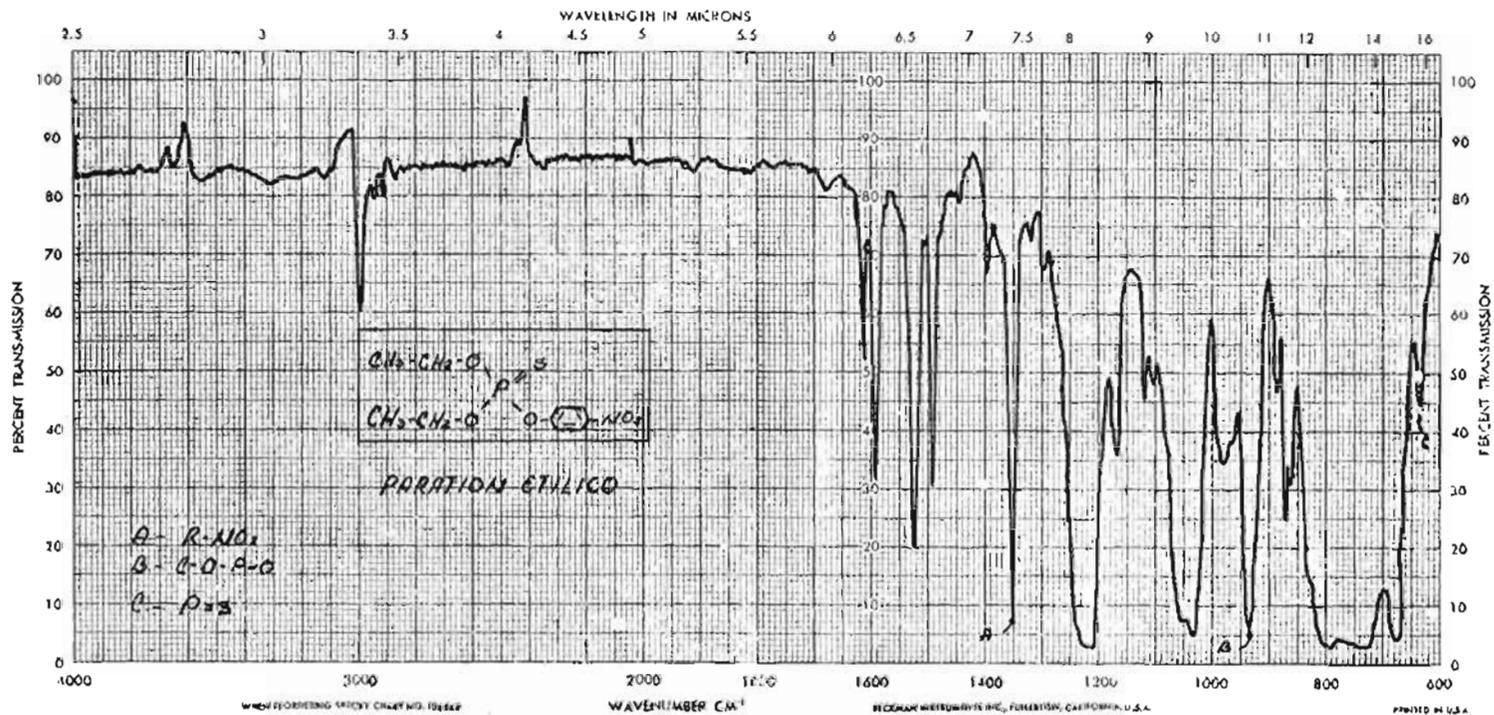


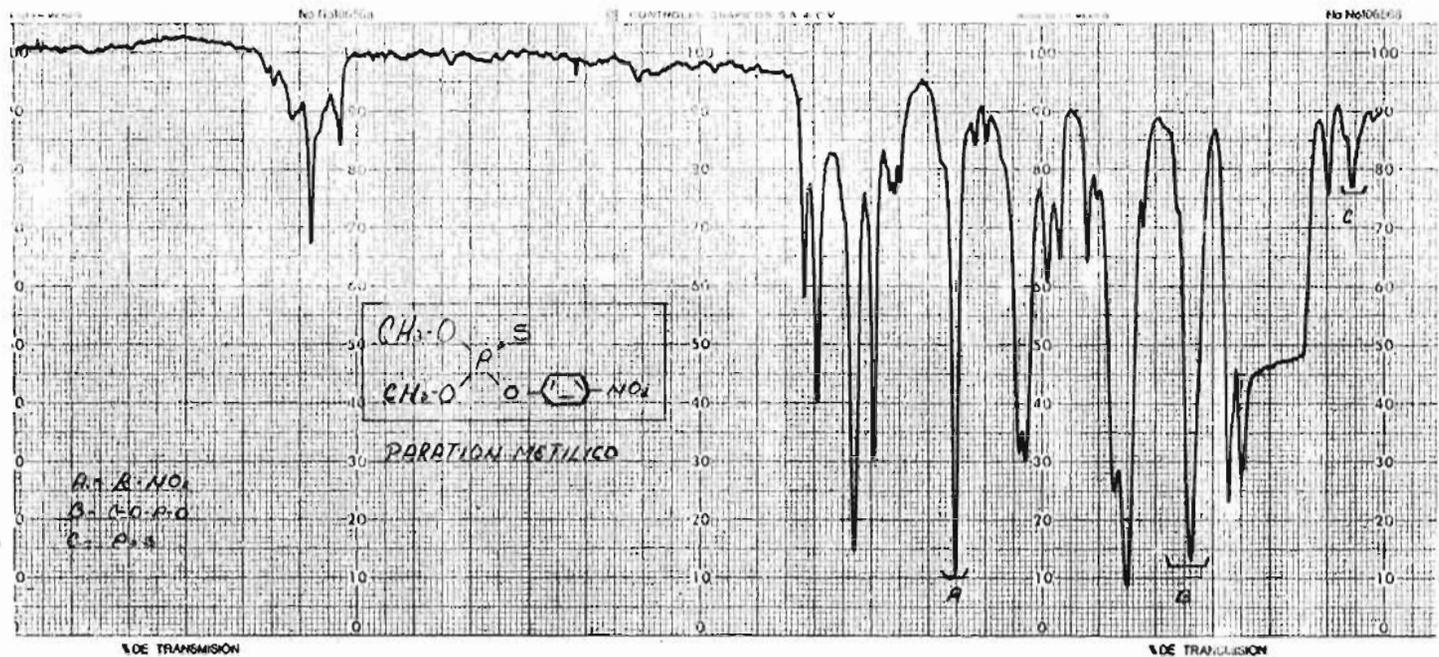


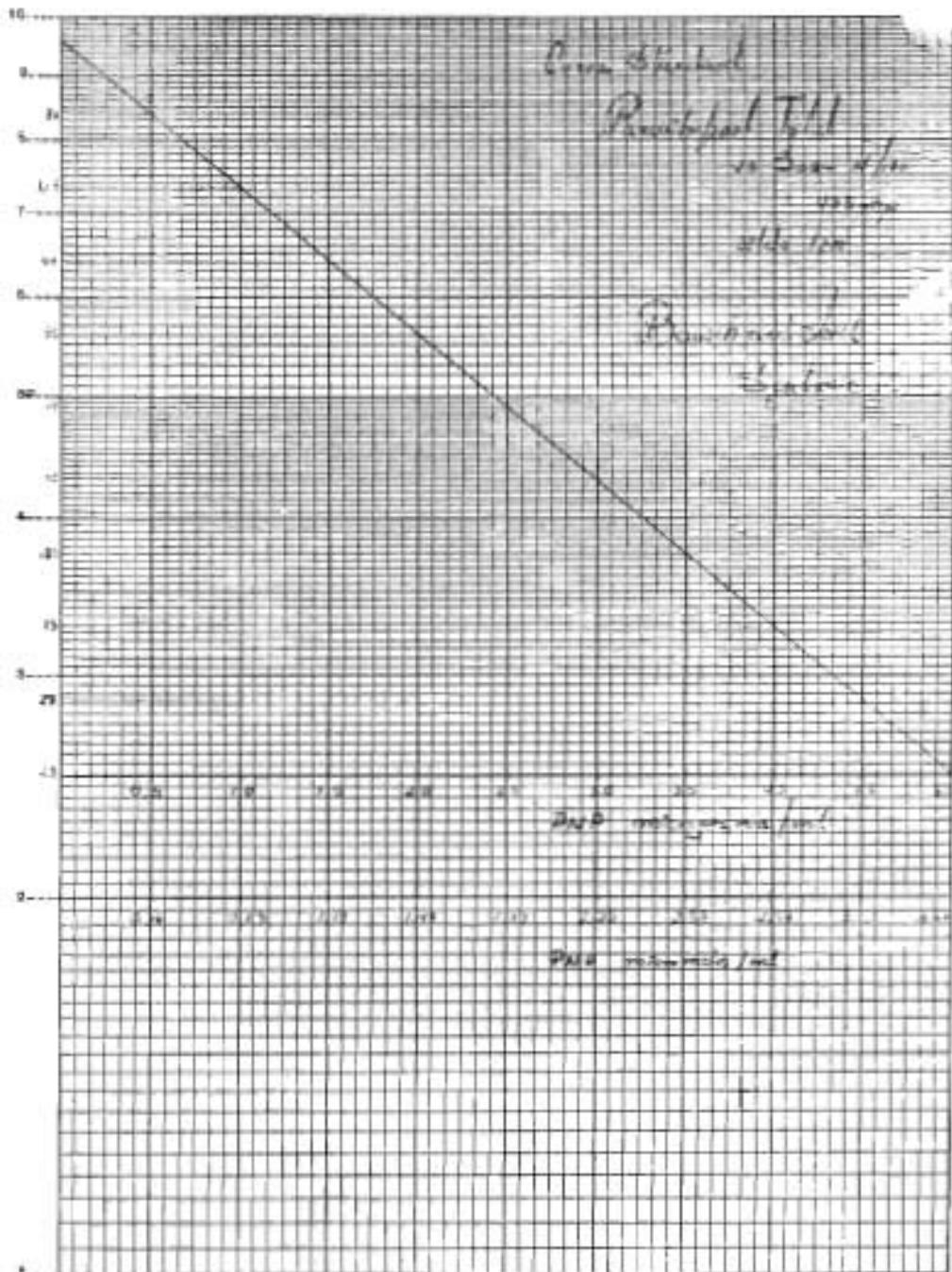
PERKINELMER INSTRUMENTS COMPANY, INC., PITTSBURGH, PA.

PERKINELMER INSTRUMENTS COMPANY, INC., WATSONVILLE, CALIFORNIA, U.S.A.

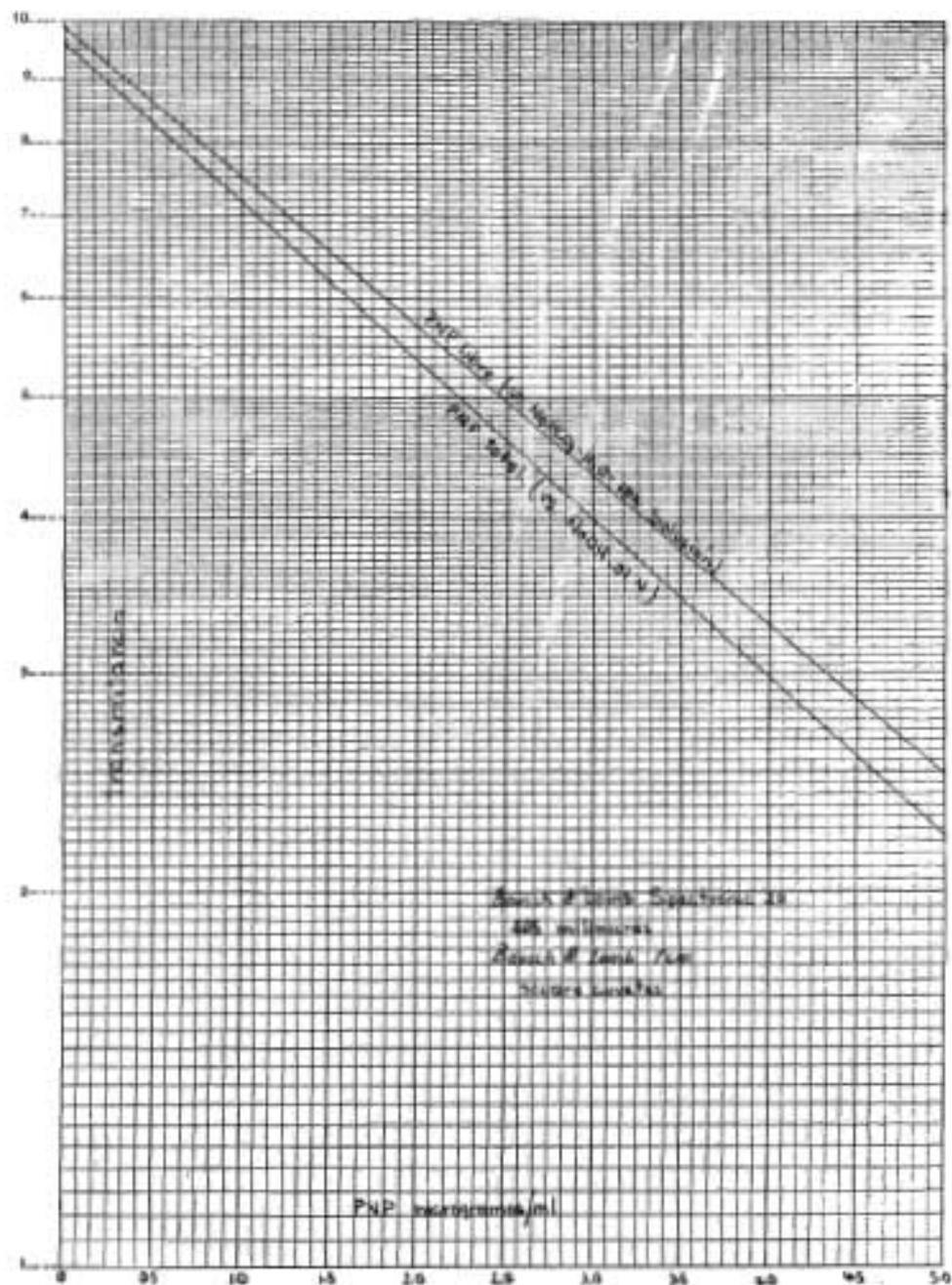
PERKINELMER U.S.A.







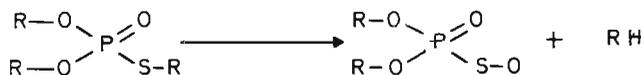
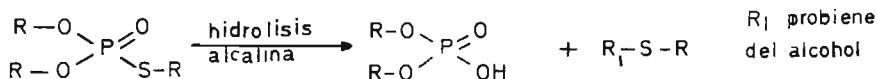




PRODUCTO	METODO (S) ALTERNATIVO (S)
Dicaphon	Colorimetría, complejo del paranitrofenato de sodio (415 nm), reducción y titulación con $\text{NaNO}_2$ .
Dursban	Cloro total Stepanow
Fenitrothion	Colorimetría del complejo del paranitrofenato de sodio (415 nm), reducción y titulación con $\text{NaNO}_2$ .
Iodofenphos	Halógenos totales Stepanow
Paratióñ	Colorimetría, complejo del paranitrofenato de sodio (415 nm), reducción y titulación con $\text{NaNO}_2$ .
Ronnel	Cloro total Stepanow
Zinophos	Nitrógeno total Kjeldahl

#### ANALISIS DE FOSFOROTIOLATOS.

El método general más específico para éste tipo de productos, es el de espectrofotometría en el rango infrarrojo, a una longitud de onda de  $840 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo funcional  $\text{O=P-S}$ , aunque es factible llevar a cabo las siguientes reacciones:



Las reacciones anteriores nos sirven para poder restablecer va rios posibles métodos de análisis.

Se pueden estos fosfortiolatos hidrolizar en álcali anhidro y el mercaptano formado precipitarse con solución de acetato de plomo. Este mercapturo de plomo ahora formado, es extraído con cloroformo, acidificado y el mercaptano liberado valorarlo con yodo.

Se puede reducir el fosfortiolato con cloruro de titanio, o -  
bién sulfato de titanio, hasta el sulfoxido correspondiente y por va loración del exceso de reductor con cloruro férrico, determinar la -  
cantidad de material activo presente.

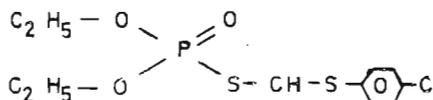
En todos los casos, dado que el producto de hidrólisis alcali-  
na, reacción de descomposición más factible de encontrar, es un áci-  
do, su valoración directa con álcali puede darnos una medida grosera  
de la descomposición, pero no permite conclusiones cuantitativas.

Es por ésto, que nuevamente el método analítico recomendado lo  
es el de espectrofotometría infrarroja y se darán a continuación las  
condiciones para cada uno de los plaguicidas mencionados en la tabla  
siguiente, que son los pertenecientes a ésta categoría.

Danifos
Folimat
Inezin
Metasystox
Tartan.

### DANIFOS

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (Cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de Onda: 11.9 u, correspondiente al enlace O=P-S



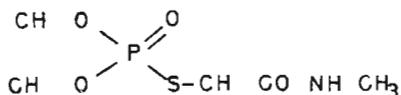
$$I_0 = \%T (12.5 \text{ u})$$

$$I = \%T (11.9 \text{ u})$$

$$A = \log I_0/I$$

### FOLIMAT

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 11.9 u, correspondiente al enlace O=P-S



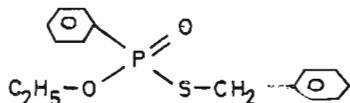
$$I_0 = \%T (11.37 \text{ u})$$

$$I = \%T (11.90 \text{ u})$$

$$A = \log I_0/I$$

### INEZIN

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 11.9 u, correspondiente al enlace O=P-S



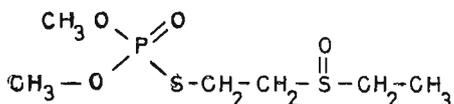
$$I_0 = \%T (12.5 \text{ u})$$

$$I = \%T (11.9 \text{ u})$$

$$A = \log I_0/I$$

### METASYSTOX.

Concentración: 2% teórico  
Solvente: Bisulfuro de carbono  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 11.7 u, correspondiente al enlace O=P-S



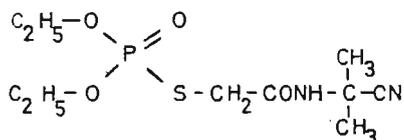
$$I_0 = \%T (12.5 \text{ u})$$

$$I = \%T (11.7 \text{ u})$$

$$A = \log I_0/I$$

### TARTAN.

Concentración: 2% Teórico  
Solvente: Cloroformo  
Celda: 0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)  
Longitud de onda: 11.9 u, correspondiente al enlace O=P-S



$$I_0 = \%T (12.5 \text{ u})$$

$$I = \%T (11.9 \text{ u})$$

$$A = \log I_0/I$$

### Métodos alternativos.

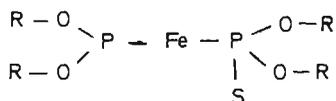
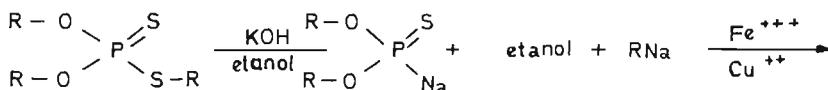
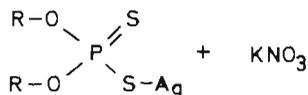
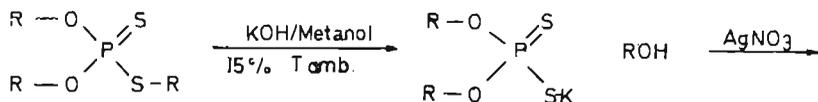
PRODUCTO	METODO (S) ALTERNATIVO (S)
Danifos	Cloro total Stepanow
Folimat	Deaminación (hidrólisis alcalina)
Tartán	Nitrógeno total Kjeldahl.





## ANÁLISIS DE FOSFORODITIOATOS.

Este grupo de plaguicidas presentará las reacciones mencionadas para los fosfortiotatos en cuanto al enlace P-S y a fosfortionatos en cuanto al enlace P=S; sin embargo, es característico de éstos plaguicidas, dos métodos analíticos diferentes caracterizados por el enlace S=P-S y son:



Por lo anterior, existen otros dos métodos analíticos aparte de los ya mencionados para fosfortionatos, que son usados como arma - - cuantitativa para formulaciones de éste tipo y que se describen a - - continuación.

### Determinación argentométrica.

Los ditioposfosatos pueden ser valorados cuantitativamente con - solución valorada de  $\text{AgNO}_3$ , después de haber sido hidrolizados con - álcali alcohólico a temperatura ambiente durante 15 minutos.

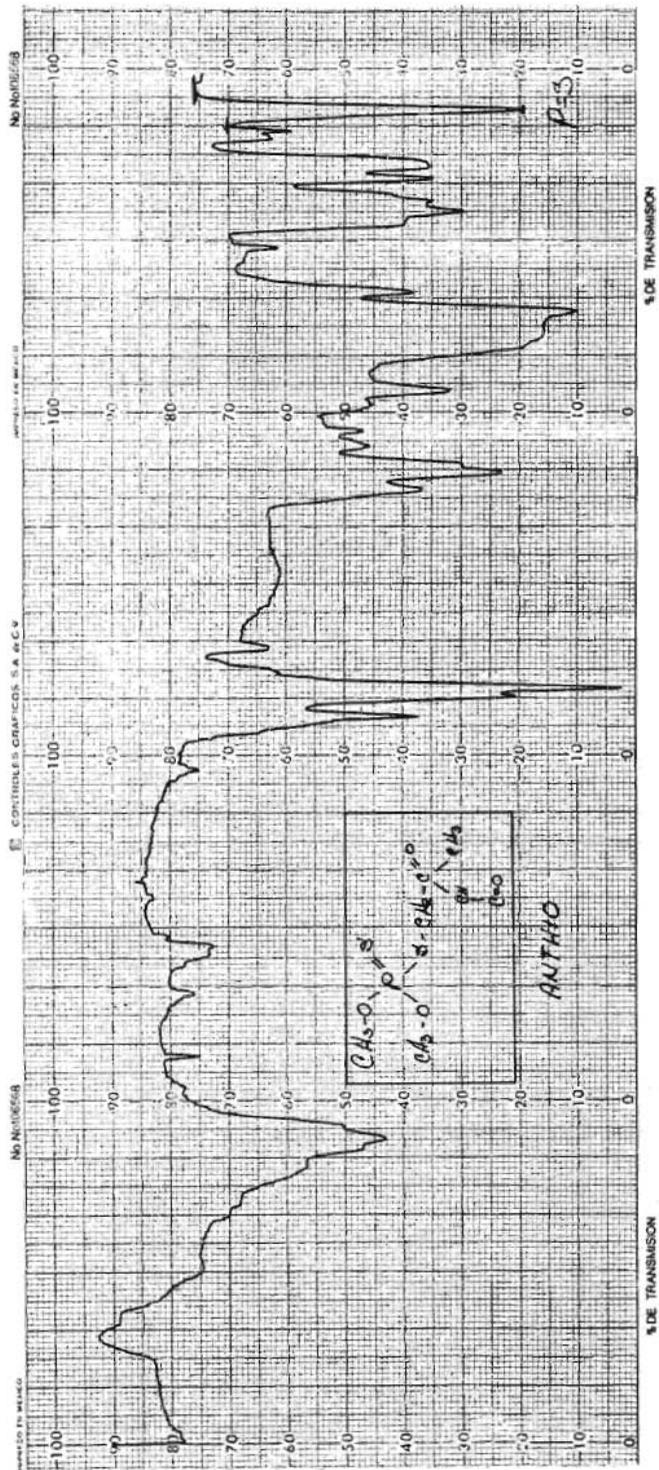
### Determinación colorimétrica.

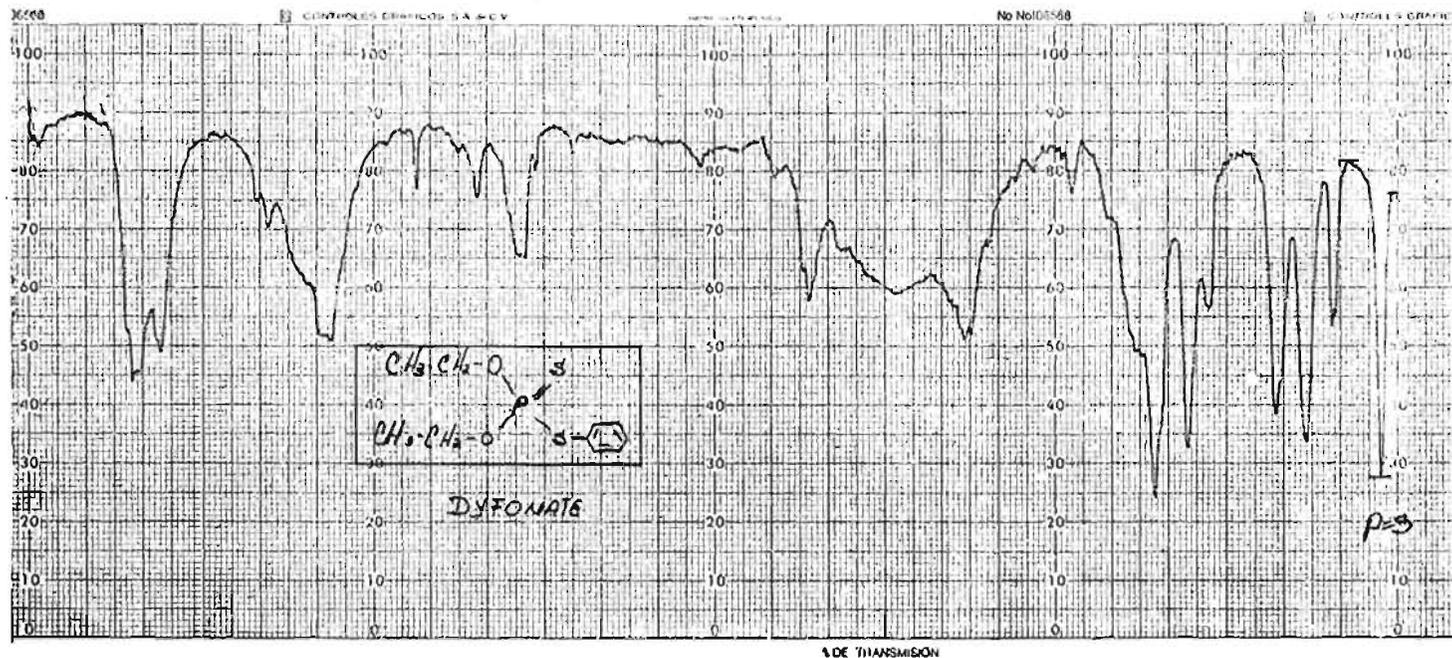
Los ditiofosfatos por acción de álcali en etanol, se descomponen en la sal sódica o potásica (dependiendo del álcali) del ácido ditiofosfórico, la cual es convertida en complejo cúprico, soluble en ciclohexano o tetracloruro de carbono, formando un color amarillo intenso. La intensidad del color es proporcional a la concentración del ácido ditiofosfórico y se mide colorimétricamente obteniéndose un máximo de absorción a 420 nm.

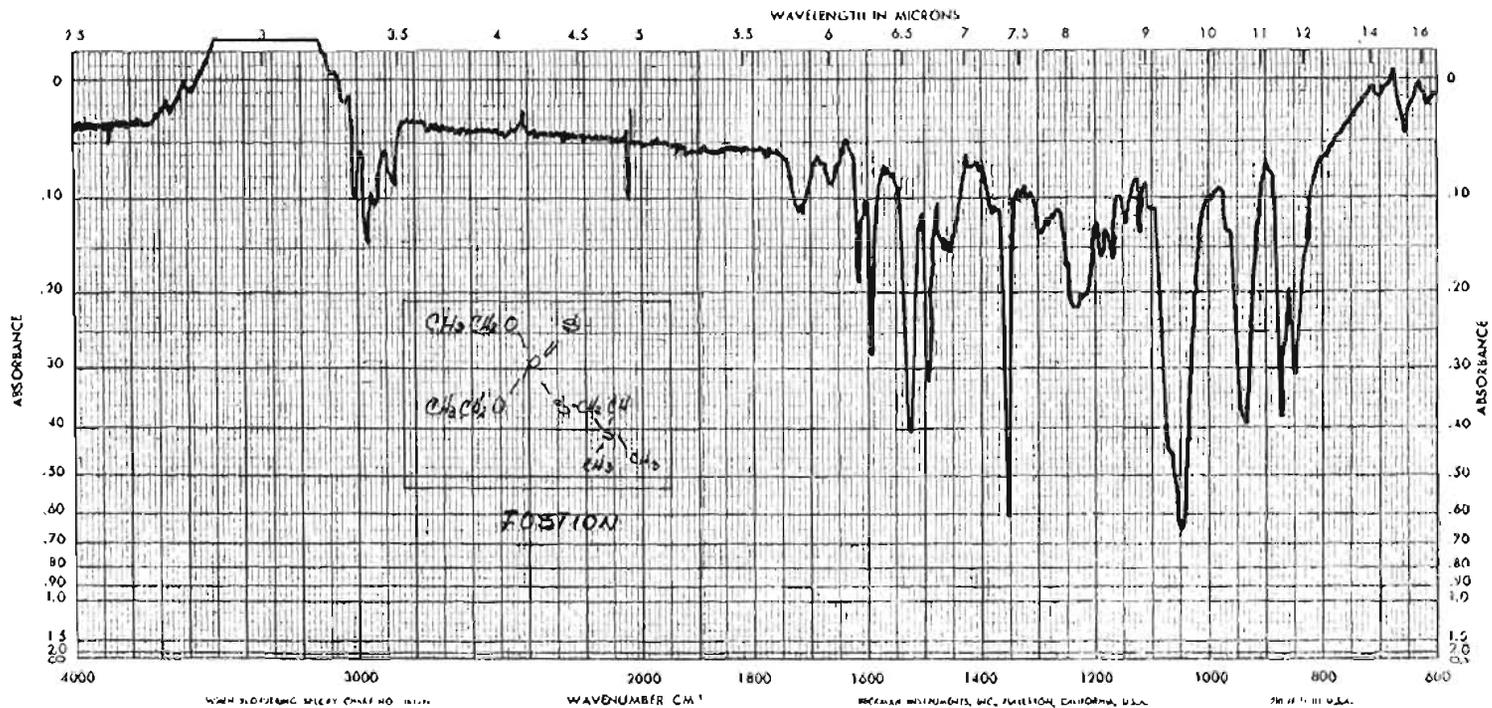
Empleando este método, el reactivo férrico se añade para oxidar las sustancias que reducirán los iones cúpricos a iones cuprosos. - Con el ácido ditiofosfórico, los iones cuprosos forman un complejo incoloro que, al parecer, es más estable que el complejo cúprico amarillo.

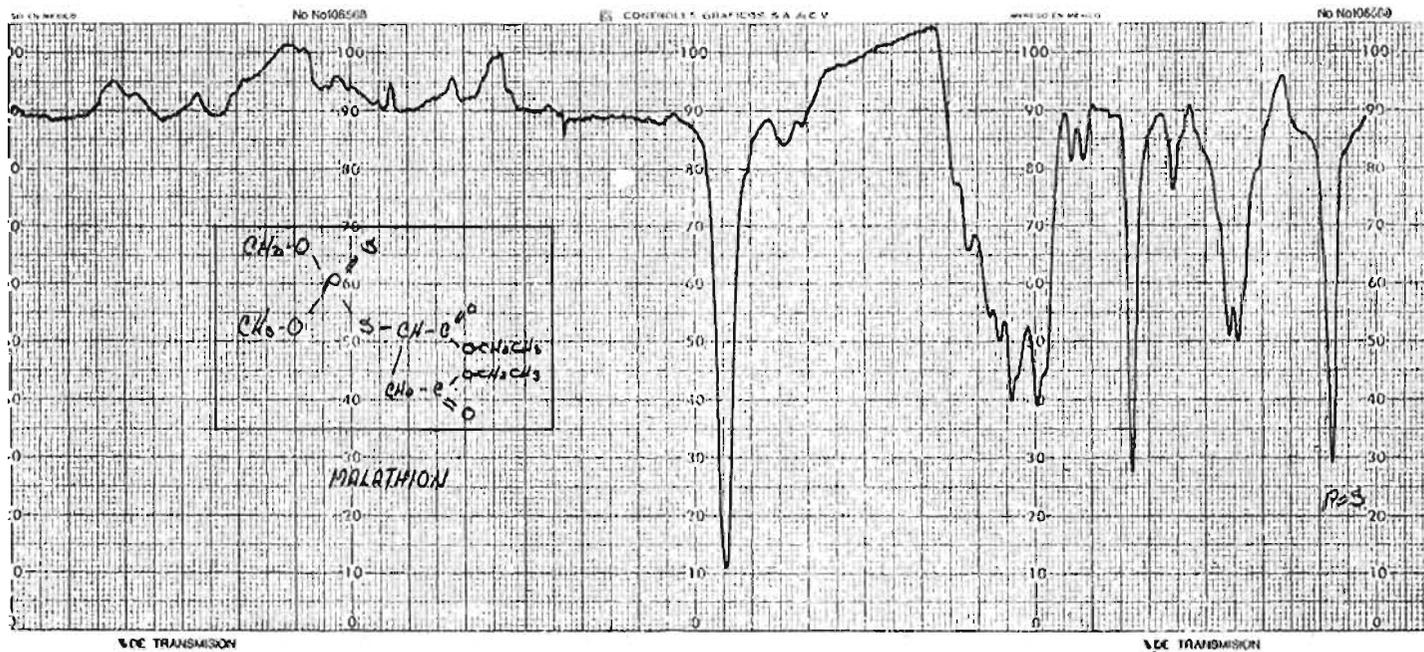
A continuación, se presentan algunos espectros característicos de éstos plaguicidas y así mismo, se tabulan los plaguicidas pertenecientes a este grupo.

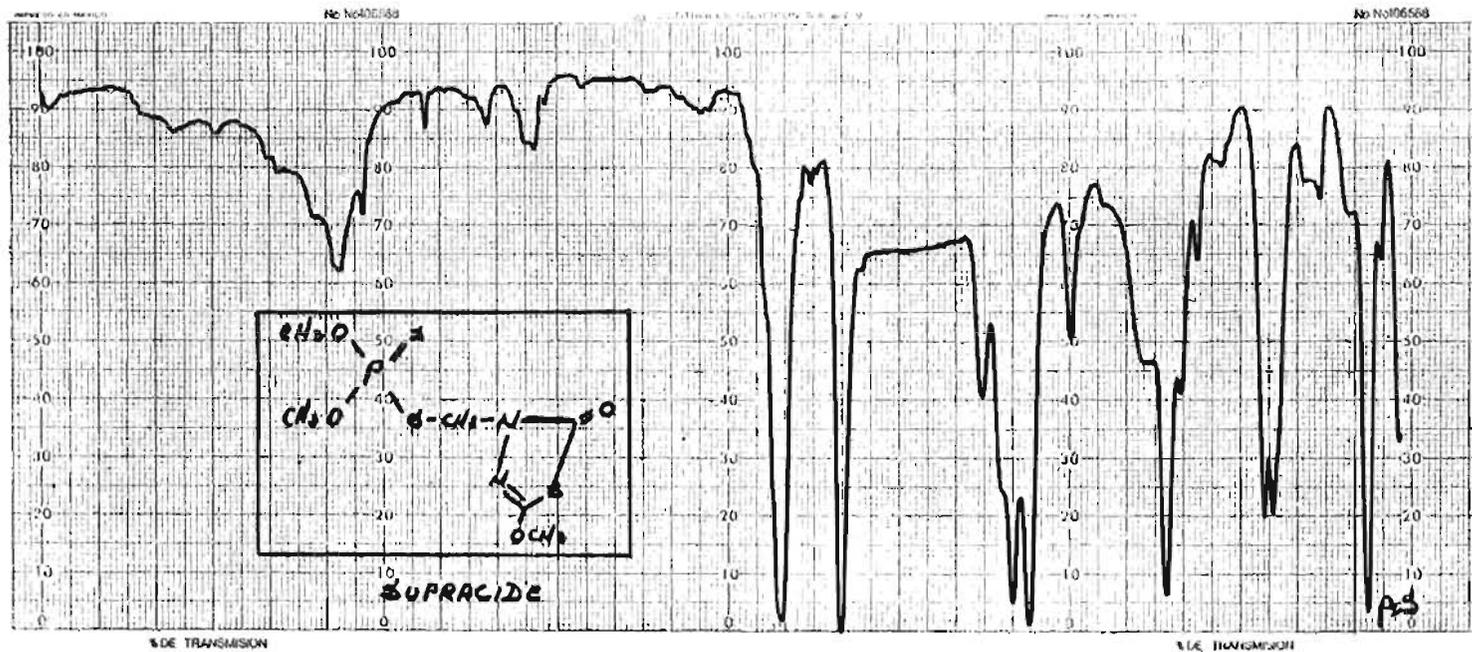
Amiphos
Anthio
Betasan
Delnav
Dimetoato
Dysiston
Dyfonate
Ekaton
Ethion
Fosthion
Imidan

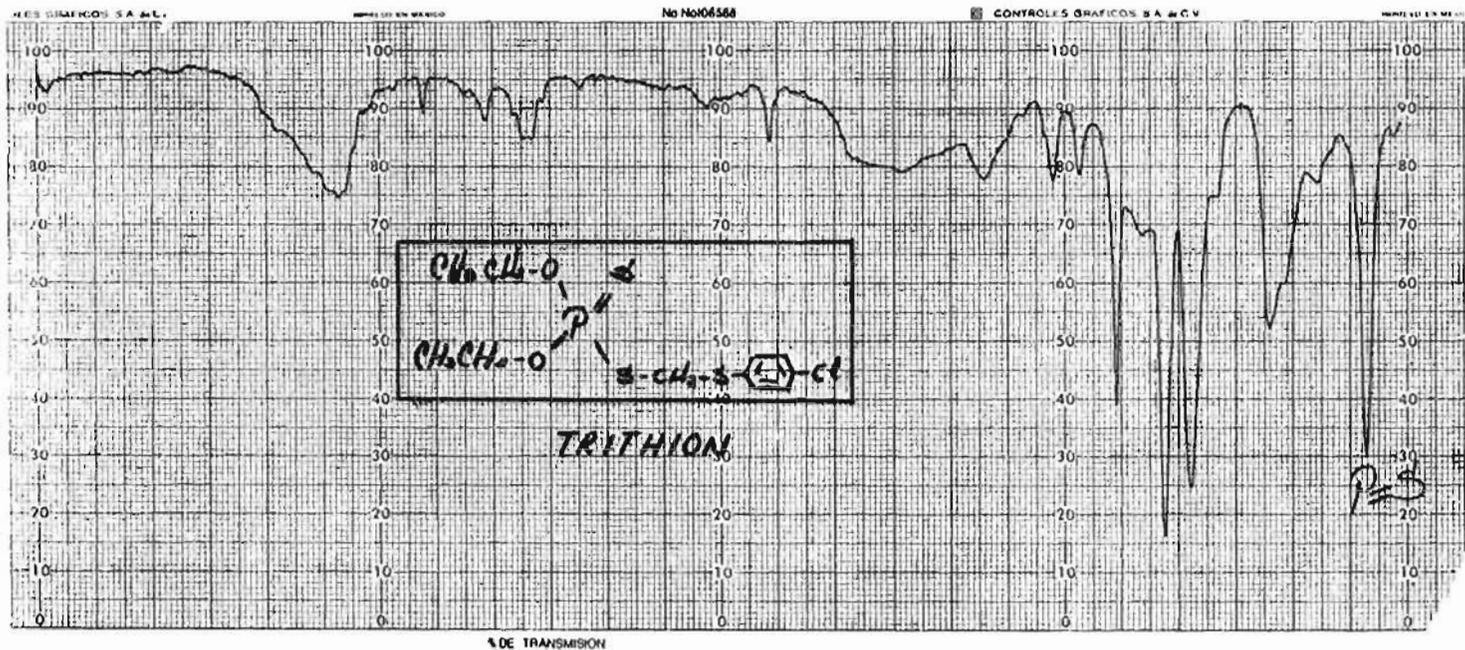




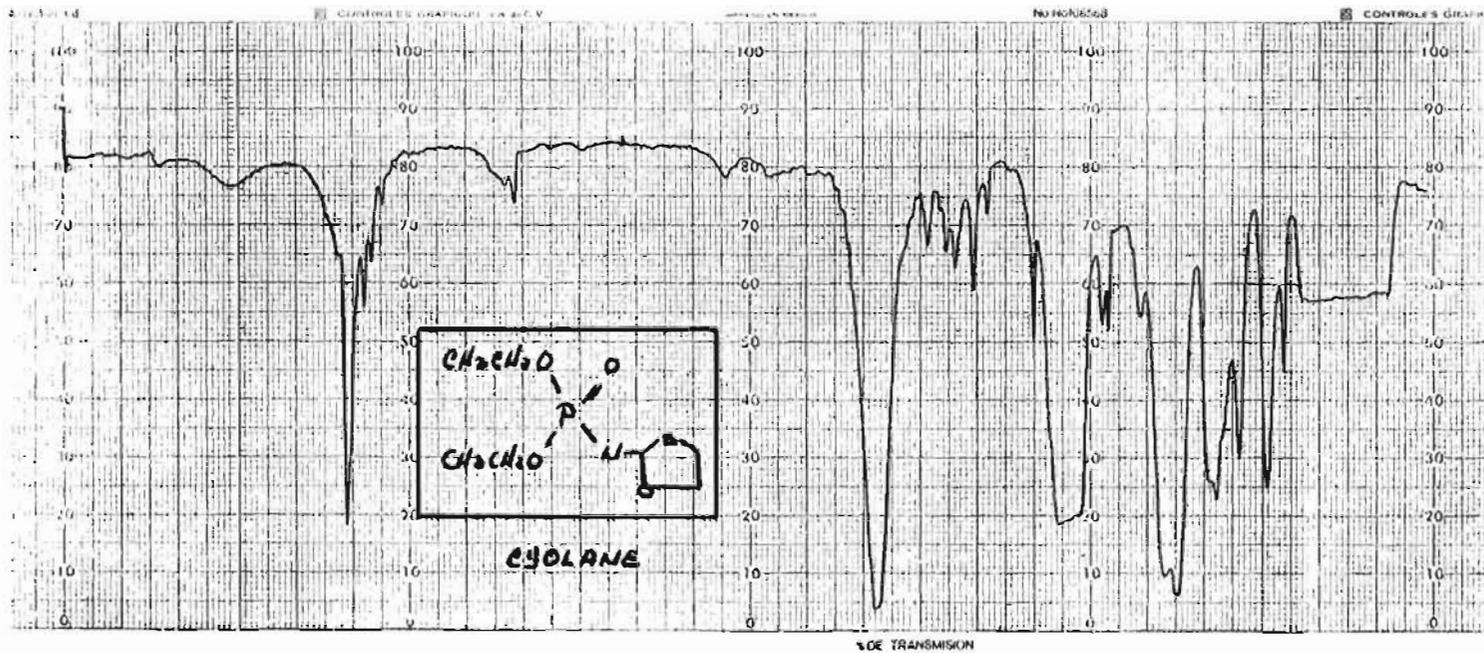












## ANALISIS DE FOSFONOTIONATOS.

Los plaguicidas de ésta categoría, pueden ser tan sólo analizados o por el contenido en fósforo total (no específico), o bien preferentemente por espectrofotometría infrarroja, en base a la absorción del enlace P=S, con un máximo a 14.7 u en solución de acetoni--trilo.

Pertenecen a éste grupo:

Agritox
EPN
S-Sevan
Sorecide.

## C A P I T U L O   S E X T O

### E S T A B I L I D A D

Durante los capítulos anteriores, se revisaron técnicas analíticas y se propusieron otras varias para las diversas categorías de plaguicidas existentes en el mercado actual, tratando sobre todo de que las técnicas propuestas no sean preferentemente de alto grado -- tecnológico, pero substituyendo este parámetro por un alto grado de conocimientos químicos.

Sin embargo, se ha visto que en muchos de los casos, es casi - imposible completar un análisis de control por métodos no instrumentales, sobre todo en el punto concerniente a la estabilidad de los productos técnicos o formulados y en la gran mayoría de los casos, - se hace necesario el uso de una técnica de tecnología instrumental - avanzada.

Durante el presente capítulo, se mencionarán tan sólo, algunos de los factores que afectan la estabilidad química de las formulaciones de plaguicidas, así como, también se comentarán la influencia de éstos en los resultados de un análisis.

En el presente capítulo se mostrarán así mismo, algunos ejemplos comúnmente encontrados durante el análisis de formulaciones, haciendo la comparación entre los materiales estables y aquellos en -- que dicha estabilidad se haya visto afectada.

El desarrollo de éste capítulo se verá acompañado de datos espectrofotométricos y cromatográficos de ejemplos en los cuales la estabilidad de una formulación se haya visto afectada de alguna forma.

Desde el punto de vista de formulaciones de plaguicidas, podemos hacer una clasificación de éstas:

	Polvos secos
Sólidas	Polvos mojables
	Granulados
Líquidas	Líquidos solubles
	Líquidos emulsificables

Por ende, los factores que pueden afectar la estabilidad de una formulación dependerán de la naturaleza fisicoquímica de la formulación misma.

Comenzaremos con las formulaciones en polvo.

Las investigaciones realizadas con formulaciones de éste tipo, indican que no todos los diluyentes minerales, son igualmente adecuados para formulaciones en polvo de plaguicidas. Es importante - por lo tanto, que antes de comenzar el proceso de mezclas en escala comercial, las personas que se dediquen a la formulación, se aseguren que el diluyente (arcilla) que se va a usar para éste propósito sea la adecuada.

Para poder determinar cuando un diluyente mineral es adecuado, debemos conocer o estudiar las características propias del diluyente.

Antes de mencionar la tecnología para el análisis de éstos diluyentes, es necesario hacer la aclaración que en la actualidad a éstos materiales se les denomina "inertes", pero como objetivo de éste capítulo, se pretenderá demostrar que la palabra "inerte" no es adecuada ya que no lo son del todo y por lo tanto, se les llamará diluyentes minerales o arcillas.

Las pruebas que normalmente se deben efectuar a un diluyente mineral son:

- Absorción
- Densidad de bulbo
- Tamaño de partícula
- Determinación del pKa (puntos ácidos)
- Determinación del pH
- Pérdida al secado
- Fluidez
- Mineralogía

NOTA: - Toda la metodología analítica para cada una de las pruebas anteriores será descrita al finalizar el capítulo.

La influencia del pH (índice de acidez iónica), sobre la hidrólisis de plaguicidas organofosforados y carbamatos principalmente, - es menos importante que la del pKa (índice de acidez de superficie), ya que éste valor nos da idea de la actividad catalítica del diluyente.

Al diseñar fórmulas para concentrados o formulaciones en polvo, se han buscado generalmente materiales de alta absorción y con actividad de superficie baja o nula. Estos productos son en su mayor parte sílice natural (Diatomita), silicatos naturales neutros (Perlitita) o sílice coloidal sintético (Aerosil), sin embargo, últimamente se han preferido emplear kaolines, que bajo nombres comerciales de - "Tekies", "Clareol", "Extraprimex", etc., han llegado a tener en ocasiones características muy distintas a los originales, por ejemplo, han llegado a aumentar su capacidad de absorción a la vez que su ac-

tividad catalítica de superficie y es muy probable que ésto se deba a que durante el proceso de formulación, se le agregue attapulgita, arcilla de mayor actividad.

Para los fines de formulación de concentrados, el empleo de materiales comerciales como Celite 400 y Decalite, no sólo es cómodo por su liviandad y falta de fluidez, sino porque además de tener alta absorción y baja actividad de superficie, pueden mezclarse con carbonato de calcio en las proporciones que la práctica demuestren ser útiles.

Debe procurarse el empleo de calcitas de buena calidad para la formulación de concentrados, ya que si vienen mezclados con pequeñas cantidades de arcillas, éstas pueden causar problemas por lo antes mencionado.

Así mismo, la reducción del concentrado a concentración de campo, debe hacerse con calcita solamente y de la mayor calidad y pureza.

La presencia de grupos  $\text{SiO}_3$  no saturados en la red cristalina de los diluyentes minerales o arcillas, acelera catalíticamente la descomposición térmica de una serie de compuestos orgánicos. Por lo que respecta a productos plaguicidas, este fenómeno ha sido bastante estudiado en el caso de terpenos clorados y para dichos compuestos, es posible estabilizar las formulaciones mediante compuestos de amonio o bien glicoles.

En el presente trabajo, en los estudios sobre descomposición catalítica, encontramos que los puntos ácidos de los diluyentes minerales, eran catalíticamente activos en la hidrólisis de metiltiofosfatos (Paratió). En éste caso, el bloqueo con compuestos de

amonio o glicoles no era muy efectivo. Posteriormente, encontramos que todos los ésteres de ácidos metil y etil fosfórico eran susceptibles de descomposición y que los ditiofosfatos tales como, malatión y gusatión, son todavía menos estables que el paratión.

En México, se formulaban concentrados de Paratión en talcos de poca absorción, por lo que, los concentrados eran pastosos y difíciles de manejar. Posteriormente se emplearon kaolines de baja actividad de superficie (Tekies, Clareol, Chapa, etc.) y las formulaciones aunque ligeramente menos estables, tienen la ventaja de que son más fluidas y de fácil manejo.

Sin embargo, al emplear estos materiales para la formulación de ditiofosfatos, ha resultado en fallas y deterioro de las formulaciones.

Como demostración de lo antes expuesto, se hicieron estudios de descomposición térmica acelerada comparativamente con los siguientes materiales y características:

Supracide Técnico 95%	Ciba-Geigy Mexicana, S. A.
Gusatión Técnico 95%	Bayer de México, S. A.
Malathión Técnico 95%	Cyanamid de México, S. A.
Paratión Metílico 80%	Guanos y Fertilizantes de México, S.A.
Tekies ligero	Plaguicidas Mexicanos, S. A.
	Arcilla kaolinita muy activa de superficie; pH 6.8-7.2; pKa +3.5 positivo fuerte; absorción 55-65 grados Gardner; mallaje, más de 90% a 325 mallas tamizado húmedo.

Diatomita

Celite 400, Johns Manville Mexicana, S.A.; pH 7.6; pKa +3.5 positivo débil; absorción 110 grados Gardner; mallaje, más de 98% a 325 mallas, tamizado húmedo.

Perlita apagada

Dicalite, Dicalite de México, S.A. pH 7.2; pKa negativo; absorción - 160 grados Gardner; mallaje 97% a 325 mallas tamizado húmedo.

#### CLAVE DE FORMULACIONES.

PRODUCTO	Tekies ligero	Celite: CaCO <sub>3</sub>	Dicalite: CaCO <sub>3</sub>
Supracide 95%	S <sub>1</sub>	(50:50) S <sub>2</sub>	(50:50) S <sub>3</sub>
Gusatión 25%	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	G <sub>3</sub>
Malathión 24%	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
Paratión Metflico 20%	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>

#### FORMULACION

Las formulaciones se hicieron en dos partidas de 100 gramos - cada una, moliendo en una licuadora Oster tipo doméstico, evitando el calentamiento; las dos partidas se juntaron y se homogeneizaron pasándolas por un tamiz de 60 mallas en seco.

Las formulaciones de Gusatión dieron un tamaño de partícula - de 70% a 200 mallas a tamizado húmedo, las de malathión y paratión, dieron un tamaño de partícula de 95% a 200 mallas.

## TRATAMIENTO.

Las formulaciones fueron añejadas en frascos de vidrio, tapados herméticamente en baño de aceite a 50°C por 1, 2 y 3 semanas y se analizaron después de dichos períodos, comparándolos contra un tipo de material técnico y la formulación que quedaba en el laboratorio que no se había puesto a descomponer.

## ANÁLISIS.

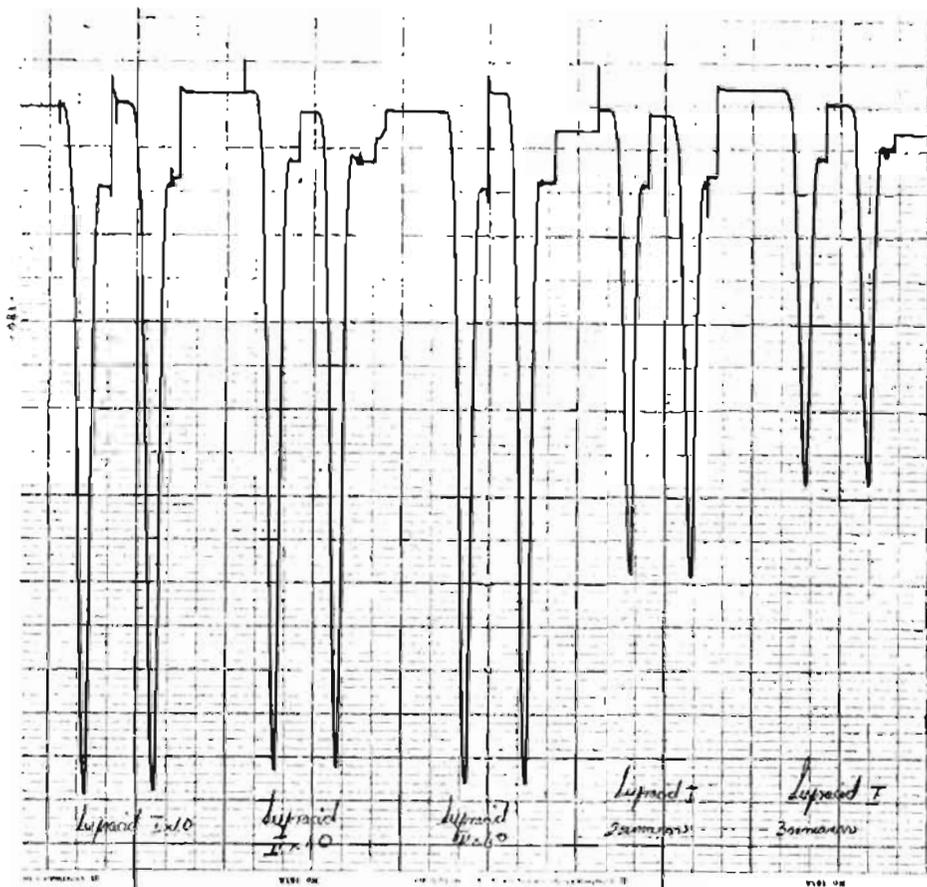
Gusatión, Malathión y Supracide.

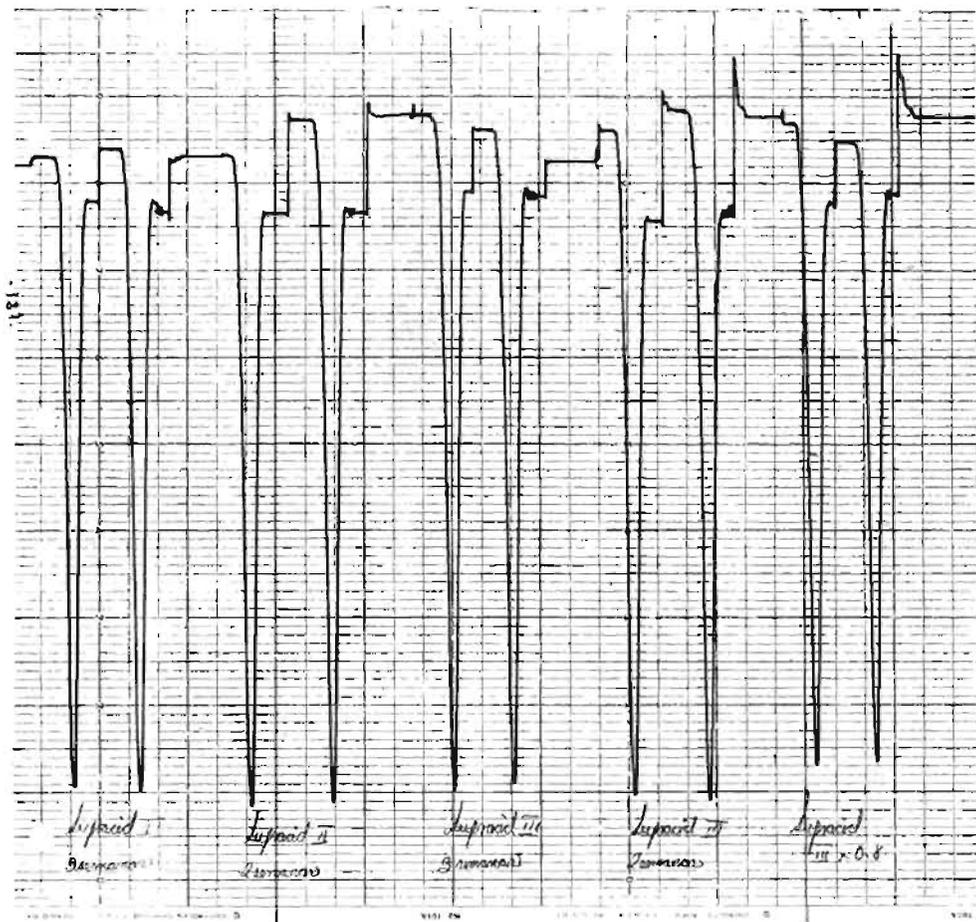
Los análisis se hicieron por espectrofotometría I.R. bajo los siguientes parámetros de operación:

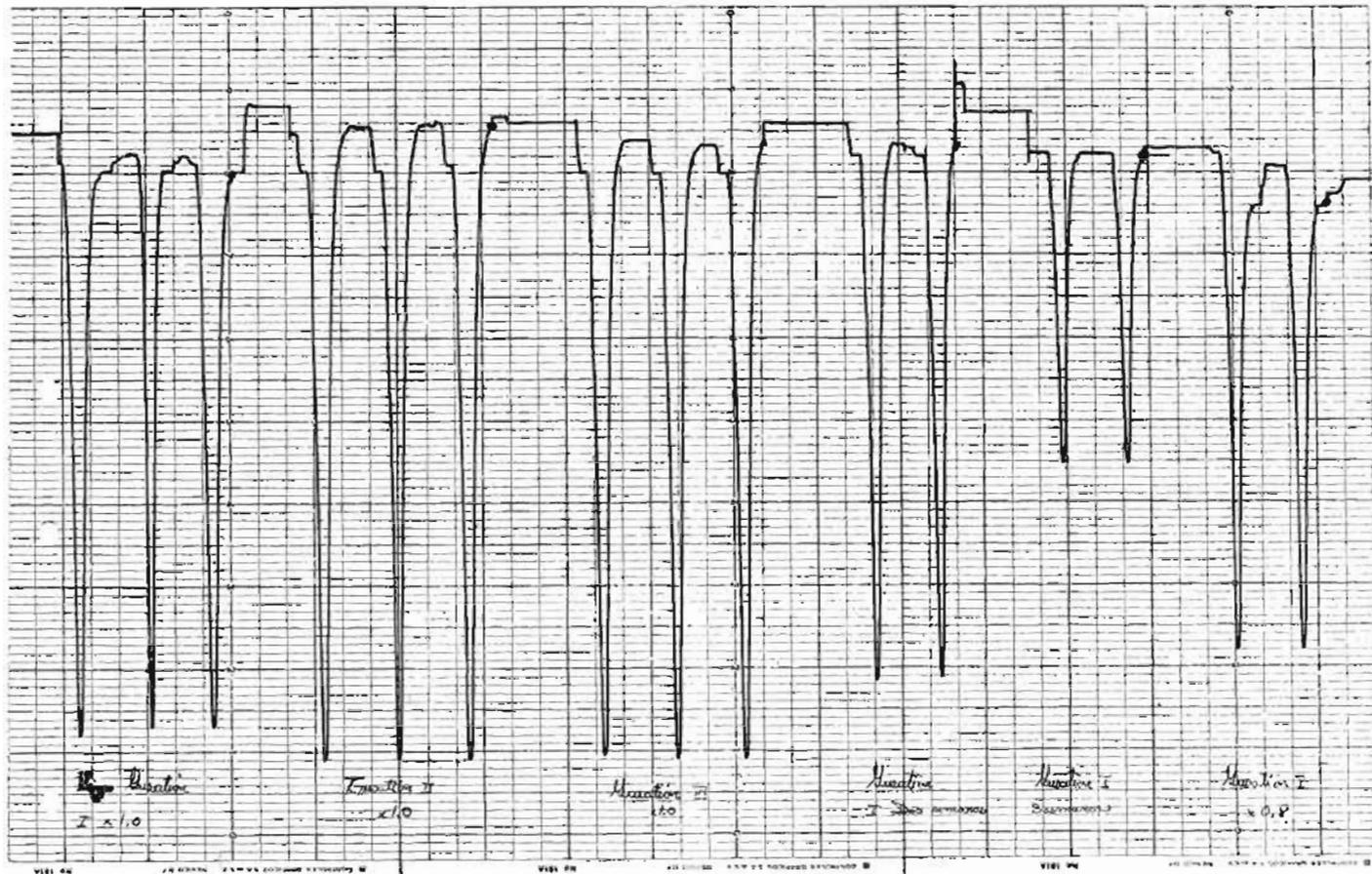
Aparato:	Acculab 2, doble haz (Bekman)
Solvente:	Acetonitrilo, R.A. (Merck)
Concentración:	2% teórico
Celda:	0.2 mm KCl (cristales 2.8 mm espesor)
Longitud de Onda:	680 $\text{cm}^{-1}$ (14.7 $\mu$ ), correspondiente al enlace P=S
Sensibilidad:	1% de transmitancia corresponde a 2.3% de concentración en los límites de 20 y 30% de transmitancia.
Paratión Metílico:	Paranitrofenol libre en solución de $\text{NaHCO}_3$ en el alcohol isopropílico y espectrofotometría del paranitrofenato de sodio a 405 nm.

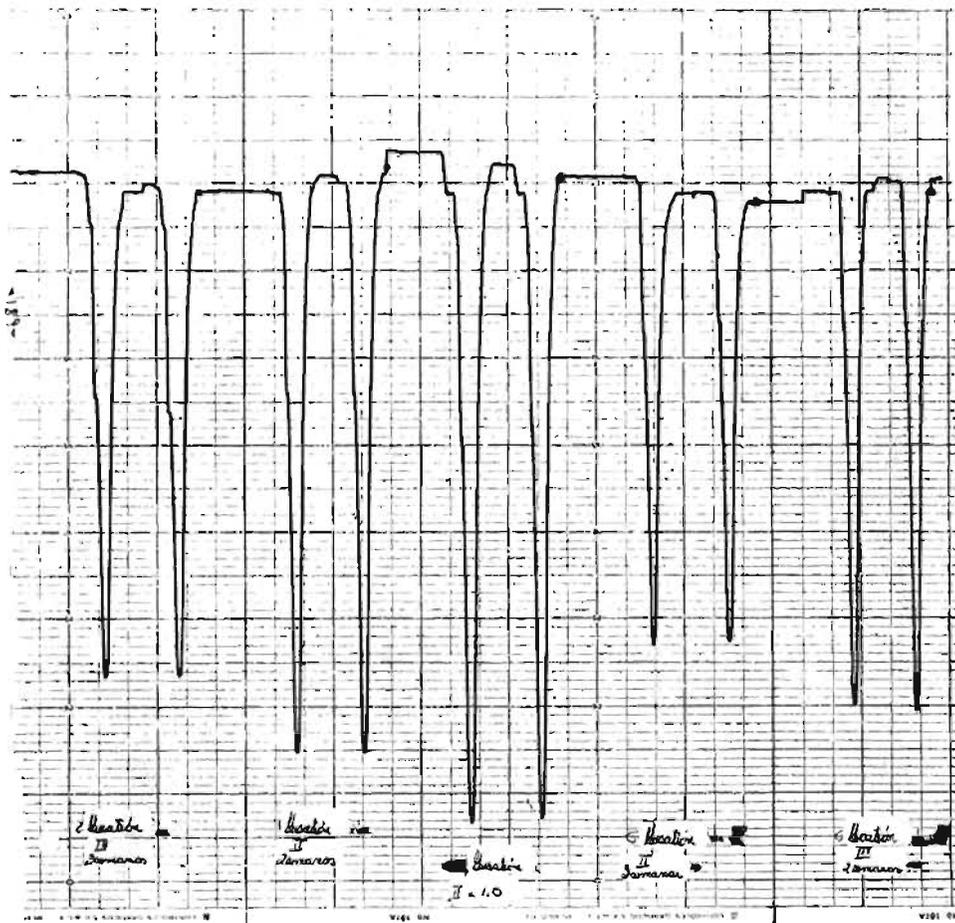
RESUMEN DE LOS DATOS DE DESCOMPOSICION.

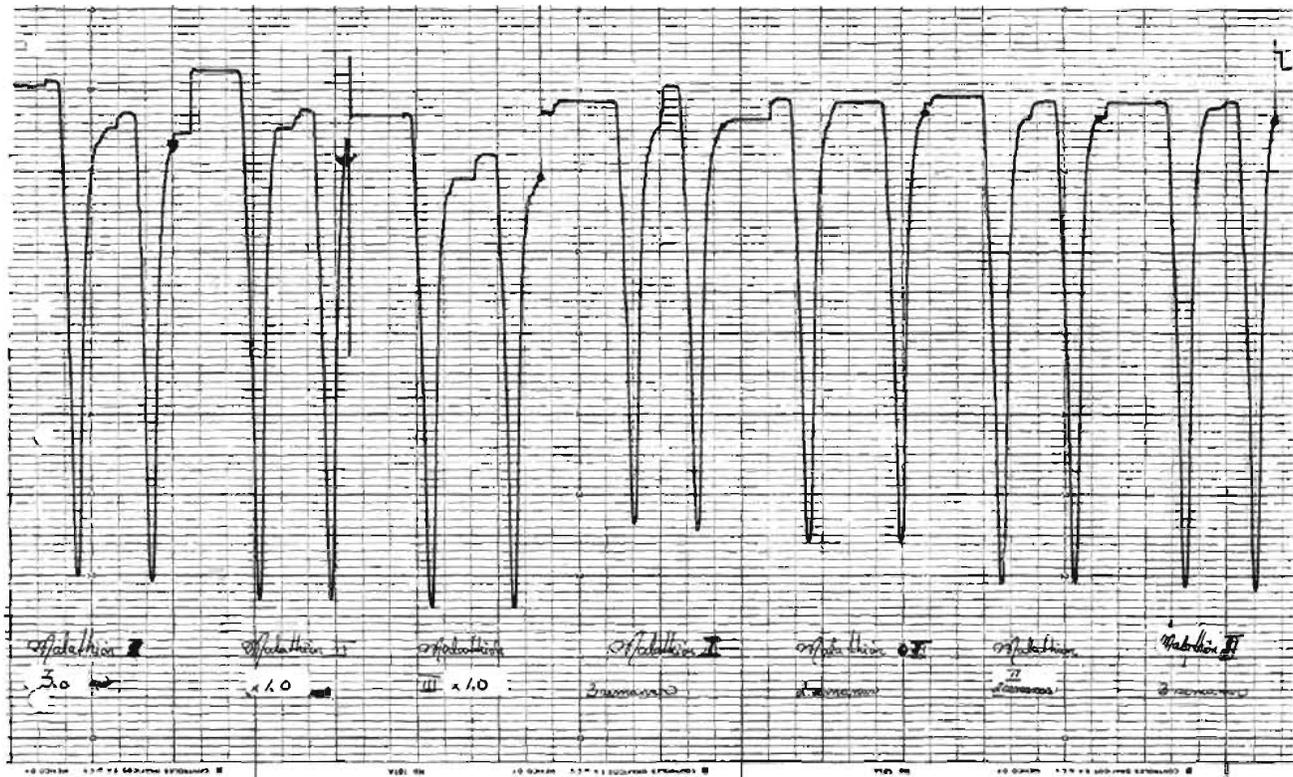
DILUYENTE MINERAL	DIAS Y TEMP.	GUSATION % DESC.	MALATHION % DESC.	PARATION M. % DESC.	SUPRACIDE % DESC.
Tekies ligero	0	0	0	0	0
	50-Lab	9	7.5	5	
	7-50°	20	12	-	
	14-50°	28	30	10	
	21-50°	60	30	14	
Dicalite, Calcita	0	0	0	0	0
	50-Lab	2	1	1	
	7-50°	2	2	-	
	14-50°	11	7	2	
	21-50°	26	10	3	
Celite, Calcita	0	0	0	0	
	50-Lab	3	2	1	
	7-50°	2	1	-	
	14-50°	15	10	2	
	21-50°	30	12	3	

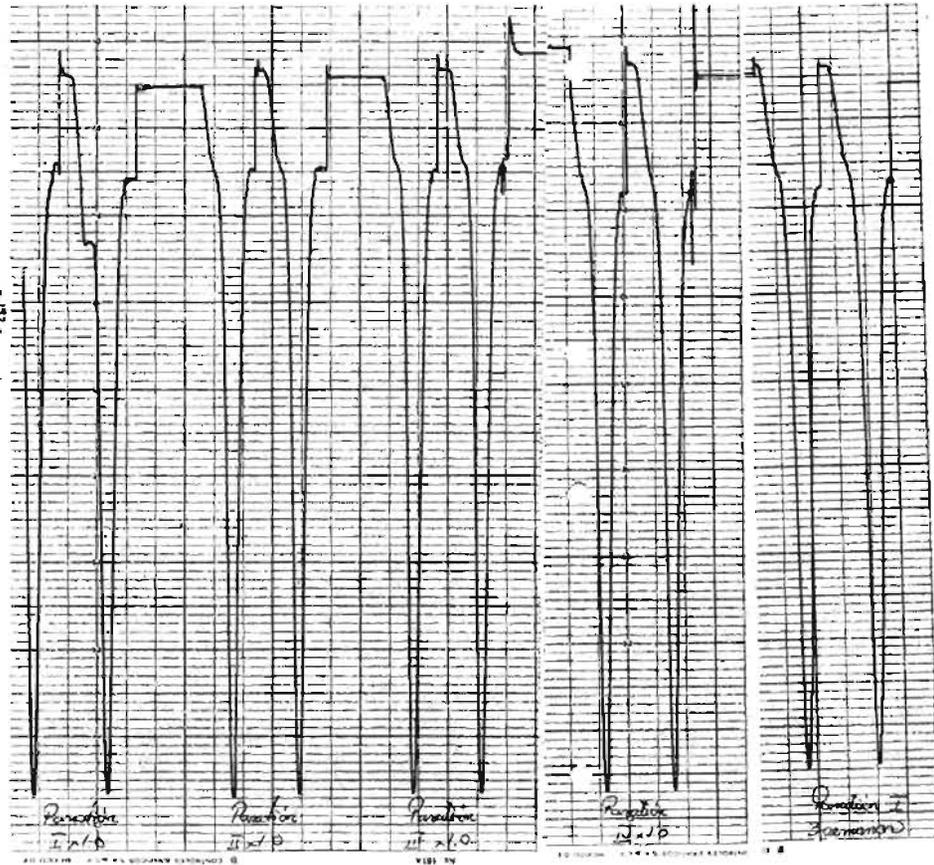












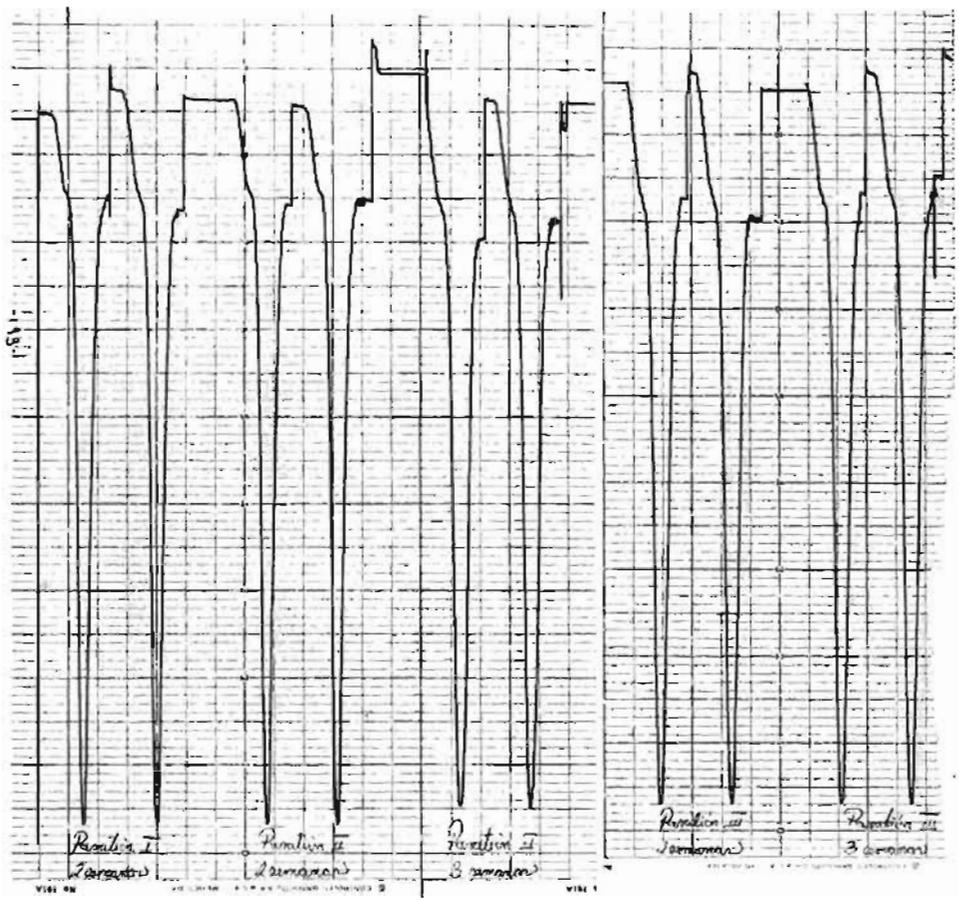
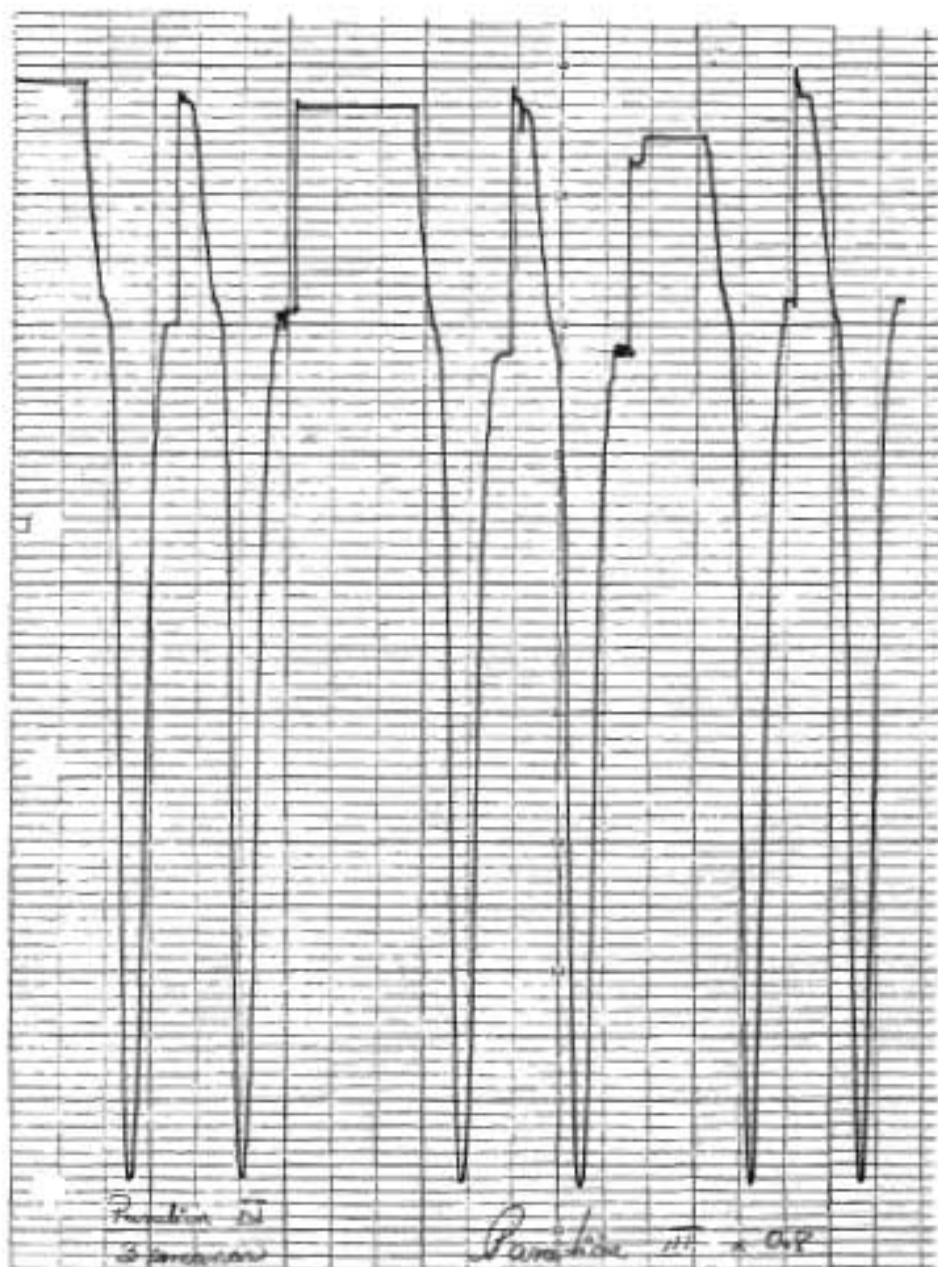


FIG. 10

FIG. 11

FIG. 12



V21 IN

4.0 mm/sec 1.5 mV per square millimeter

Los resultados de la tabla anterior indican que la descomposición térmica es acelerada en las formulaciones de Tekies ligero y - que la descomposición es más alta en Gusatióñ, le siguen Malathióñ - y por último Paratióñ. La presencia de carbonato de calcio en las formulaciones, no parece afectar la descomposición a pesar de un pH de 8.8.

La descomposición es menor en los casos de formulación a base de Dicalite o Celite + calcita.

#### CONCLUSIONES.

- 1.- Los ésteres de los ácidos organofosfóricos son susceptibles - de ser degradados térmicamente y dicha degradación es catali- zada por los puntos ácidos de los diluyentes minerales.
- 2.- La susceptibilidad a ésta descomposición es de mayor a menor como sigue: fosfatos, fosforoditioatos, fosforotioatos.
- 3.- La formulación de ditiofosfatos con kaolines del tipo Tekies ligero o Clareol 2, debe descartarse por su baja estabilidad.
- 4.- Puede substituírse a los kaolines por mezclas de Dicalite/ - Calcita (50:50) o Celite/Calcita (50:50), en el mismo orden de preferencia.

Así mismo, la experiencia indica, que es muy probable que -- cuando se mezclan polvos de insecticidas, se produzca un aumento de la temperatura durante la operación de mezcla o de molienda, o poco tiempo después, bajo ciertas condiciones; ésta elevación de tempera- tura puede llegar hasta el punto donde haya decoloración o carboneo del insecticida o bajo condiciones aún más severas, hasta ocasionar que el insecticida se queme. Los experimentos han indicado que el grado de aumento de temperatura dependerá, más que todo, de una o -

más de las siguientes condiciones, las que se anotan aquí según orden de importancia:

1. Propiedades físicoquímicas del diluyente a usarse.
2. Temperatura a la cual la mezcla es preparada y/o empacada
3. Los métodos técnicos y prácticos de mezclas usados en el proceso de manufactura, particularmente con respecto a la dosificación del "calor de mezcla".
4. Concentración de insecticida en la mezcla terminada.

Ya hemos mencionado los aspectos físicoquímicos, la importancia de la composición, así como, de la actividad. Como resultado de su composición, algunos diluyentes minerales son más activos (catalizador) que otros en promover reacciones químicas. Del mismo modo, la estructura física, especialmente la porosidad, influye grandemente en la cantidad de calor liberado durante el proceso de ab-sorción.

Parece que el mecanismo de la reacción de generación de calor que se produce en la mezcla de polvos, resulta inicialmente de la combinación del "calor de absorción" y del calor penetrado por fricción en las operaciones de mezcla y molienda. De no existir las facilidades adecuadas para remover, disipar o controlar la temperatura, ésta puede subir hasta un punto donde se acelere la actividad catalizadora del diluyente. En algunos diluyentes minerales usados para mezclas que hansido probadas en el laboratorio, ésta acción catalizadora puede empezar a una temperatura tan baja como la de 55°C. En esos casos, es necesario, comprobar la actividad del producto antes de ofrecerlo para su uso.

Aunque es claro que no todos los diluyentes minerales son - -

igualmente adecuados, la mayoría pueden ser usados para insecticidas, siempre y cuando existan las facilidades necesarias para controlar - adecuadamente la reacción del calor, puede ser peligroso usar arcillas que sean muy activas.

Es probable que se presente el fenómeno de recalentamiento, así como, sus consecuencias dañinas para el producto, en los porcentajes más altos de los concentrados de insecticidas; sin embargo, no se limitan a los concentrados más altos, ya que, en grado menor, se ha observado en productos que no contienen más de 10% de insecticida.

Ahora bien, se deben tomar las siguientes precauciones:

- a) Investigar en el laboratorio o fábrica, en una prueba limitada, la actividad del diluyente que se piensa usar, empleando para esto el tipo de equipo disponible. Esto puede hacerse preparando una mezcla que esté de acuerdo con la fórmula que se va a usar y tomando durante el proceso, las marcas de temperatura de la mezcla. Se ha encontrado que la acción catalizadora de ciertas arcillas comienza a los 51°C y en otras a bastante más de los 92°C. Si se obtienen temperaturas mayores a 55°C, es probable que la arcilla sea activa y deberá estudiarse el uso de una arcilla menos activa, o -- bien, proveer algún medio de controlar la temperatura, con refrigeración de aire, uso de hielo seco, mezcla lenta en la última molienda, etc.
- b) Debe recordarse que, debido a las características individuales de las arcillas, es posible que la acción catalizadora no ocurra hasta que el producto esté empacado. Las arcillas son pobres conductores de calor, de manera que si los productos de mezcla se empacan estando calientes, en su mayor parte el estado general de calor permanece largo tiempo.

po en el paquete. En ciertos casos, es posible que éste calor se acumule hasta empezar la acción catalizadora.

El material experimental preparado en (a), debería ser empacado en tarros de tamaño normal y convendría que las temperaturas fueran observadas después del empaque, durante el período de 48 horas. Cualquier alza de temperatura después del empaque, indica que el producto está todavía en estado de reacción.

Los datos que se obtengan en (a) y (b), deberán indicar al formulador que precauciones deben tomarse bajo las condiciones particulares de su planta. También se deberán tomar en cuenta las posibles diferencias entre lotes de una misma marca de arcilla; las variaciones de temperatura atmosférica, las variaciones posibles de la fabricación, especialmente los tiempos requeridos para mezclar y moler, así como, el tiempo de producción.

Algunos fabricantes siguen la costumbre de mantener en observación durante 24-48 horas, todas las mezclas empacadas, y durante este lapso observan la temperatura periódicamente. Se ha observado que después de ese lapso, no han ocurrido reacciones de actividad retardada.

De las variedades de formulaciones líquidas, las que más problemas en cuanto a estabilidad se refiere, presentan, son los concentrados emulsificables y dedicaremos a éstas formulaciones nuestra principal atención.

Los concentrados emulsificables, procesados como formulaciones de plaguicidas, son usados en el campo en forma de aspersiones líquidas, para obtener un control óptimo de las plagas agrícolas. General-

mente se componen de un plaguicida, un emulsificante y un disolvente, mezcla que, combinada con agua, forma una emulsión asperjable de aceite en agua. Con objeto de obtener una dispersión uniforme de los materiales, es recomendable escoger con sumo cuidado el emulsificante adecuado.

En el pasado, los aceites eran los únicos materiales conocidos que requería la emulsificación para aspersiones agrícolas, y productos naturales como caseína, bentonita y algunos jabones, se usaban en plan de emulsificantes con resultados poco satisfactorios.

Posteriormente, con la introducción de insecticidas orgánicos sintéticos como D.D.T., Chlordano y Paratión, se hizo necesario desarrollar emulsificantes más versátiles y precisos. El trabajo de investigación se encaminó hacia los surfactantes sintéticos no iónicos.

Las emulsiones deben prepararse y diluirse con facilidad, tener buena estabilidad al cremado, mostrar una mínima o nula separación -- del aceite en agua, ser redispersadas sin dificultad después de 24 - horas de establecidas, comportarse favorablemente en aguas de diferentes purezas y por consiguiente, rendir eficientemente según las condiciones del medio.

Un método conveniente y digno de confianza para evaluar un emulsificante agrícola, presenta un problema complejo de laboratorio. La confusión resulta de la gran cantidad de pruebas que se deben llevar a cabo. En algunos casos puede presentarse alguna duplicidad de resultados inciertos. Es obvio, que si se descuidan las ligeras variantes de la técnica, cualquier procedimiento puede alojar resultados engañosos.

Sin embargo, existe en la actualidad una norma que establece el método para la determinación de la estabilidad de la emulsión en concentrados para uso agropecuario, aprobada por la Dirección General de

Normas, S.I.C., (D.G.N.K.-313-1973).

Para obtener los mejores resultados, deberán tomarse en cuenta los siguientes factores:

- 1.- Dureza del agua
  - 2.- Orden de adición y velocidad con que se mezclan los ingredientes.
  - 3.- Agitación
  - 4.- Temperatura
  - 5.- Envases
  - 6.- Volumen de la emulsión.
  - 7.- Penetración de la emulsión.
- 
- 1.- La dureza o suavidad del agua (y aún sales disueltas que no ejerzan algún efecto en la dureza), alterarán las características de la emulsión en gran porcentaje. (FIG. 1, Apéndice B)
  - 2.- En la figura 2 del apéndice B, se indican los efectos obtenidos al añadir el concentrado al agua y recíprocamente, el agua al concentrado.
  - 3.- Son dos, los posibles métodos de preparación: agitación y sacudimiento. Las figuras 3,4,5,y 6 del apéndice B, nos muestran los efectos producidos por factores como longitud del golpe, - velocidad y tiempo de sacudimiento.
  - 4.- La estabilidad de una emulsión varía con la temperatura y eso se muestra en la figura 7 del apéndice B.
  - 5.- La forma y tamaño de los envases también influyen en los resultados.
  - 6.- La cantidad de fluido en el frasco, en gran medida influyen so-

bre los resultados de un número de sacudimientos (figs. 8 y 9). La estabilidad de la emulsión llega a un máximo, cuando el frasco se encuentra lleno hasta sus dos terceras partes.

- 7.0 La penetración de la emulsión en tubos de ensayo, influye sobre los resultados, como lo indican las figuras 10 y 11. Además la acidéz, la naturaleza química de los ingredientes de la formulación y la concentración de ellos, serán factores a controlar para lograr no sólo estabilidad de la emulsión como tal, sino también del material activo en la misma.

APENDICE A

TECNICAS ANALITICAS PARA DILUYENTES MINERALES

POR CIENTO DE ABSORCIÓN DE ACEITE DE LINAZA,  
DE POLVOS INERTES.

Reactivos:

Aceite de linaza de densidad 0.89, aproximadamente.

Procedimiento:

Pesar 5 g. del diluyente y colocarlo sobre un vidrio, de tal manera que se forme un montón en el que se practica un cráter.

Colocar el aceite de linaza en una bureta y dejarlo caer, gota a gota, sobre el cráter, mezclando perfectamente el polvo con el aceite mediante una espátula de acero, hasta que se forme una masa homogénea que al extenderla sobre el vidrio quede untada en él sin pegarse a la espátula, ni formar grumos. Al amasarla y formar una pequeña bola con esta pasta, no debe exudar aceite en la superficie.

Anotar los centímetros cúbicos de aceite de linaza gastados y reportar la absorción en gramos de inerte contra gramos de aceite gastados; obién, reportar la absorción en por ciento en peso de aceite gastado para saturar los 5 g. de inerte.

Fórmula:

$$\frac{\text{ml de aceite x 0.89}}{\text{gastado}} \times 100 = \text{\% de aceite absorbido.}$$

g de muestra

DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE BULTO DE DILUYENTES MINERALES,  
POLVOS SECOS Y POLVOS HUMECTABLES.

Procedimiento:

Pasar el polvo por un tamiz de 60 mallas. Con este polvo,

llenar una probeta graduada de 250 ml, más o menos hasta la marca de 150 ml. Dar a la probeta 10 vueltas completas, dejando cada vez que el polvo fluya de un extremo a otro de la probeta. Dejar asentar el polvo durante 10 minutos y anotar el volúmen. Golpear la probeta 10 veces sobre un pedazo de hule, dejándola caer cada vez de una altura de 5 cm., esperando que pasen 5 segundos entre cada golpe. 5 minutos después se hace la lectura del volúmen que alcance el polvo de la probeta. Vaciar el polvo de la probeta y pesarlo.

La primera lectura, antes de asentar el polvo, corresponde a la densidad de bulto del polvo suelto; la segunda lectura, después de asentar el polvo, corresponde a densidad de bulto del polvo asentado.

El cálculo de la densidad de bulto se hace por medio de la ecuación siguiente:

$$\text{libras por pié cubico} = \frac{P \times 62.4}{V}$$

P = peso, en gramos, de la muestra asentada.

v = volúmen, en mililitros, de la muestra después de asentada.

## DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULO DE POLVOS

### Vía Húmeda

#### Material:

Agente humectante: Duponol ME, dry (fabricado por E.I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware U.S.A.).

#### Procedimiento:

- a) Poner  $480 \pm 5$  ml de agua destilada en un g frasco de un litro, con tapón de rosca; agregar una muestra del polvo de  $20 \pm 0.5$  g. Añadir a esta mezcla  $0.2 \pm 0.01$  g de

Duponol ME, Dry, a fin de que se humedezca el polvo para que pase en el tamiz. Dar al frasco 30 vueltas completas en el espacio de un minuto.

- b) Transferir la suspensión al tamiz de 200, o de 325 mallas (véase la Nota 1), según se requiera para el material que vaya a probarse. Lavar el residuo que quede en el tamiz, arrastrándolo a través del mismo, por medio de un chorro oscilante, moderadamente vigoroso, de agua, durante 10 minutos. Bajar cuantitativamente con agua el residuo que quede en el tamiz, a un papel filtro colocado en un embudo. Poner el papel filtro a secar con una corriente de aire. Cuando ya esté completamente seco, transferirlo del papel filtro a un vidrio de reloj o a un vaso de precipitados, por medio de un pequeño pincel y, después, pesarlo. Una vez pesado, si se trata de un polvo insecticida, verterlo en un matraz aforado de 100 ml; aforar a 100 ml con xilol y sacar una alícuota, determinando el contenido de insecticida por el método correspondiente.

Anotación de resultados:

Especificar el porcentaje de material total que fué retenido por el tamiz (en % de peso) y, además, la cantidad de insecticida activo que no pasó por el tamiz (expresado en % del contenido de insecticida).

Precisión:

Para que los resultados sean aceptables, con 95% de probabilidad, de acuerdo con las recomendaciones comunes del ASTM, se deben llenar los siguientes requisitos:



yentes minerales ( $H_0$  = acidez aparente de superficie).

La acidez de superficie se mide mediante los siguientes indicadores:

<u>Indicador</u>	<u>pKa</u>	<u>Color Neutral</u>	<u>Color Acido</u>
Fenilazonaftilamina	+ 4.5	amarillo	rojo púrpura
Dimetilaminoazobenceno	+ 3.3	amarillo	rojo
Bencenoazodifenilamina	+ 1.5	amarillo	rojo púrpura
Dicinamacetona	- 3.0	amarillo	rojo
Benzalacetofenona	- 5.6	incolore	amarillo
Antraquinona	- 8.2	incolore	amarillo

(Preparar las soluciones con 2 g del indicador por litro de benceno)

#### Procedimiento:

- 1.- Desecar durante 24 horas, a  $120^{\circ}C$ , 5 g de la muestra, aproximadamente.
- 2.- Extender la muestra sobre un vidrio, formando una capa delgada, comprimiéndola con una espátula de manera que quede una superficie tersa.
- 3.- Depositar una gota de cada indicador sobre la muestra, empezando por los de pKa negativo más bajo.

El grado de acidez de un inerte es elevado cuando el pKa es negativo (\*).

Cuando viren varios indicadores, debe tomarse como lectura del pKa la más cercana a una cifra de signo negativo.

INDICADORES EMPLEADOS EN LA TECNICA DE O. JOHNSON. 1955.

LIX : 827

	<u>pK</u>		
p-etoxicrisoídina	5	amarillo - rojo	
aninoazoxileno	3.5	"	"
p-dimetilaminoazobenceno	3.3	"	"
2-amino-azo-tolueno	2.0	"	"
Bencenoazodifenilamina	1.5	amarillo - púrpura	
4-dimetilamino-azo-1-naftaleno	1.2	"	"
Cristal violeta	0.8	azul - amarillo	

#### TITULACION DE PUNTOS ACIDOS DE ARCILLAS.

Las arcillas deben secarse a 120 °C por 16 horas, o a 500 °C, durante 2 horas, antes de titularse. Como indicador se usa p-dimetilaminoazobenceno.

0.1 g de muestra de 100 a 200 mallas, en frasco de 10 ml tapado.

Agregar 5 ml de benceno anhidro que contenga 0.2 mg de p-dimetilaminoazobenceno por 100 ml.

Se titula con solución 0.1 N de n-butilamina en benceno.

El punto final que es muy impreciso se toma cuando desaparece el color rojo.

La titulación debe durar de 2 a 3 días, ya que la adición gradual de la amina reducirá la absorción de la misma en las porciones no ácidas de la superficie. Para asegurarse de que no hay exceso de amina en el sólido en el punto de vire, se agrega una gota de tricloroacético 0.05 N en benceno. Si reaparece el color rojo indica que no se puso exceso apreciable de amina. Las sobre titulaciones pueden corregirse substrayendo la cantidad de ácido tricloroacético que se requiere para restaurar el color rojo. Esta corrección solo puede hacerse si se utilizan cantidades pequeñas de ácido tri-

cloroacético (menos de 0.2 ml de solución 0.5 N ), ya que hay una reacción lenta entre el ácido tricloroacético y la superficie de  $Al_2O_3-SiO_2$ .

Las titulaciones de compuestos oscuros pueden efectuarse adicionando una pequeña cantidad de sólido ácido blanco. El punto final de la titulación se toma cuando el color cambia en el sólido blanco, y se hace una corrección para la cantidad de butilamina empleada para el material blanco adicionado.

#### TITULACIONES POR APROXIMACIONES SUCESIVAS.

Secar tres muestras a  $120^{\circ}C$  durante 16 horas.

10 ml de benceno anhidro se agregan a cada una de las tres muestras. Se agrega suficiente solución 0.1 M de n-butilamina en benceno, para sobrepasar el título esperado con la cantidad apropiada de milimoles n-butilamina y por gramo de muestra (para  $500\text{ m}^2$  de superficie por gramo hay un título de 0.4 mmoles /g. Las cantidades que se agreguen serán de 0.30, 0.40 y 0.50 mmoles de butilamina por gramo).

Las muestras se agitan en rotor durante 4 horas, o toda la noche.

Pipetear porciones de 2 ml de las suspensiones de las muestras y probar con cada uno de los indicadores de Hammett, en tubos de ensayo colocados en orden creciente de concentración de n-butilamina, para determinar en qué tubo se ha neutralizado la acidez ante un indicador particular.

#### DETERMINACION DE LA FLUIDEZ DE DILUYENTES MINERALES, POLVOS SECOS Y POLVOS HUMECTABLES.

##### Definiciones:

Fluidéz: Se define como el número de partes en peso de arena de sílice que tienen que ser añadidas a una parte en peso de

la muestra, a fin de que pueda "fluir". Se considera que "fluye" cuando la mezcla de muestra y arena corre continuamente por un embudo "Standard", por lo menos durante 15 segundos, sin necesidad de golpearlo.

Aparato:

- a) Embudo cónico de aluminio, sin tallo, con un ángulo de  $60^\circ$  y diámetro de salida de  $1/8$ .
- b) Botella de 100 ml, con tapón de rosca.

Materiales:

Arena: Arena de sílice limpia y seca, que pase un tamiz de 60 mallas pero que sea retenida por un tamiz de 100 mallas.

Procedimiento:

- a) Poner  $5 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$  de la muestra en una botella de 100 ml, con tapón de rosca, agregar  $15 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$  de la arena y mezclar durante 5 minutos por agitación con la mano. Verter la mezcla en el embudo "standard" y observar si "Fluye".
- b) Si la mezcla no "fluye" a través del orificio, volver a ponerla en la botella y agregarle  $5 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$  de arena. Repetir este procedimiento hasta que se logre que "fluya".

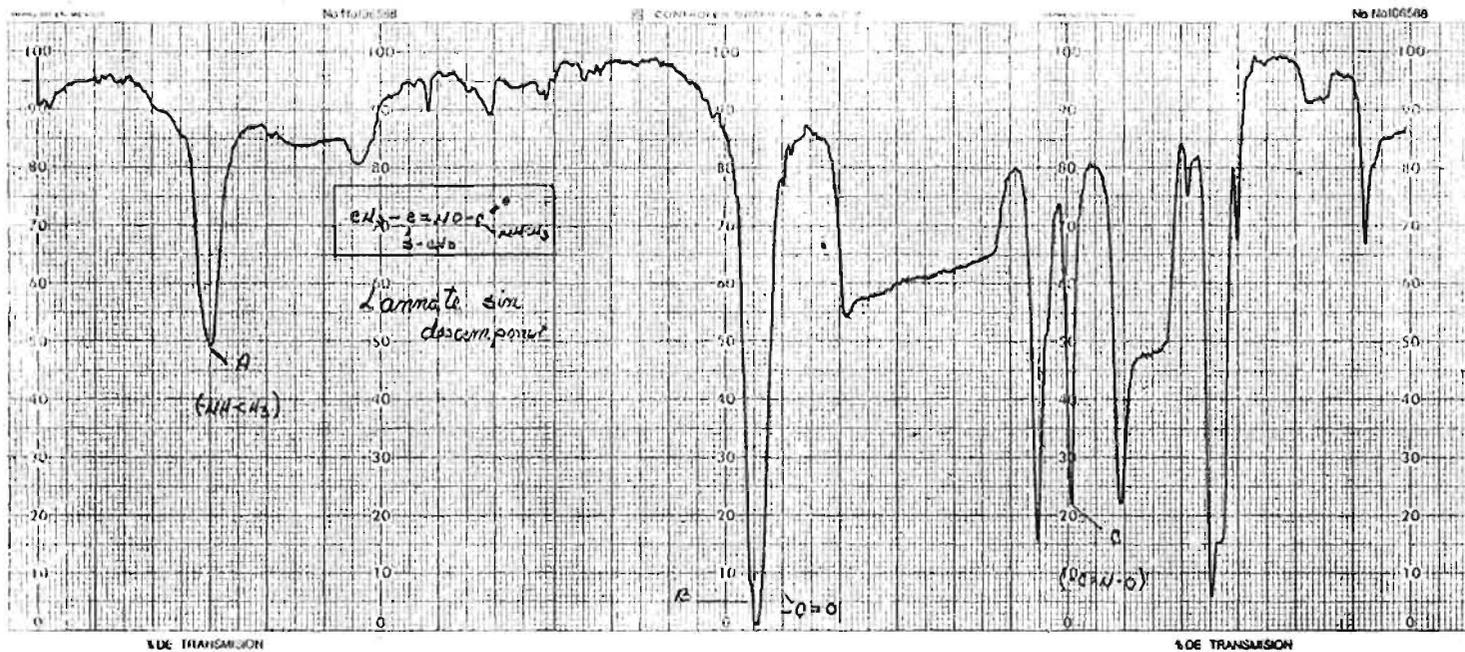
Registro:

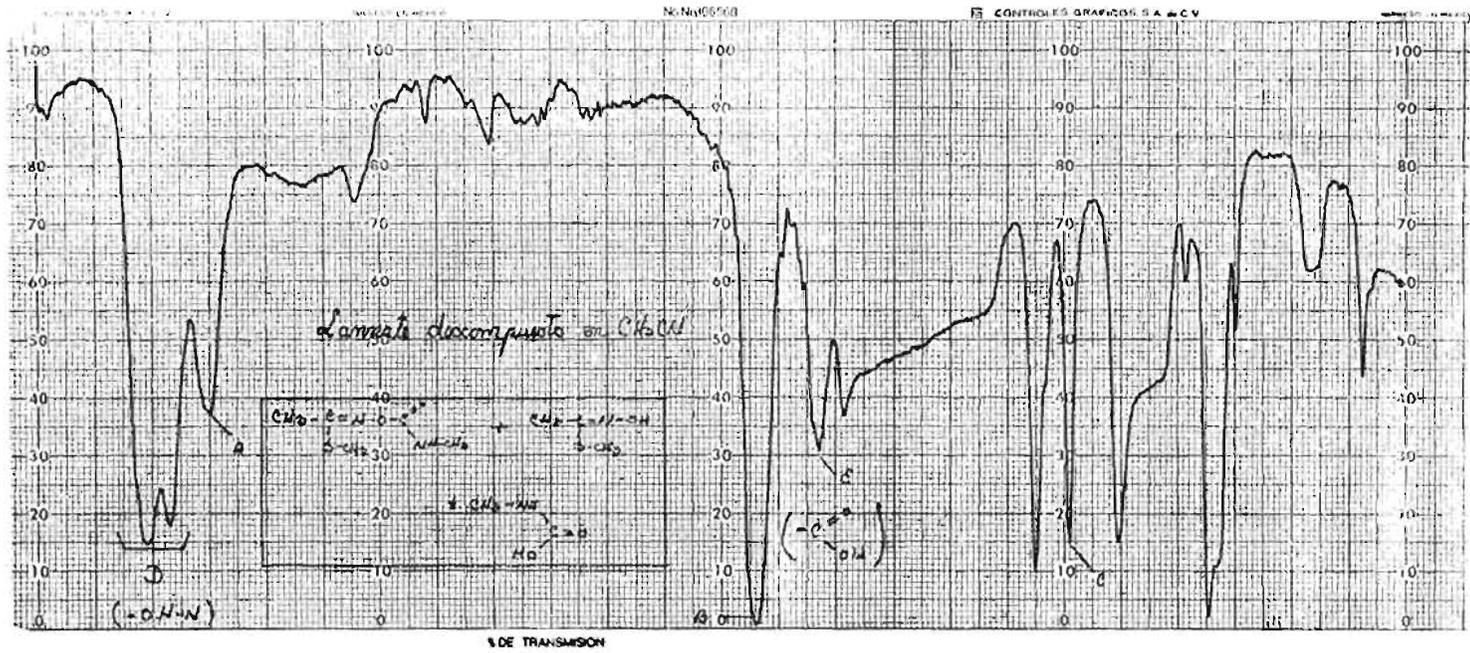
Registrar la fluidez de la muestra como el número de partes en peso de arena que tiene que ser agregada a una parte en peso de muestra para hacer que "fluya".

APENDICE B

ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA DE

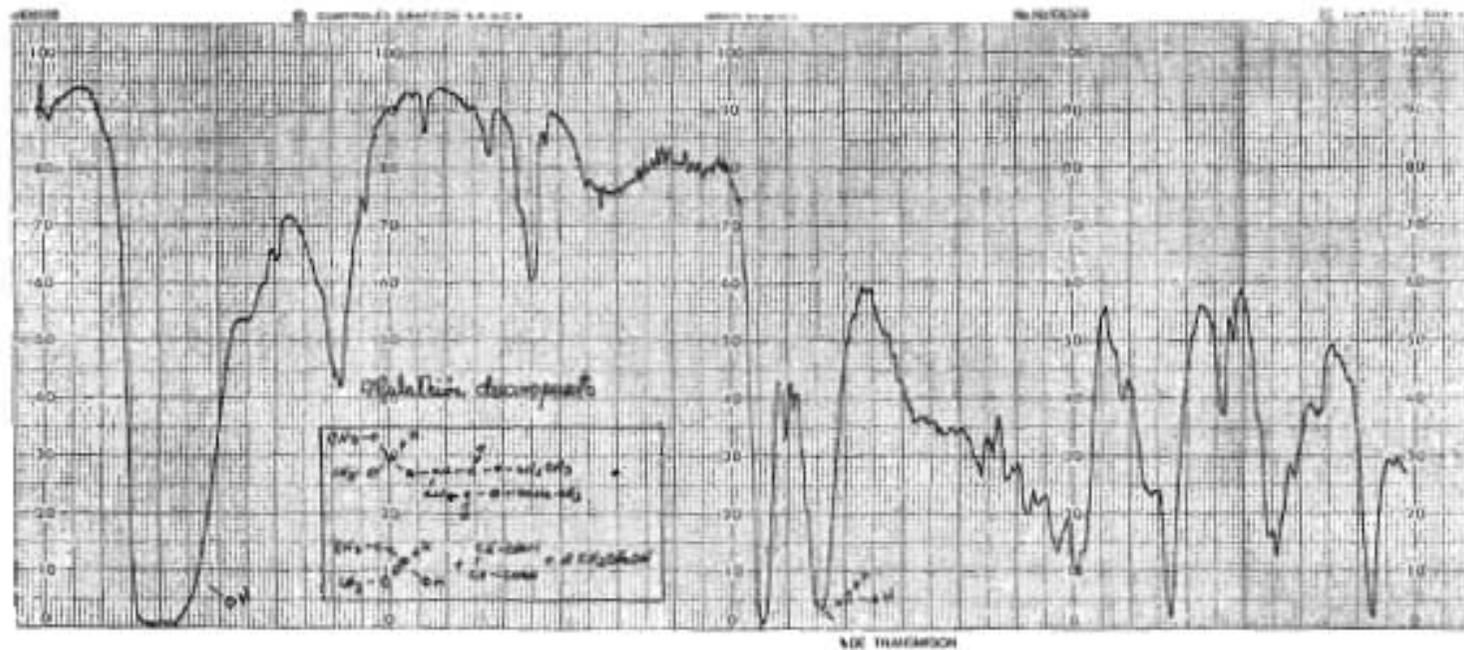
FORMULACIONES DESCOMPUESTAS

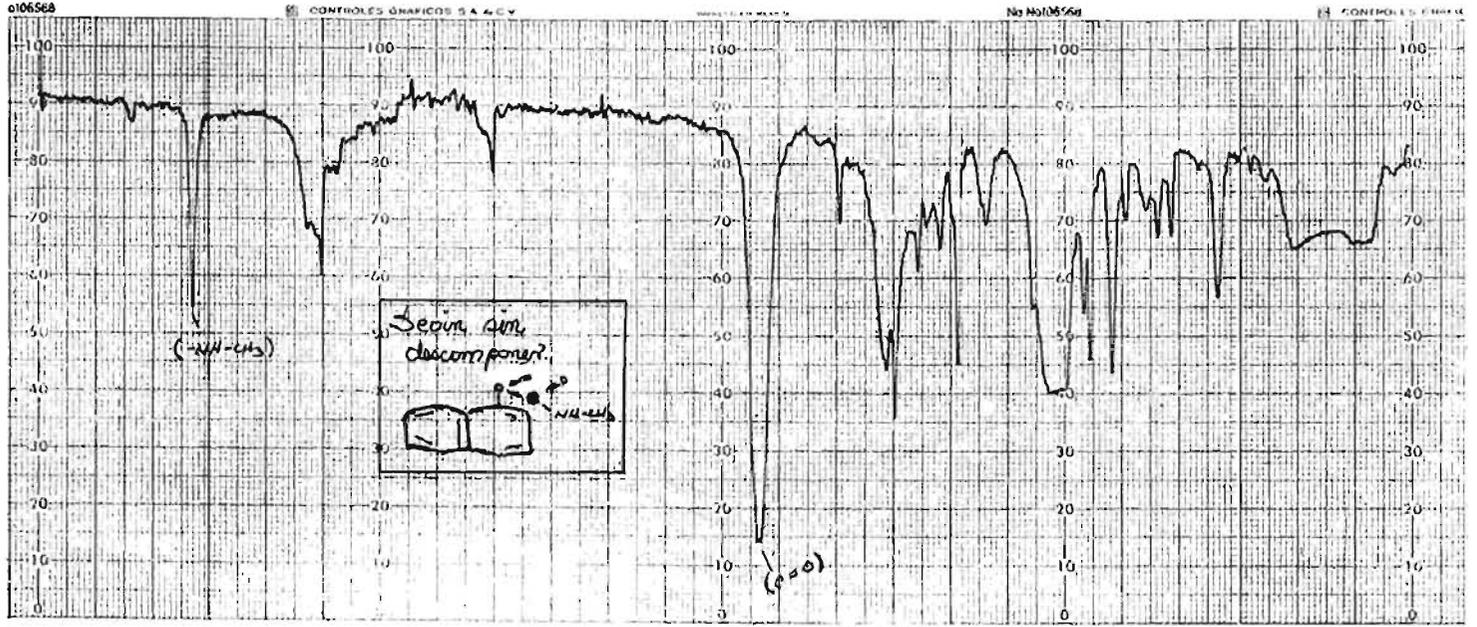




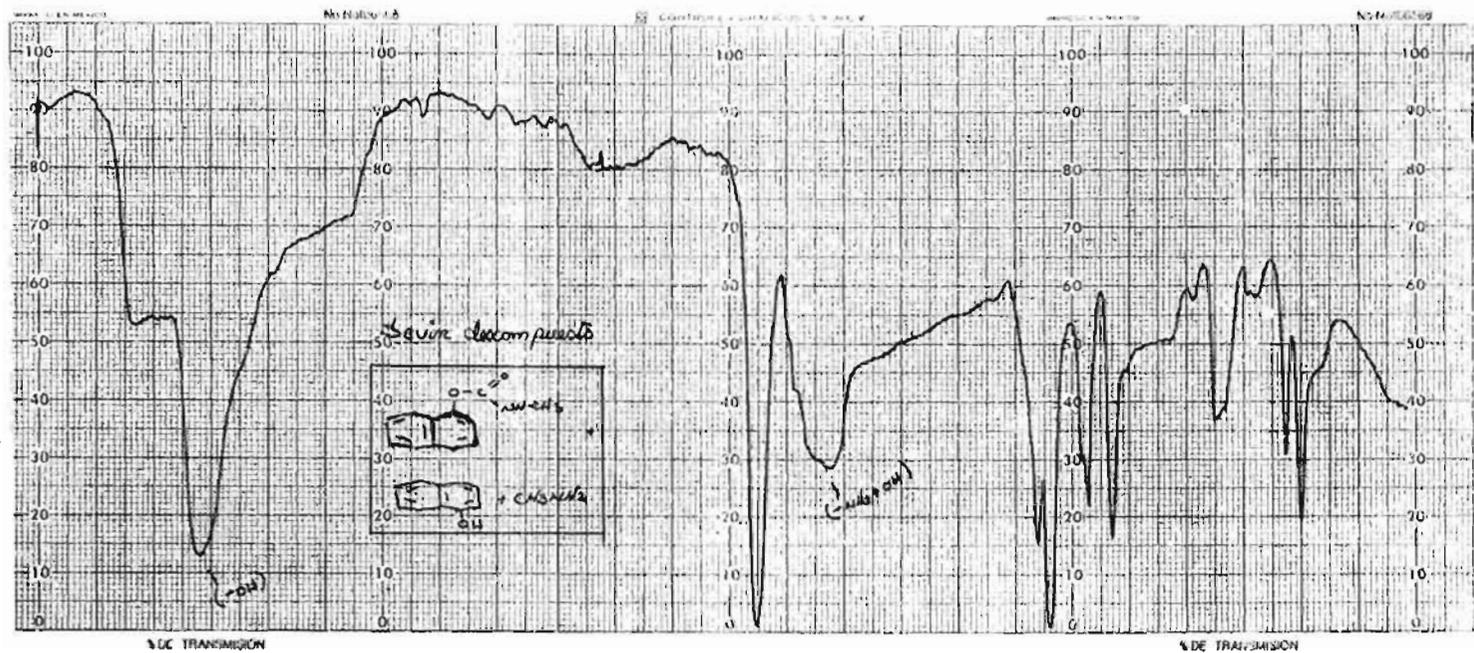




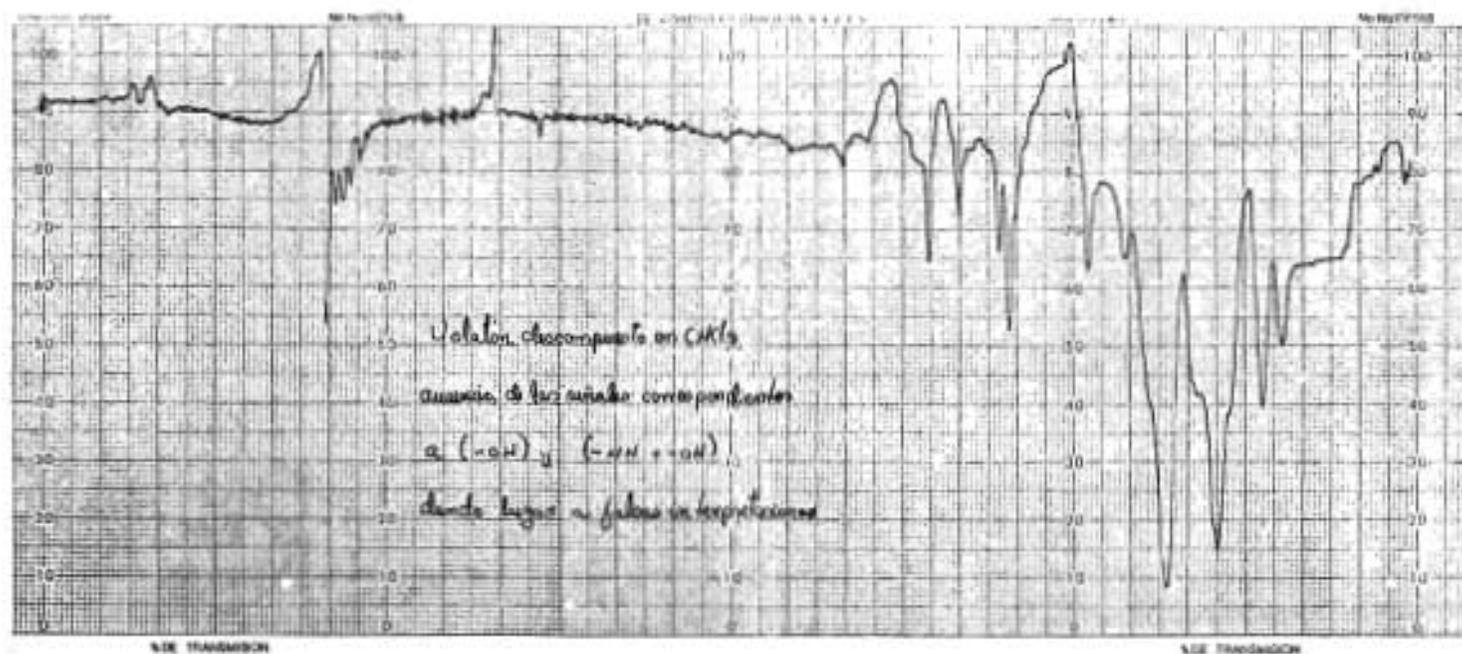


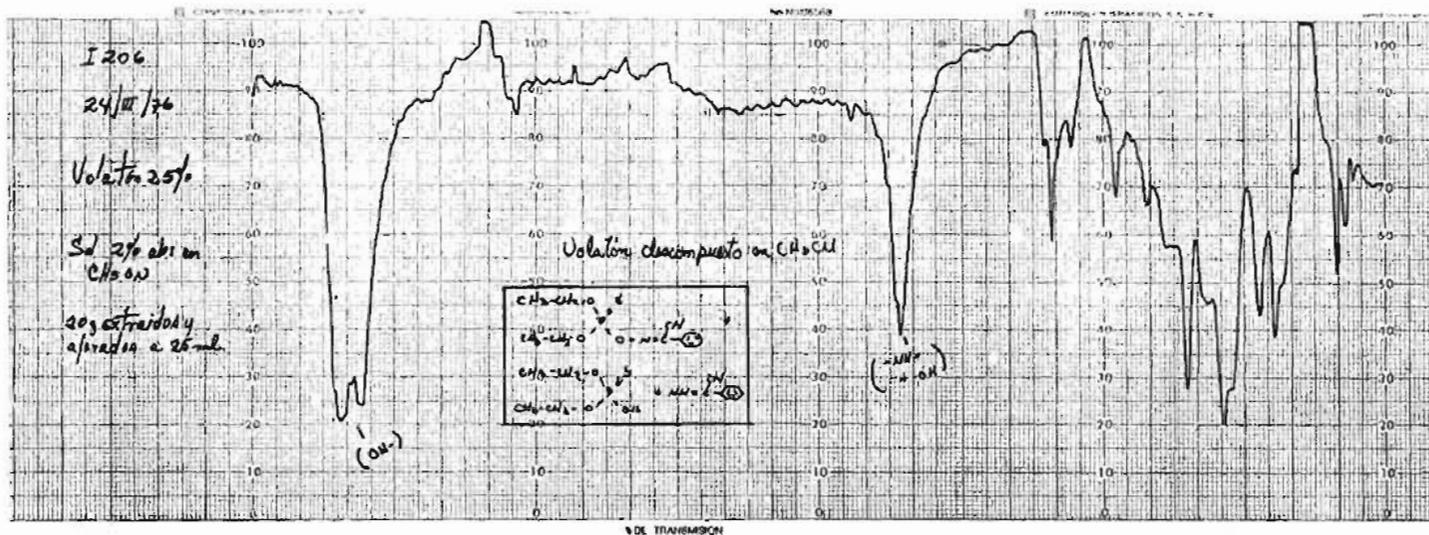


100 100 100 100 100



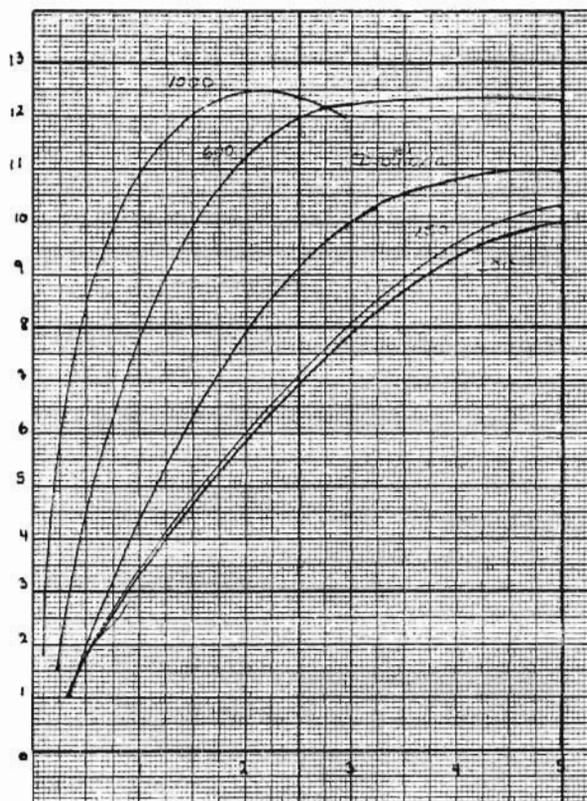






APENDICE C  
GRAFICAS DE ESTABILIDAD DE  
FORMULACIONES EMULSIFICABLES

VOLUMEN % DE CREMADO



TIEMPO-HORAS

Figura 1. Efecto de la dureza del agua. En general a mayor dureza del agua menor estabilidad.

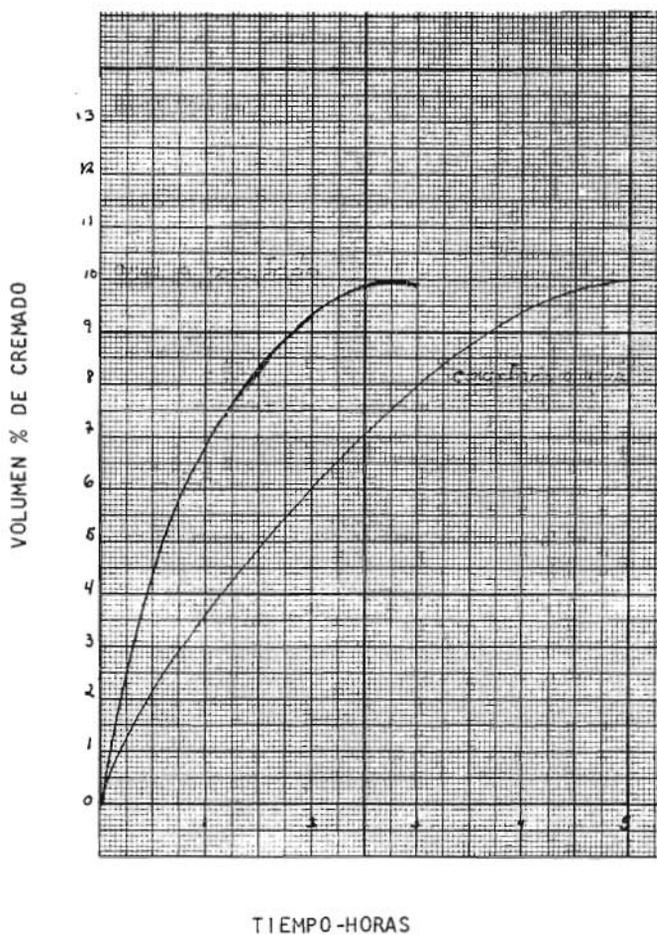


Figura 2. Efecto del orden de los ingredientes. La adición del concentrado al agua nos da una emulsión más estable.

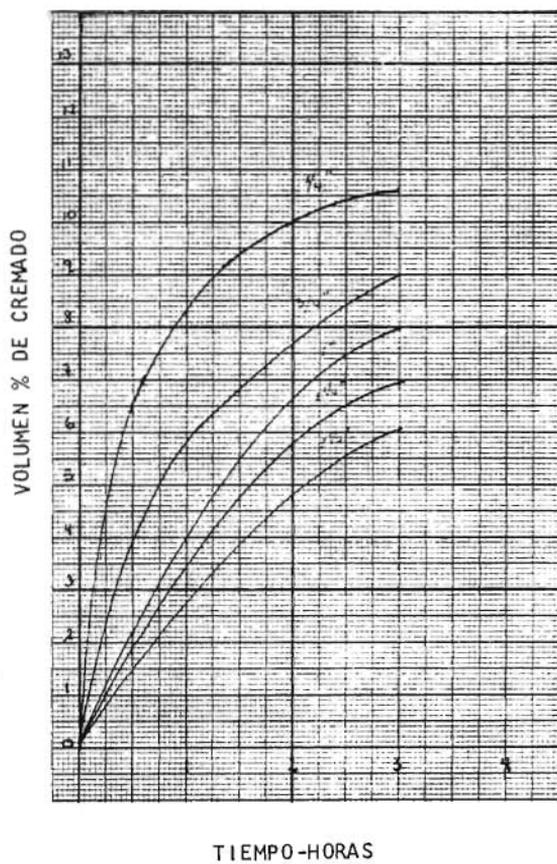


Figura 3. Efecto de la longitud de golpe. Golpes cortos nos darán emulsiones menos estables.

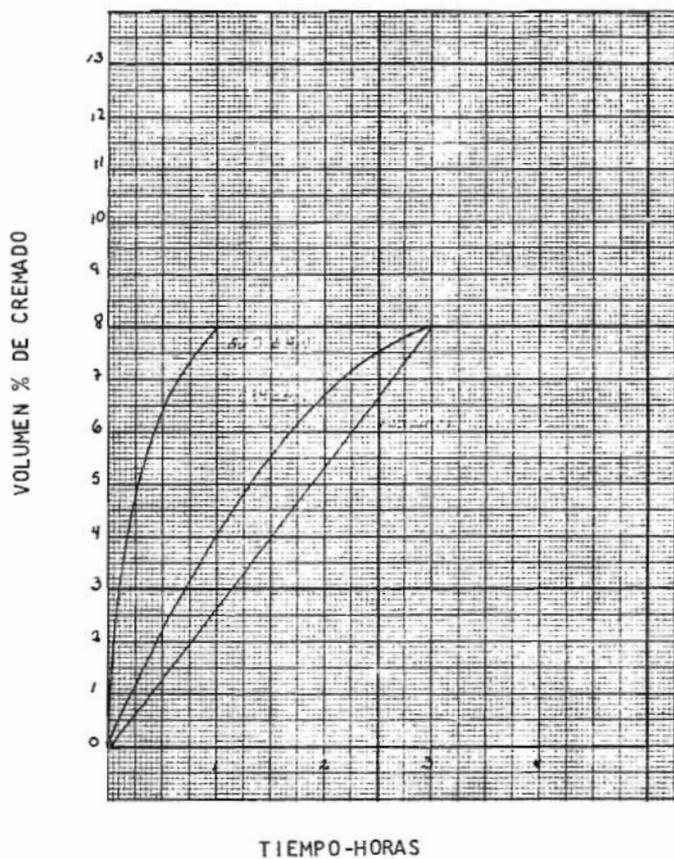


Figura 4. Efecto de la velocidad de sacudimiento. Una velocidad media nos da mejor estabilidad de la emulsión.

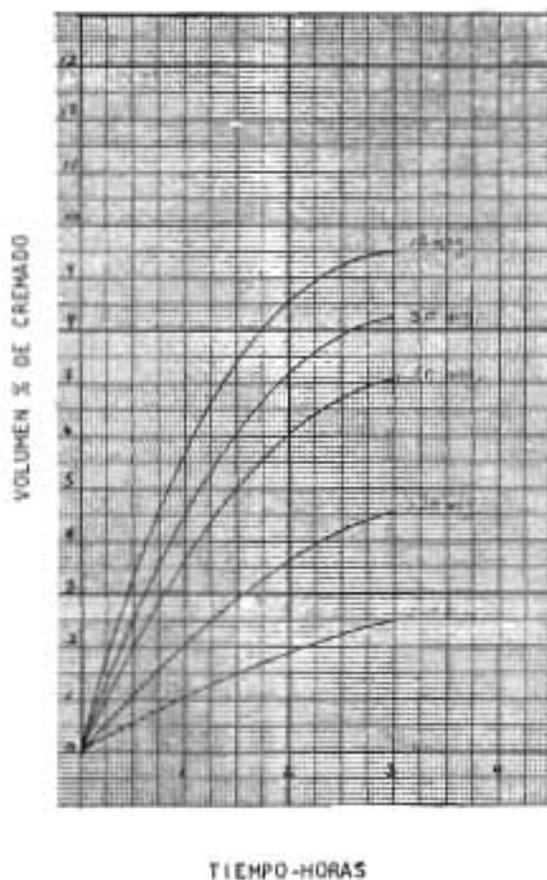
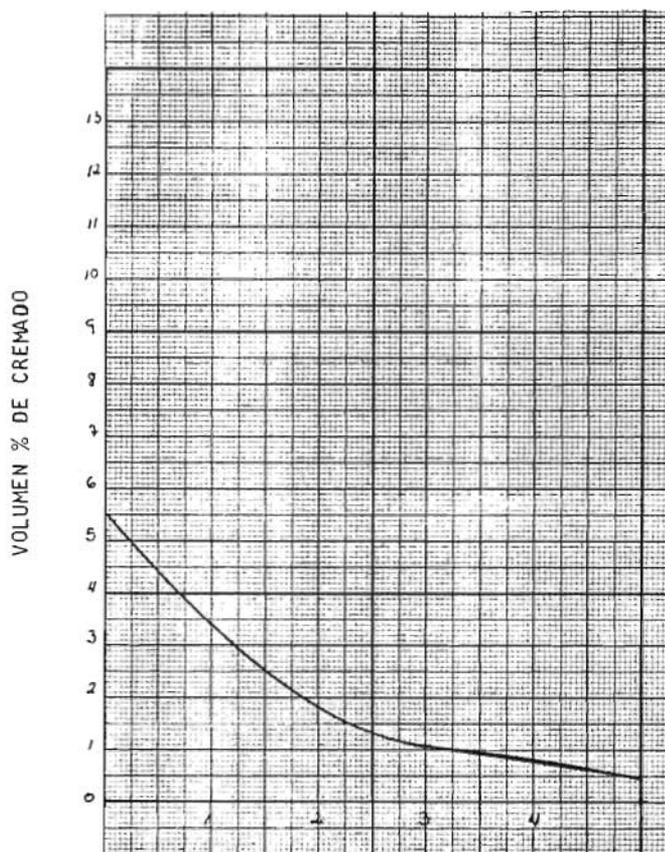


Figura 5. Efecto del tiempo de sacudimiento. Mayor agitación da mejor estabilidad pero no duplicará las condiciones de campo.



TIEMPO DE SACUDIMIENTO-MINUTOS

Figura 6. Efecto del tiempo de sacudimiento después de una hora en reposo. Un tiempo de 15" nos duplicará las condiciones de campo.

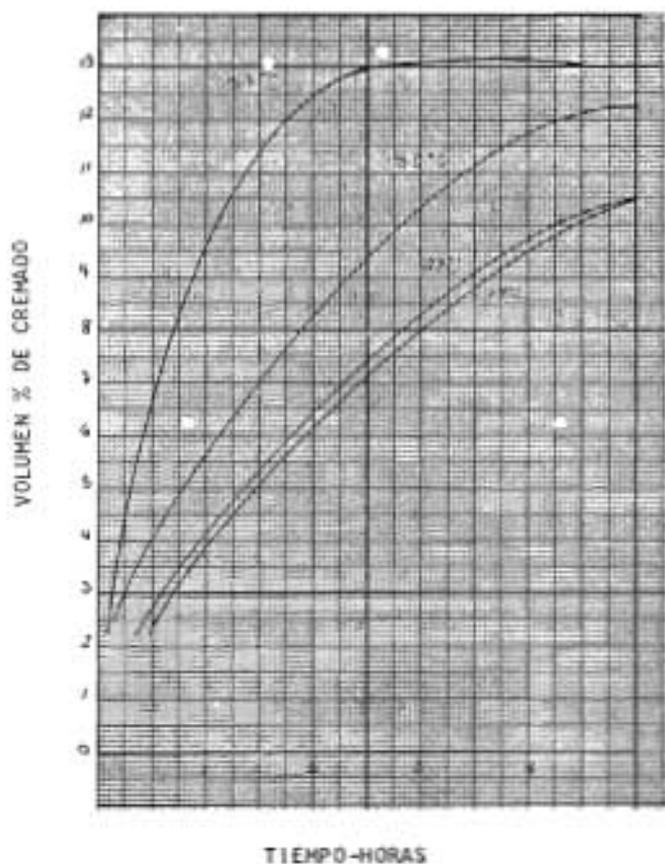
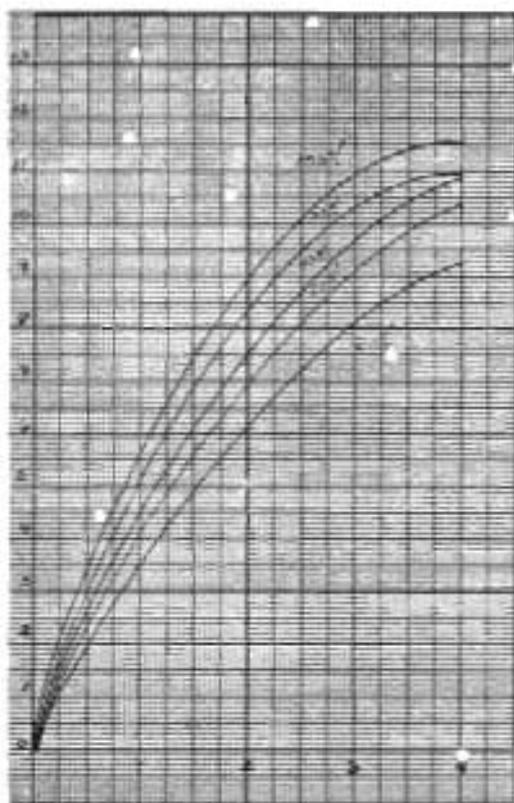


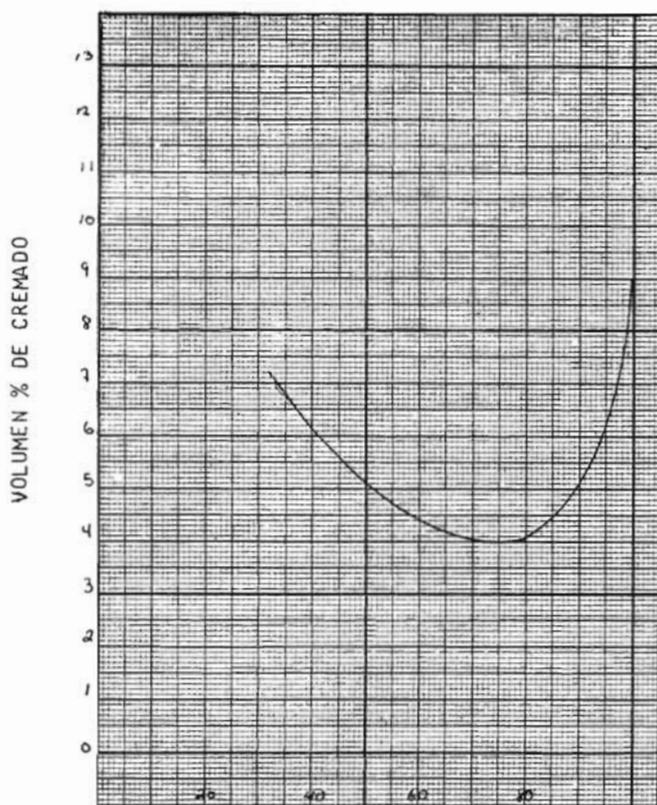
Figura 7. Efecto de la temperatura. Las temperaturas más bajas nos dan mayor estabilidad de la emulsión.

VOLUMEN % DE CREMADO



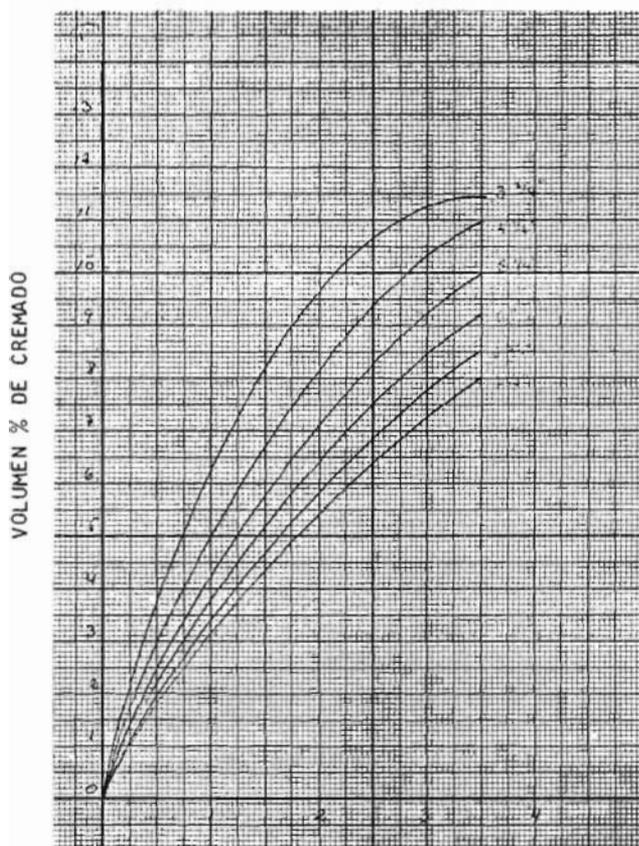
TIEMPO-HORAS

Figura 8. Efecto del volúmen de emulsión a volúmen de frasco. La estabilidad es máxima cuando el frasco está a dos tercios de su capacidad.



VOLUMEN DE LA EMULSION EN % DE LA CAPACIDAD DEL FRASCO.

Figura 9. Efecto del volúmen de emulsión en la estabilidad después de 1 hora. Nuevamente, la mayor estabilidad y la menor posibilidad de error es cuando el frasco está a dos tercios de su capacidad.



TIEMPO-HORAS

Figura 10. Efecto de la penetración de la emulsión. Con el aumento de la penetración de la emulsión, aumenta su estabilidad.

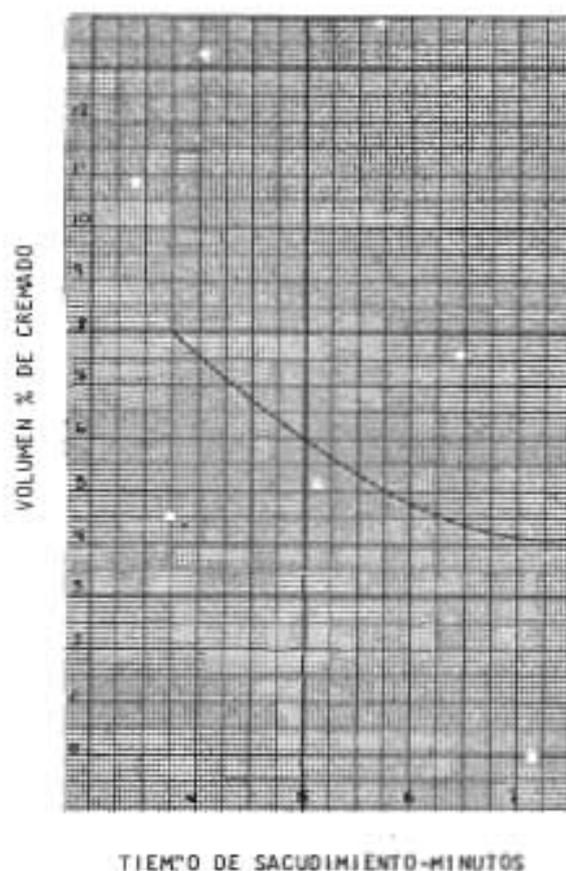


Figura 11. Volúmen en % de cremado después de una hora de reposo a varias penetraciones de emulsión. Nuevamente la estabilidad aumenta con la penetración.

## C O N C L U S I O N E S .

En el análisis de productos técnicos o formulados de Plaguicidas Organoclorados, se concluye lo siguiente:

El método de Stepanow propuesto en el presente trabajo, comparado con el método original, tiene ventajas en cuanto a tiempo, facilidad de desarrollo, económico y su exactitud fué encontrada en  $\pm 0.025\%$ .

Es por eso, que este método modificado es aplicable con una confiabilidad de  $\pm 0.084\%$  para el análisis de materiales técnicos o formulados.

Para Plaguicidas que presentan reacciones de deshidrohalogenación alcalina en medio alcohólico, el método específico comparado -- contra el general de Stepanow modificado, provee una mayor precisión de  $\pm 0.094\%$  contra  $\pm 0.169\%$ , lo que lo hace ser de mayor utilidad en este tipo de análisis.

En el caso de Plaguicidas Nitrogenados, debe vigilarse, al -- efectuar un análisis de material técnico y aún con mayor importancia en el de productor formulados, la presencia de derivados no activos del plaguicida, por lo que es propuesto en este trabajo para ello, -- la verificación espectrofotométrica en la región infrarroja, usando como solventes acetonitrilo y ciclohexano.

Los análisis espectrofotométricos para la cuantificación de estos plaguicidas, provee una precisión de  $\pm 1.5\%$ , mientras que los métodos no instrumentales aquí propuestos, llegan a proporcionar una -- precisión de  $\pm 0.5$  a  $\pm 1.0\%$ , si son llevados a cabo según el método

Para el análisis de ditiocarbamatos, tanto en materiales técnicos como en productos formulados, la precisión para el método descrito fué de  $\pm 0.14\%$ .

Sólo se encontró que en un grupo de plaguicidas organofosforados, los ditioposfatos, fué posible desarrollar un método analítico más completo que permitió no sólo la determinación del principio activo, sino también la de derivados no activos.

Por último podemos afirmar que, los métodos analíticos instrumentales (Espectrofotometría Infrarroja y Cromatografía de Gases o Líquidos), para la cuantificación de Plaguicidas, se consideren menos precisos que los químicos analíticos ordinarios, pero sin embargo son útiles en el caso de que se quiera identificar uno o varios productos de descomposición, que respondan cuantitativamente durante el curso de la valoración del material activo.

## B I B L I O G R A F I A

- Crafts, A.S.  
The Chemistry and Mode of Action of Herbicides.  
Interscience Publishers, 1961.
- Criddle, W.J. and Ellis, G.P.  
Spectral and Chemical Characterization of Organic Compounds.  
John Wiley & Sons, 1976.
- Farm Chemicals Handbook, 1971
- Gunther, Francis A. and Blinn, Roger C.  
Analysis of Insecticides and Acaricides.  
Interscience Publishers, Inc. Vol. VI
- Morrison, Robert Thornton and Boyd, Robert Neiloon  
Organic Chemistry  
Allyn and Bacon, Inc. 10a. Ed. 1971
- O'Brien, Richard D.  
Toxic Phosphorus Esters, Chemistry, Metabolism and Biological effects.  
Academic Press, 1960
- Specifications for Pesticides used in Public Health  
World Health Organization 3a. Edición 1967.
- Walker, B.J.  
Organophosphorus chemistry.  
Penguin Books, 1972
- Zweig, Gunter  
Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food additives  
Academic Press, Vols. I-VII