

INSTITUTO "LOPEZ-NEYRA" DE PARASITOLOGIA
UNIDAD DE BIOQUIMICA

APLICACION DEL MOLIBDATO AMONICO AL ANALISIS DE
PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS

J.A. García-López; M. Monteoliva y P. León

RESUMEN

Se realiza un estudio comparativo de cuatro reveladores para analizar plaguicidas organofosforados por cromatografía en capa fina. El revelador más sensible ha sido el formado por molibdato amónico y ácido nítrico. Se han ensayado 15 fases móviles y 2 fases fijas. Las mejores separaciones de los plaguicidas empleados se obtienen con hexano-acetona (70-30) y benceno-cloroformo (70-30), cuando se utilizan capas de silicagel 60 G.

SUMMARY

A comparative study has been done four revealers to analyze organophosphorus plaguicides by thin-layer chromatography. The most sensitive revealer was that formed by ammonium molybdate and nitric acid. 15 mobile phases and 2 stationary phases have been tested. The best separation of plaguicides were obtained using a mixture of hexane-acetone (70-30) and benzene-chloroform (70-30) on silicagel 60 G layers.

INTRODUCCION

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo de diversos métodos para identificar plaguicidas organofosforados por cromatografía en capa fina, utilizando el molibdato amónico en medio ácido. Estos métodos, aparte de su sencillez y economía, ofrecen la ventaja de permitir detectar toda clase de plaguicidas organofosforados y evitar la interferencia de otros plaguicidas, al ser el molibdato amónico un reactivo específico del grupo fosfato. Los métodos se basan en la hidrólisis del plaguicida por calentamiento y conversión del fosfato inorgánico formado, en fosfomolibdato por reacción con molibdato amónico.

MATERIAL Y METODOS

Se ha empleado un equipo de cromatografía en capa fina, Desaga. Los adsorbentes o fases fijas han sido silicagel 60 G y silicagel 60 GF-254, ambos de la casa Merck. Los eluyentes o fases móviles se indican en la Tabla II. Para la preparación y desarrollo de las placas se ha seguido la técnica de Randerath (1). Las soluciones patrón de los plaguicidas (diazinón, dimetoato, etión, malatión, metilparatión y paratión) se han hecho en hexano o en hexano-acetona, a concentración del 1 mg/ml, y a partir de esta se han preparado las diluciones de trabajo.

Reactivos de revelado:

- a) Molibdato amónico-ácido nítrico: Mezcla de molibdato amónico al 15 por ciento y ácido nítrico concentrado en la proporción de 2:1.
- b) Molibdato amónico-ácido sulfúrico (2).
- c) Molibdato amónico-ácido clorhídrico (3).
- d) Molibdato amónico-ácido perclórico (3).

RESULTADOS Y DISCUSION

La cromatografía en capa fina es un método sencillo, rápido y económico para analizar residuos de plaguicidas. Se han ensayado 15 fases móviles, 2 fases fijas y 4 reveladores para analizar los plaguicidas organosfosforados más frecuentemente utilizados en la Provincia de Granada.

En la tabla I se indican las cantidades detectadas de plaguicidas, variando la temperatura y el tiempo de calentamiento de las placas. De las condiciones ensayadas se eligen como idóneas las de 150°C durante 2 horas, por permitir detectar menor cantidad de plaguicidas.

Los valores de Rf ($\times 100$), que permiten identificar cada plaguicida, se representan en la tabla II, para los 15 eluyentes y los 2 adsorbentes. Los eluyentes que proporcionan mejores separaciones han sido hexano-acetona (70-30) y benceno-cloroforno (70-30), en capas de silicagel 60 G.

Las Tablas III y IV indican las mínimas cantidades detectadas de plaguicidas sin desarrollo y con desarrollo previo, respectivamente. El revelador más sensible ha sido el molibdato amónico-ácido nítrico, con el que se han detectado niveles de 0,03 μ ., siendo el diazinón y el dimetoato los plaguicidas de los que se detecta menor cantidad. Con el revelador molibdato amónico-ácido sulfúrico hemos obtenido una sensibilidad ligeramente superior a la obtenida por Satyanarayana (2) debido probablemente a que hemos sometido las placas a un calentamiento superior.

TABLA I

Cantidades mínimas de plaguicida detectadas en capa fina, sin desarrollo. Calentando a diferentes temperaturas y tiempos; Adsorbente Silicagel G-60. Revelador, Molibdato amónico-ácido nítrico. Expresado en microgramos.

P L A G U I C I D A

tº. °C	tiempo hr	DTAZINON	DIMETOATO	ETION	MALATION	M-PARATION	PARATION
110	2	3'00	0'30	1'00	3'00	2'00	1'00
110	3	1'00	0'30	1'00	3'00	2'00	1'00
150	1	0'08	0'07	0'09	0'30	0'09	0'10
150	1 ½	0'06	0'06	0'07	0'20	0'09	0'09
150	2	0'03	0'03	0'04	0'09	0'07	0'04
200	1	0'06	0'06	0'07	0'20	0'09	0'09
200	1 ½	0'04	0'04	0'05	0'10	0'07	0'05

TABLA II

Rf (x 100) en distintas fases móviles de los plaguicidas ensayados. Adsorbente, Silicagel G-60 (G) y Silicagel GF-60 (GF).

P L A G U I C I D A

	DTAZINON		DIMETOATO		ETION		MALATION		M-PARATION		PARATION	
	G	GF	G	GF	G	GF	G	GF	G	GF	G	GF
I	29	75	5	44	78	83	39	79	71	84	75	83
II	6	5	0	0	61	54	10	6	43	40	52	50
III	10	73	0	21	59	83	15	73	46	79	51	80
IV	78	61	9	8	81	76	68	66	74	69	78	72
V	9	24	0	0	65	71	14	29	54	60	59	64
VI	67	44	3	0	62	42	38	19	40	20	57	35
VII	8	72	17	12	89	82	79	75	83	75	88	78
VIII	8	43	0	4	64	87	11	52	49	68	58	72
IX	0	74	2	20	76	81	54	80	57	78	72	81
X	88	83	57	53	88	83	78	79	81	77	89	81
XI	84	81	21	31	86	83	67	76	68	75	75	82
XII	75	78	7	15	79	76	51	60	50	62	67	71
XIII	70	67	10	9	86	81	76	72	79	75	83	80
XIV	87	77	81	71	84	79	76	78	80	79	88	78
XV	94	89	92	89	95	89	95	88	95	89	95	86

FASES MÓVILES:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| I.- Cloroforno | II.- Benceno |
| III.- Cloroforno/Benceno (50/50) | IV.- Benceno/Acetona (90/10) |
| V.- Benceno/Cloroforno (90/10) | VI.- Hexano/Acetona (70/30) |
| VII.- Acetato de etilo/Hexano (60/40) | VIII.- Benceno/Cloroforno (70/30) |
| IX.- Hexano/acetato de etilo (70/30) | X.- Hexano/Acetona (40/60) |
| XI.- Hexano/Acetona (60/40) | XII.- Hexano/Acetona (65/35) |
| XIII.- Benceno/Acetato de etilo (70/30) | XIV.- Etanol |
| XV.- Acetona/Etanol/Agua (25/25/50) | |

TABLA III

Cantidades mínimas de plaguicidas detectadas por los distintos reveladores en capa fina sin desarrollo. Expresado en microgramos.

Revelador	P L A G U I C I D A					
	Diazinon	Dimetoato	Etion	Malation	M-Paration	Paration
Molibdato/A.nítrico	0'03	0'03	0'04	0'09	0'07	0'04
Molibdato/A.perclórico	0'05	0'05	0'05	0'09	0'09	0'06
Molibdato/A.clorhídrico	0'04	0'04	0'05	0'20	0'09	0'05
Molibdato/A.sulfúrico	0'06	0'06	0'07	0'20	0'10	0'06

TABLA IV

Cantidades mínimas de plaguicidas detectadas por los distintos reveladores en capa fina con desarrollo. Capa de Silicagel G-60; A) Hexano/Acetona (70/30) y B) Benceno/Cloroforno (70/30). Expresado en microgramos.

Revelador	P L A G U I C I D A											
	Diazinon		Dimetoato		Etion		Malation		M-Paration		Paration	
	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)
Molibdato/A.nítrico												
Molibdato/A.perclórico												
Molibdato/A.clorhídrico												
Molibdato/A.sulfúrico												

BIBLIOGRAFIA

1. RANDEATH, K.: Cromatografía en capa fina. Editorial Urmo, S.A. Bilbao. (1969).
2. SATYANARAYANA, A. y ROOSEVET, B.: Improved Ammonium Molybdate Method for Thin-Layer Chromatographic Detection of Organophosphate Residues. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63, 4. (1980).
3. STAHL, E.: Thin-Layer Chromatography. Edited by Egon Stahl. segunda edic. Berlín-Heidelberg-New York. (1969).