

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA



* 5 3 0 9 5 6 1 5 2 X *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

DETERMINACION DE HERBICIDAS
NITROFENOLES Y S-TRIAZINAS
POR VOLTAMPEROMETRIA DE
ADSORCION-REDISOLUCION

Directores:

F.J. Manuel de Villena Rueda

J.M. Pingarrón Carrazón

MARIA PEDRERO MUÑOZ

MADRID, 1993



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

Ciudad Universitaria
28040 Madrid (España)
Teléf. 394 43 31
Fax: 394 43 29

**LUIS MARIA POLO DIEZ, CATEDRATICO Y DIRECTOR DE ESTE
DEPARTAMENTO**

CERTIFICO: Que el presente trabajo, titulado "Determinación de herbicidas nitrofenoles y s-triazinas por voltamperometría de adsorción-redisolución", ha sido realizado en este departamento por Dña. María Pedrero Muñoz, bajo la dirección del Dr. D. Francisco Javier Manuel de Villena Rueda y del Dr. D. Jose Manuel Pingarrón Carrazón, Profesores Titulares de este departamento, constituyendo la Tesis Doctoral de su autora.

Madrid, Junio 1993

A mis padres

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid con la ayuda y colaboración de muchas personas. A todas ellas quiero expresar mi agradecimiento, en especial:

Al Prof. Dr. Don Francisco Javier Manuel de Villena Rueda y al Prof. Dr. Don Jose Manuel Pingarrón Carrazón, sus directores, por su inestimable ayuda, dedicación y paciencia.

Al Prof. Dr. Don Luis María Polo Díez, catedrático y director de este departamento, por haber puesto a mi disposición todos los medios necesarios para llevarlo a cabo.

A las Lcdas. Dña. Victoria Calvo Baza, Dña. Paloma Soriano Gil-Albarellos, Dña. Belén Casado Perdices y Dña. Rosa Alonso Velasco, por su generosa colaboración.

Y a todas aquellas personas que de una manera u otra han contribuido a su realización, en especial a Dña. M^a Pura Sotillo, a mis antiguos compañeros de trabajo en la E.T.S.I. de Montes y a mis amigas y amigos del departamento.

Asimismo, deseo expresar mi agradecimiento a la C.I.C.Y.T. (Programa Nacional de Tecnología de Alimentos) por la financiación del Proyecto de Investigación ALI 89-0055 y a la Comunidad de Madrid (Plan Regional de Investigación) por la financiación del Proyecto de Investigación C009/91, de los cuales formo parte como Investigadora y que han supuesto una inestimable ayuda para la consecución de los resultados que se recogen en esta Memoria.

Por último, muchas gracias a mi familia, en especial a mis padres, por su constante e incondicional apoyo durante todo el tiempo que ha durado la realización de este trabajo.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
I.1. DEFINICION Y CLASIFICACION DE PLAGUICIDAS	7
I.2. PLAGUICIDAS NITROFENOLICOS Y S-TRIAZINAS	17
I.2.1. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL DINOSEB	20
I.2.2. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LA METOPROTRINA Y LA TERBUTRINA	23
I.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	29
I.3.1. DETERMINACION DE DINOSEB	29
I.3.2. DETERMINACION DE METOPROTRINA Y TERBUTRINA	37
I.4. TECNICAS ELECTROANALITICAS UTILIZADAS	49
I.4.1. CRITERIOS PARA ELUCIDAR LA NATURALEZA DE LA CORRIENTE LIMITE DEL PROCESO POLAROGRAFICO ..	49
I.4.2. CRITERIOS DE REVERSIBILIDAD DEL PROCESO POLAROGRAFICO	52
I.4.3. DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA	55
I.4.4. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS α_{n_a} y k_f	56
I.4.5. TECNICAS VOLTAMPEROMETRICAS DE REDISOLUCION: FUNDAMENTO Y CLASIFICACION	58
I.4.5.1. Fundamento teórico de la voltamperometría de adsorción-redisolución	60
I.4.5.2. Electrodo utilizado en voltamperometría de adsorción-redisolución	63
I.4.5.3. Antecedentes bibliográficos: determinación de plagui- cidas por voltamperometría de adsorción-redisolución	66

I.5. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO	69
II. PARTE EXPERIMENTAL	71
II.1. REACTIVOS	73
II.2. INSTRUMENTACION	75
II.2.1. APARATOS	75
II.2.2. ELECTRODOS Y CELULAS DE TRABAJO	75
II.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	77
II.3.1. PREPARACION DE DISOLUCIONES	77
II.3.2. OBTENCION DE POLAROGRAMAS	78
II.3.3. OBTENCION DE CURVAS ELECTROCAPILARES	78
II.3.4. VOLTAMPEROMETRIA CICLICA	79
II.3.5. PREPARACION DEL ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO	79
II.3.6. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION ..	80
II.3.7. DETERMINACION EN MUESTRAS	81
II.3.7.1. Determinación de dinoseb en muestras de manzanas mediante polarografía diferencial de impulsos y mediante voltamperometría de adsorción-redisolución	81
II.3.7.2. Determinación de dinoseb en muestras de zumo de manzana mediante voltamperometría de adsorción-redisolución	82
II.3.7.3. Determinación de metoprotrina y terbutrina en muestras de peras mediante polarografía diferencial de impulsos	82
II.3.7.4. Determinación de metoprotrina y terbutrina en muestras de aguas potables y procedentes del riego de cultivos mediante voltamperometría de adsorción-redisolución	83

III. RESULTADOS Y DISCUSION	85
III.1. ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LOS HERBICIDAS	87
III.1.1. INFLUENCIA DEL pH	89
III.1.1.1. Dinoseb	89
III.1.1.1.1. Polarografía tast o de muestreo de corriente	89
III.1.1.1.2. Polarografía diferencial de impulsos	93
III.1.1.2. Metoprotrina y terbutrina	100
III.1.1.2.1. Polarografía tast	100
III.1.1.2.2. Polarografía deferencial de impulsos	102
III.1.2. DETERMINACION DE LA NATURALEZA DE LA CORRIENTE LIMITE DE LOS PROCESOS DE REDUCCION POLAROGRAFICA	107
III.1.2.1. Efecto de la altura corregida del depósito de mercurio sobre la intensidad límite	107
III.1.2.2. Influencia de la temperatura sobre la corriente límite	116
III.1.2.3. Influencia de la concentración de cada herbicida sobre la intensidad límite	118
III.1.3. ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD DE LOS PROCESOS DE REDUCCION	122
III.1.3.1. Polarografía tast	122
III.1.3.1.1. Análisis logarítmico de los polarogramas	122
III.1.3.1.2. Criterio $E_{3/4}-E_{1/4}$	134
III.1.3.2. Polarografía diferencial de impulsos	135
III.1.3.2.1. Efecto de la amplitud del impulso sobre el potencial de pico, la intensidad de pico y la anchura de pico en la semialtura	135
III.1.3.3. Voltamperometría cíclica	143
III.1.4. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION ..	152
III.1.5. DETERMINACION DE αn_p Y k^o_f	153

III.1.6. MECANISMOS DE REDUCCION POLAROGRAFICA	158
III.1.6.1. Dinoseb	158
III.1.6.2. Metoprotrina y terbutrina	163
III.1.7. CARACTERISTICAS ANALITICAS	165
III.1.8. ESTUDIOS DE INTERFERENCIAS	174
III.2. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION SOBRE EL ELECTRODO DE GOTA COLGANTE DE MERCURIO	181
III.2.1. CURVAS ELECTROCAPILARES	181
III.2.2. VOLTAMPEROMETRIA CICLICA	185
III.2.3. ESTUDIO SISTEMATICO DE LAS VARIABLES EXPERI- MENTALES QUE AFECTAN A LA SEÑAL OBTENIDA	194
III.2.3.1. Efecto del pH	195
III.2.3.1.1. Dinoseb	196
III.2.3.1.2. Metoprotrina y terbutrina	200
III.2.3.2. Efecto del potencial de acumulación	204
III.2.3.3. Efecto del tiempo de acumulación	209
III.2.3.3.1. Dinoseb	210
III.2.3.3.2. Metoprotrina y terbutrina	213
III.2.3.4. Efecto del tiempo de reposo	217
III.2.3.5. Efecto del tamaño de gota	219
III.2.3.6. Efecto de la velocidad de agitación	221
III.2.3.7. Efecto de la velocidad de barrido del potencial	223
III.2.3.8. Efecto de la amplitud del impulso	228
III.2.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LOS METODOS DESARROLLADOS	230
III.2.4.1. Dinoseb	230
III.2.4.2. Metoprotrina y terbutrina	236

III.2.5. ESTUDIO DE INTERFERENCIAS	242
III.2.5.1. Influencia de la presencia de otros herbicidas sobre la res- puesta voltamperométrica del dinoseb	243
III.2.5.2. Influencia de otros herbicidas sobre las respuestas voltamperométricas de la metoprotrina y de la terbutrina ...	245
III.2.5.3. Curvas de calibrado de los herbicidas en presencia de interferentes	249
III.3. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION SOBRE ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO	263
III.3.1. FORMACION DE LA PELICULA DE MERCURIO	265
III.3.1.1. Pretratamiento del electrodo rotatorio de carbono vitrificado	265
III.3.1.2. Deposición de la película de mercurio	267
III.3.1.2.1. Potencial de deposición del mercurio	270
III.3.1.2.2. Tiempo de deposición del mercurio	272
III.3.1.2.3. Velocidad de rotación del electrodo	274
III.3.1.2.4. Temperatura de formación de la película	275
III.3.2. DETERMINACION DE DINOSEB	277
III.3.2.1. Influencia de las variables experimentales sobre las señales de redisolución del dinoseb	279
III.3.2.2. Características analíticas	290
III.3.2.3. Estudio de interferencias	295
III.4. APLICACION DE LOS METODOS DESARROLLADOS A LA DETERMINACION DE LOS HERBICIDAS EN DIVERSAS MUESTRAS	299
III.4.1. DETERMINACION DE DINOSEB EN MANZANAS	299
III.4.1.1. Polarografía diferencial de impulsos	301
III.4.1.2. Voltamperometría de adsorción-redisolución sobre	

el electrodo de gota colgante de mercurio	304
III.4.2. DETERMINACION DE DINOSEB EN ZUMOS DE MANZANA	308
III.4.2.1. Voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio	308
III.4.2.2. Voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de película de mercurio	312
III.4.3. DETERMINACION DE METOPROTRINA Y TERBUTRINA EN PERAS	316
III.4.4. DETERMINACION DE METOPROTRINA Y TERBUTRINA EN AGUAS POTABLES Y AGUAS PROCEDENTES DEL RIEGO DE CULTIVOS	320
III.5. NUEVAS TENDENCIAS DE LA VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION: SU EMPLEO EN MEDIOS DISPERSOS	329
III.5.1. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION DE TERBUTRINA EN MEDIOS DISPERSOS	334
III.5.1.1. Elección del tensoactivo	334
III.5.1.2. Variación de la intensidad de pico y del potencial de pico con la concentración de pentanosulfonato sódico	336
III.5.1.3. Medio emulsionado: obtención y estabilidad de la emulsión	339
III.5.1.3.1. Influencia del volumen de fase orgánica y de la concentración de tensoactivo sobre la intensidad de pico y el potencial de pico	340
III.5.1.3.2. Tiempo de emulsificación	344
III.5.1.4. Estudio sistemático de las variables que afectan al proceso de adsorción-redisolución	348
III.5.1.5. Características analíticas	364

IV. CONCLUSIONES	369
IV.1. POLAROGRAFIA DEL DINOSEB, DE LA METOPROTRINA Y DE LA TERBUTRINA	371
IV.2. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION DEL DINOSEB, DE LA METOPROTRINA Y DE LA TERBUTRINA SOBRE EL ELECTRODO DE GOTA COLGANTE DE MERCURIO	379
IV.3. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION DEL DINOSEB SOBRE ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO	389
IV.4. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION EN MEDIOS DISPERSOS	394
V. BIBLIOGRAFIA	399

I. INTRODUCCION

El rápido crecimiento que la producción agrícola ha venido experimentando en las últimas décadas se debe, entre otras causas, a la protección que diversos cultivos han recibido mediante la aplicación de plaguicidas que han contenido las pérdidas de cultivos ocasionadas por insectos, plagas, enfermedades, malas hierbas, etc.. Importantes al respecto son los datos disponibles, en Salud Pública, sobre reducción de mortalidad por enfermedades como la malaria (1, 2).

Sin embargo, el uso masivo de plaguicidas en agricultura ha tenido, aparte de sus innegables beneficios, un impacto negativo en el medio ambiente debido a sus distintos niveles de toxicidad, su persistencia, acumulación en tejidos, efecto en otros organismos, y, en definitiva, perjuicio ecológico. Estos efectos adversos han provocado un aumento del interés público en el efecto de los plaguicidas en el medio ambiente y su presencia en sustancias de consumo humano, lo que ha originado la necesidad de llevar a cabo un control riguroso de la concentración de estas sustancias en aguas, cultivos, alimentos y en fluidos y tejidos animales. En la Figura 1 se ilustra el impacto de los plaguicidas en el medio ambiente.

La mayor parte de los países desarrollados tienen alguna ley que controla el uso de los plaguicidas. Así, ya en 1974, el Programa Conjunto FAO/OMS para la Vigilancia de la Contaminación de los Alimentos y de los Piensos permitió establecer límites de agentes contaminantes en las reglamentaciones técnico sanitarias españolas. Por otra parte, siguiendo las Directivas de la Comunidad Económica Europea, en 1987 se fijaron en nuestro país los contenidos máximos de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas (3). La CEE también ha establecido en sus directivas los límites máximos de plaguicidas que deben contener las aguas para consumo humano. Así, para cada plaguicida, la Concentración Máxima Admisible (MAC) es de $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb), mientras que para plaguicidas totales es de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (4). En España, las aguas superficiales susceptibles de ser destinadas al consumo humano se clasificaban en tres grupos, según fuera el grado de tratamiento que debían recibir para su potabilización (5).

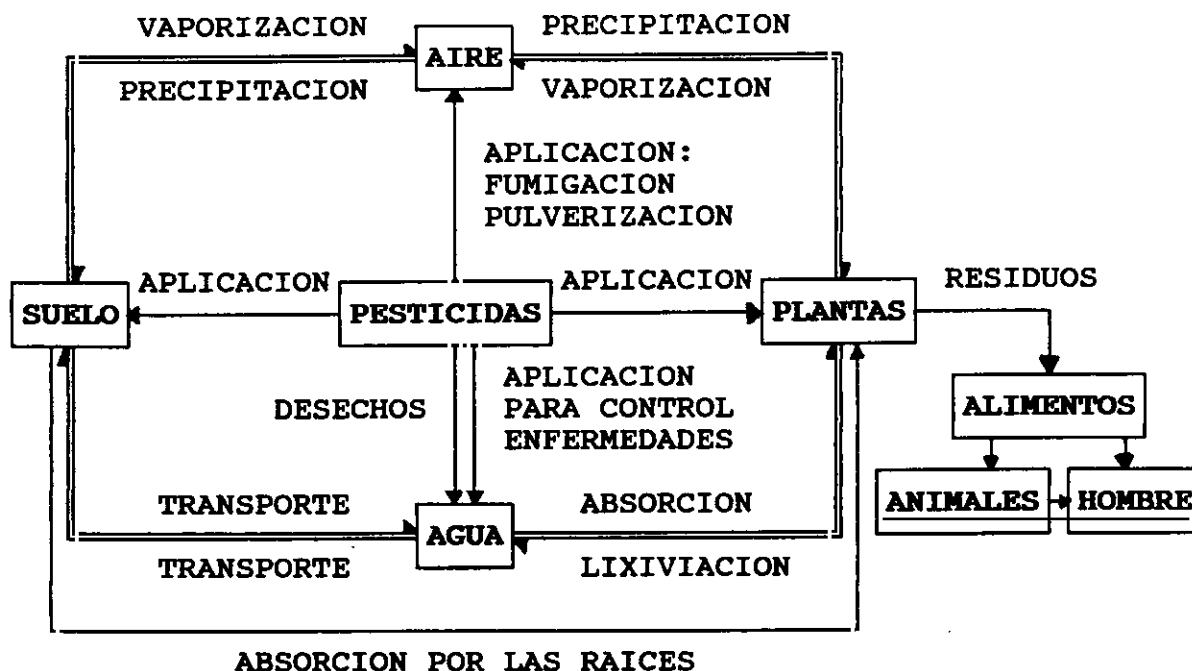


Figura 1. Impacto de los pesticidas en el medio ambiente.

Cada grupo podía contener la concentración máxima de plaguicidas totales que se indica a continuación:

- 1.- Tipo A1 (tratamiento físico simple y desinfección): 0.001 mg L^{-1} .
- 2.- Tipo A2 (tratamiento físico normal, tratamiento químico y desinfección): 0.0025 mg L^{-1} .
- 3.- Tipo A3 (tratamiento físico y químico intensivos, afino y desinfección): 0.005 mg L^{-1} .

Posteriormente, sin embargo, se ha fijado la concentración máxima admisible de plaguicidas en $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ por sustancia individualizada y $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ en total (6).

En los últimos años se está trabajando en este Departamento de Química

Analítica en el establecimiento y desarrollo de nuevos métodos analíticos para la determinación de plaguicidas orgánicos en diferentes tipos de muestras, principalmente alimentos. En la actualidad existen métodos analíticos muy diversos para la determinación de plaguicidas, destacando por presentar un elevado número de aplicaciones los basados en técnicas cromatográficas, en particular de gases. Sin embargo, la gran variedad de plaguicidas, y de muestras en las que se pueden encontrar hace que se continúe investigando en el desarrollo y puesta a punto de nuevos métodos más rápidos y selectivos, y que se apliquen nuevas técnicas, en ocasiones resultado del acoplamiento de las ya existentes, con el fin de obtener datos cada vez más sensibles y fiables.

Debido a que muchos de los compuestos orgánicos utilizados como plaguicidas contienen grupos electroactivos, tanto en oxidación como en reducción, las técnicas voltamperométricas y polarográficas están abriendo nuevos caminos para la determinación de la creciente variedad de plaguicidas. La gran aplicabilidad de estas técnicas se debe, fundamentalmente a que: 1) la información que suministran acerca de los mecanismos electroquímicos puede correlacionarse con procesos metabólicos en organismos vivos; 2) el avance producido en la electrónica instrumental, dando lugar a las modernas técnicas electroanalíticas e incluyendo la tecnología de microprocesación y adquisición de datos, posibilita análisis de gran sensibilidad y precisión; y 3) el empleo como métodos de detección electrométrica en sistemas de flujo amplía enormemente las posibilidades de automatización de los métodos electroanalíticos.

Por todo ello, las técnicas electroanalíticas pueden resultar competitivas con las referidas anteriormente, incluso más adecuadas en algunos casos particulares, por su sensibilidad, precisión y posibilidad de simplificar la metodología analítica, eliminando algunas etapas del proceso analítico como puede ser la derivatización o reduciendo el "clean-up", lo que conduce a métodos más rápidos. Asimismo, requieren una instrumentación más sencilla y por consi-

guiente un menor coste.

Entre las diversas técnicas electroquímicas que se pueden utilizar, las que proporcionan mayor sensibilidad son las llamadas técnicas de modulación, entre las que cabe destacar la polarografía diferencial de impulsos (DPP). Así, con los procedimientos polarográficos habituales de estas técnicas es frecuente alcanzar niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$, que incluso pueden rebajarse mediante la aplicación de períodos de preconcentración del analito, previos a su medida cuantitativa (técnicas de redisolución o "stripping").

I.1. DEFINICION Y CLASIFICACION DE LOS PLAGUICIDAS

Se denominan plaguicidas o pesticidas las sustancias que sirven para combatir las plagas de los cultivos, el ganado, los animales domésticos y del hombre y su ambiente (7).

Los plaguicidas se pueden clasificar en: insecticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, antibióticos, rodenticidas y, un último grupo constituido por los atrayentes, repelentes y esterilizantes de insectos.

1.- Insecticidas.

Son sustancias que presentan toxicidad para los insectos, entre las que cabe destacar los siguientes grupos:

A) *Insecticidas halogenados*: generalmente contienen cloro en su molécula.

Son ejemplos:

- 1) DDT y análogos, entre los que se pueden citar DFDT, DMDT, rotano, prolán, bulén, dilén y pertano. Este tipo de insecticidas presenta un espectro de acción muy amplio y persistencia notable.
- 2) HCH y Lindano, concentrado emulsionable del primero con potente acción por contacto y por ingestión.
- 3) Compuestos diénicos clorados; entre ellos se pueden distinguir varios subgrupos:
 - Aldrín, dieldrín y endrín, los tres muy activos, sobre todo, por contacto y por ingestión.
 - Clordano y heptacloro, insecticidas eficaces y persistentes, usados, sobre todo, contra insectos masticadores.

- Telodrin y tiodán (endosulfán). El telodrin es uno de los insecticidas clorados más activos, pero su uso está muy restringido por su toxicidad; la efectividad del tiodán es semejante a la del DDT.
- Alodán, que, por su baja toxicidad, se usa para desinfectar graneros y alimentos almacenados y también en ganadería.

4) Terpenos clorados, entre los que destaca por su gran actividad insecticida el toxafeno. Este es un insecticida de acción lenta que se utiliza profusamente para combatir las plagas del algodón.

B) *Insecticidas fosforados*: derivados de la estructura fundamental del ácido fosfórico, se aplican ampliamente para combatir numerosas especies de insectos. Algunos como el maltión, son eficaces contra toda clase de pulgones, mientras que otros como el clortión, sólo son efectivos sobre algunas especies. Pueden ser:

- 1) Esteres, entre los que pueden distinguirse varios subgrupos de acuerdo a su estructura:
 - fosfóricos: maled, fosfín, bidrin, entre otros
 - tiofosfóricos: clortión, dicaptón, metilparatión
 - ditiofosfóricos: malatión, cidal, ekatín
 - fosfónicos: dipterex, EPN, agritox
 - fosfínicos: agvitor

2) Amidas: se pueden citar como ejemplos: dimefox y mipefox.

C) *Insecticidas carbamatos, nitrofenoles y sulfocianuros*:

- 1) Los carbamatos, son derivados del ácido carbámico y se clasifican según su estructura en:

- N-metilcarbamatos: sevín y zectrán.
- N,N-dimetilcarbamatos: isolán, pyrolán y dimetán.

El más difundido es el sevín o carbaryl que ha tenido gran éxito en España en la lucha contra el escarabajo de la patata, que había desarrollado resistencia contra el DDT.

- 2) **Nitrofenoles:** entre los que cabe destacar DNOC, dinoseb y DNOCHP. Son efectivos como insecticidas, acaricidas, herbicidas y fungicidas.
- 3) **Sulfocianuros:** los más importantes son letanos y tanite. Se utilizan en forma de aerosoles y en pulverizaciones de formulados con queroseno como disolventes, para combatir las moscas domésticas y las plagas del ganado.

D) *Aceites insecticidas y acaricidas:* algunos aceites procedentes de la destilación del petróleo tienen una acción insecticida y acaricida. El principal uso de estos aceites es la lucha contra los insectos y los ácaros que atacan los frutales. Los aceites referidos pueden ser saturados o no saturados, y aromáticos (éstos últimos de mayor toxicidad).

2.- Acaricidas.

Son plaguicidas con toxicidad para arácnidos de pequeño tamaño que, según su estructura química, se pueden clasificar en:

A) *Compuestos con azufre:*

- 1) **Sulfitos:** como el aramite y el smite.
- 2) **Sulfonatos:** fensón y clorfensón, fundamentalmente ovicidas, y genite que actúa sobre huevos en eclosión y sobre larvas.
- 3) **Sulfonas:** sulfenona y tedión que provoca la esterilidad de los huevos

procedentes de ácaros tratados.

- 4) Sulfuros (tioéteres): clorbenside, acaricida que actúa sobre huevos en eclosión y sobre larvas.

B) *Análogos del DDT*: keltane y clorobencilato (larvicidas), DMC (ovicida, larvicida y adulticida) y neotrán.

C) *Derivados nitrados*: karatane y binapacril, que es el más tóxico de todos los acaricidas.

D) *Fosforados*: derivados de la estructura fundamental del ácido fosfórico, se clasifican en:

- 1) Esteres fosfóricos: naled y fosdrín.
- 2) Esteres tiofosfóricos: metasistox.
- 3) Esteres ditiofosfóricos: rogor, fitios, tritión, fenkaptón, delnav y etián.
- 4) Amidas de ácido pirofosfórico: schradán.
- 5) Fosfonatos: EPN.

E) *Otros*:

- 1) Derivados de cloropentano: pentac.
- 2) Derivados de quinoxalidina: eradex.
- 3) Derivados de formamidina: clordimeform.

3.- Fungicidas.

Dentro de este grupo de plaguicidas, con toxicidad para los hongos y protectores bien de semillas, bien de follaje y brotes o bien de frutos, se pueden distinguir los siguientes grupos:

A) Tiocarbamatos: entre ellos cabe distinguir los subgrupos:

- 1) Ditiocarbamatos: ferbam, usado en frutales, patata y tabaco, y ziram, utilizado en frutales y frutas hortícolas.
- 2) Etilén-bis-ditiocarbamatos: maneb, usado en patata, tomate, tabaco y fruta y zineb, utilizado en frutales, remolacha, etc..
- 3) Tiuramdisulfuros: tiram, usado en frutales, vid, frutas hortícolas y plantas ornamentales.

B) Heterociclos: engloban los siguientes tipos de compuestos:

- 1) Imidazoles: gliodín.
- 2) Bencimidazoles: benomil, fugilón, etc..
- 3) Triazinas: direne.
- 4) Tiazoles: wepsin.
- 5) Heterociclos con oxígeno y azufre: drazoxodón, tenazol, tersacur, milone, etc..
- 6) Etalimidias: captán, faltán y difolatán.

C) *Funciones básicas con radicales liposolubles*: en este apartado se agrupan aquellos fungicidas orgánicos cuyo grupo básico es una base nitrogenada no heterocíclica; el más importante es el cyprex o dodine, utilizado principalmente en fruticultura.

D) *Quinonas*: cuyos principales derivados son: cloranilo (utilizado para proteger las semillas), diclón (para semillas y frutales), benquinox (para desinfección de semillas) y ditianón (utilizado en cultivos tropicales).

E) *Fenoles y derivados*, que se pueden clasificar en:

- 1) Clorofenoles, de los que los más utilizados son el 2,4,5-triclorofenol y el pentaclorofenol. Son fungicidas y bactericidas muy activos.
- 2) Nitrofenoles: son buenos insecticidas y herbicidas. De ellos los más activos son los dinitromonoalquilfenoles, como el dinitro-o-cresol y el dinoseb, los cuales tienen también importantes propiedades fungicidas y bactericidas. Otros ejemplos son el dinobutón, el dinocap y la oxina que fue el primer fungicida de este tipo en que se encontraron propiedades sistémicas.

F) *Otros fungicidas orgánicos*: se encuentran en este grupo el pentacloronitrobenzeno (PCNB) y análogos, de ellos, éste el más utilizado debido a su potente actividad fungicida.

G) *Derivados organometálicos*:

- 1) Derivados de los compuestos orgánicos de mercurio, como el panogén y el ceresán. Son productos de toxicidad elevada y, algunos como el cianuro de metilmercurio, son los plaguicidas más tóxicos que se manejan. Se utilizan fundamentalmente para la desinfección de semillas, aunque algunos son también importantes para tratamientos de cultivos frutales.
- 2) Derivados de los compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo, cabe citar el brestán, el Du Ter y el butinox. Su uso agrícola principal es la desinfección de semillas, aunque también se emplean como fungicidas en la industria textil, papelera y de pinturas.

4.- Herbicidas.

Son plaguicidas utilizados contra las malas hierbas. Se puede establecer la clasificación que se indica a continuación, en la que se incluyen algunos de los

compuestos más representativos de cada grupo.

A) *Fenoxiácidos y derivados*: destacan por su fuerte actividad herbicida, que permite utilizarlos en dosis muy pequeñas y económicas, y por su gran selectividad. Son ejemplos el 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético), el 2,4,5-T (ácido triclorofenoxiacético) y el MCPA (ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético).

B) *Carbamatos*, como el IPC (N-fenilcarbamato de isopropilo) y el C1ICP ((N-3-clorofenil)-carbamato de isopropilo). Se aplican principalmente para eliminar hierbas de hoja estrecha en cultivos de hoja ancha, pero también se utilizan para eliminar hierbas anuales en cultivos de leguminosas.

C) *Ácidos alifáticos clorados*:

- TCA (ácido tricloroacético) que en altas dosis puede inhibir la germinación;
- dalapón (ácido 2,2-dicloropropiónico), más activo, es selectivo contra las hierbas de hoja estrecha, pero también inhibe el crecimiento de otras plantas, especialmente cuando son jóvenes.

D) *Ácidos aromáticos halogenados*: se utilizan generalmente en tratamientos de postemergencia, aplicándose sobre todo, en cultivos de cereales. Entre ellos cabe citar el ácido 2,3,6-triclorobenzoico, el ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y los derivados de benzonitrilo, como por ejemplo, el ionixil (4-hidroxi-3,5-diyodobenzonitrilo) que interfiere en la fotosíntesis y cuya acción herbicida se produce en los períodos de iluminación.

E) *Ureas sustituidas*: se utilizan principalmente como esterilizantes en terrenos donde se quiere evitar el crecimiento de todas las plantas y en tra-

tamientos de preemergencia. Son ejemplos el fenurón ((3-fenil)-1,1-dimetilurea) y el monurón ((3-p-clorofenil)-1,1-dimetilurea).

F) *Cloroacetamidas sustituidas:*

- CDEA (N,N-dietil- α -cloroacetamida)
- Radox (N,N-dialil- α -cloroacetamida)

Se utilizan principalmente en tratamientos de preemergencia en cereales y cebollas.

G) *Anilidas sustituidas:*

- propanilo o Stam F-34 (N-(3,4-diclorofenil-propioamida))
- dicril (N-(3,4-diclorofenilmetacrilamida))

Son eficaces como herbicidas de postemergencia. Se emplean frecuentemente para combatir las hierbas del arroz y otros cereales y en cultivos de hortalizas.

H) *Triazinas herbicidas:*

- simazina (2-cloro-4,6-di-(etilamino)-s-triazina)
- atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina)
- terbutrina (2-terbutilamino-4-etilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina)
- metoprotrina (2-isopropilamino-4-(3-metoxipropilamino)-6-metiltio-1,3,5-triazina)

Se utilizan en campos donde se quiere realizar un control selectivo y prolongado de hierbas, empleándose generalmente en tratamientos de pre-

emergencia y, en algunos casos, de postemergencia.

I) *Diazinas*: son derivados del uracilo, de la pirimidina y de la tiadizina, por ejemplo:

- terbacilo (5-cloro-6-metil-3-terbutiluracilo) que inhibe la fotosíntesis. Es muy persistente y se usa como herbicida para los cultivos de caña de azúcar y frutales;
- hidrazida maléica (3,6-dihidroxipiridazina) que se acumula en hojas y brotes reduciendo la respiración de las plantas. Se ha utilizado en cultivos de guisantes para extirpar malas hierbas;
- dazomet (3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-1,3,5-tiadiazina-2-tiona)

J) *Otros compuestos*: en este apartado se incluyen algunos derivados del ácido ftálico, compuestos fluorados derivados de dipiridilo, fenoles sustituidos y otros.

5.- Antibióticos.

Inhiben el desarrollo de los microorganismos.

6.- Rodenticidas.

Causan la muerte de los ratones y otros roedores. Por ejemplo, warfarina, cumaclor, cumafuril, etc..

7.- Atrayentes, repelentes y esterilizantes de insectos.

Son ejemplos, de atrayentes el metileugenol, de repelentes el ftalato de dimetilo, y de esterilizantes el afolato. Todos ellos contribuyen a la destrucción de insectos.

I.2. PLAGUICIDAS NITROFENOLICOS Y S-TRIAZINAS

En esta Memoria nos hemos centrado en tres plaguicidas, dinoseb, perteneciente al grupo de los nitrofenoles, y metoprotrina y terbutrina, incluidas dentro de las triazinas. Estos plaguicidas han sido escogidos por su interés toxicológico (toxicidad y persistencia), así como por sus propiedades sobre electrodos de mercurio, como se demostrará posteriormente.

En este apartado presentan las propiedades físicas y químicas de los plaguicidas estudiados.

Dentro de la familia de los nitrofenoles se encuentra un grupo de plaguicidas con una marcada acción insecticida, que es mayor en sus alquil y en sus cicloalquilderivados. El aumento del número de átomos de carbono en la cadena lateral acrecienta su eficacia insecticida y disminuye la toxicidad y la fitotoxicidad. Poseen además acción herbicida y algunos son fungicidas y acaricidas conociéndose también algunos que actúan como molusquicidas, bactericidas y reguladores del crecimiento de las plantas. Los más conocidos de este grupo son el DNOC (4,6-dinitroortocresol), el DNO-CHP (2-ciclohexil-4,6-dinitrofenol) y el DNBP o DNBS (2-sec-butil-4,6-dinitrofenol) que recibe el nombre comercial de "dinoseb" (7, 8).

Varios 2,4-dinitrofenoles sustituidos, como tales o como sales de aminas alifáticas (trietanolamina o isopropanolamina) o de álcalis (hidróxidos sódico, potásico o amónico) se venden bajo muchos nombres comerciales, frecuentemente con un sufijo que indica la formulación. Algunos de estos compuestos están relacionados con el 2,4-dinitrofenol, que como plaguicida tiene un uso limitado, pero que se ha utilizado ampliamente como droga y en conexión con sus efectos bioquímicos. Sólo diferencias mínimas en la estructura de estos compuestos determinan si son útiles como fungicidas, herbicidas o insecticidas. Varios de ellos

tienen más de una utilidad, sin embargo, todos tienen el mismo tipo de acción sistémica en los mamíferos. Difieren en la facilidad con que son absorbidos por la piel, lo que da lugar a una diferencia importante en el peligro que suponen para los trabajadores. Asimismo difieren en su mayor o menor capacidad de producir cataratas.

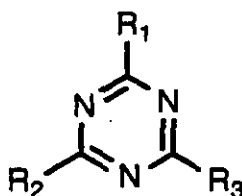
De los seis dinitrofenoles isómeros, aquellos con los grupos nitro en las posiciones 2 y 4 y 3 y 4 estimulan el consumo de oxígeno, mientras que aquellos con grupos nitro en las posiciones 2 y 5 no presentan esta propiedad. Por otro lado, el 2,4-dinitrofenol no produce metomoglobina, pero los isómeros 2,3-, 2,5-, 2,6- y 3,4- sí lo hacen (8).

El 2,4- y el 3,4-dinitrofenol desacoplan la fosforilación oxidativa de tal manera que se da un aumento del consumo de oxígeno y de la producción de calor, pero una disminución de la captación de energía en compuestos tales como la trifosfatoadenosina, necesaria para el movimiento muscular y muchas otras funciones vitales.

De entre estos plaguicidas se ha elegido para su estudio en esta Memoria el dinoseb (I).

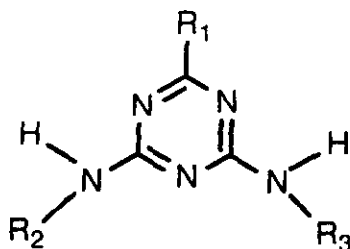
En cuanto a las triazinas, son un tipo de herbicidas selectivos introducidos por J.R. Geigy hacia 1950 (1). Se encuentran entre los plaguicidas más ampliamente utilizados, tanto en la agricultura como en la industria. Este grupo de compuestos actúa interfiriendo en el intercambio fotosintético de electrones.

De estructura general:



se clasifican, de acuerdo con los sustituyentes que posean, en:

- 1.- **Derivados con dos átomos de cloro y otro sustituyente.** Son muy inestables, y aunque algunos tienen una marcada acción herbicida, su efecto residual es nulo, y tienen poco interés práctico.
- 2.- **Derivados con un átomo de cloro y otros dos sustituyentes.** Entre ellos se encuentra la clorazina, perteneciente a la familia de las cloro-bis-(dialquilamino)-s-triazinas, que fue el primer herbicida triazínico utilizado. Otros derivados amínicos análogos son la simazina, la atrazina y la propazina, del grupo de las cloro-bis-(alquilamino)-s-triazinas, de mayor actividad herbicida y más utilizados en la actualidad que los anteriores. También pertenecen a este grupo las cloroalquiloxitriazinas o clorofenoxitriazinas, pero carecen de actividad herbicida.
- 3.- **Derivados sin cloro en su molécula.** Estos se clasifican, a su vez, en tres subgrupos:
 - a) 2,4-bis-(alquilamino)-6-alquiloxi-s-triazinas: entre ellas destacan, por su actividad, la prometrona (2,4-diisopropildiamino-6-metoxi-1,3,5-triazina) y la atratona (2-etilamino-4-isopropilamino-6-metoxi-1,3,5-triazina).
 - b) 2,4-bis-(alquilamino)-6-alquilmercapto-s-triazinas: los compuestos más interesantes son la ametrina (2-etilamino-4-isopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina), prometrina (2,4-diisopropildiamino-6-metiltio-1,3,5-triazina), metoprotrina (2-isopropilamino-4-(3-metoxipropilamino)-6-metiltio-1,3,5-triazina) y terbutrina (2-terbutilamino-4-etilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina), cuya estructura general se muestra a continuación:

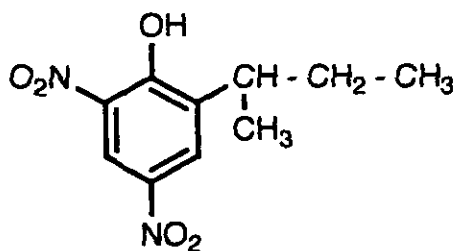


- c) s-triazinas triaminosustituidas: actualmente se inicia la aplicación agrícola, como herbicidas, de algunos compuestos triaminosustituidos entre los que puede destacarse la tris-(etilamino)-s-triazina. Otros compuestos de este tipo, con grupos de etilenimino, se utilizan como esterilizantes de insectos.

De entre estos pesticidas se han elegido la terbutrina (II) y la metoprotrina (III) para su estudio en esta Memoria.

I.2.1. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL DINOSEB

La fórmula molecular desarrollada del dinoseb (I), de fórmula empírica $C_{10}H_{12}N_2O_5$ (Pm 240.2), se indica a continuación:



(I)

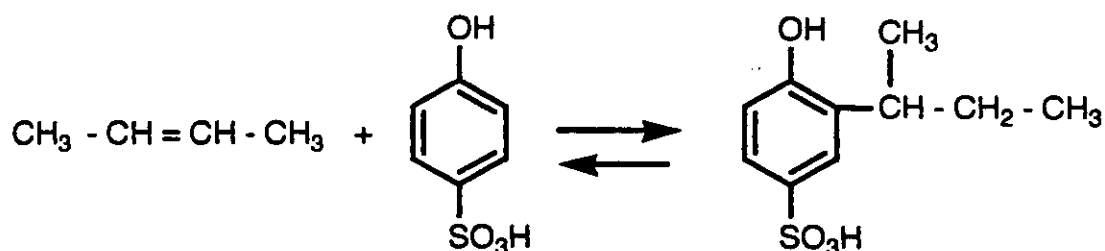
Este plaguicida, introducido en 1945, se utiliza como herbicida, fungicida e insecticida. Se puede encontrar bajo los siguientes nombres comerciales:

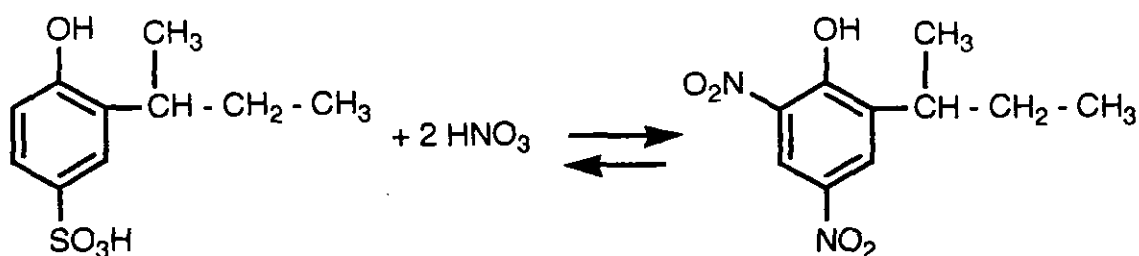
dinoseb, chemox, gebutox, premerge, knox-weed, sinox general, supersevttox, dinosebe, DNBP, DNSBP, DNOSBP, ENT 1122, DN 289, fanicide, hoe 26150, persevttox, WSX-8365, dow general, subitex, caldon basanite, dinitrobutilfenol, etc. (9, 10, 11).

El dinoseb en estado puro aparece en forma de cristales monoclinicos amarillos con punto de fusión entre 38 y 42 °C. El compuesto comercial es un líquido viscoso; marrón anaranjado, de pureza entre el 95 y el 98 %, punto de fusión entre 30 y 40 °C y olor acre. Su solubilidad en agua es de, aproximadamente, 50 mg L⁻¹; es soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos y tiñe la piel de amarillo; se disuelve en aceites de petróleo en proporción suficiente para formar aceites amarillos que se usan en tratamientos de invierno. En presencia de agua corroe el acero suave (acero bajo en carbono); es combustible, con temperatura de inflamabilidad de 177 °C.

Forma sales con bases inorgánicas y orgánicas, algunas de las cuales son solubles en agua. Por su grupo fenólico reacciona con el NaOH dando lugar a sales sódicas que son solubles en agua. Con la trietanolamina y otras bases orgánicas forma sales también muy solubles en agua, explosivas en estado seco, por lo que se manejan en soluciones acuosas o mezcladas con materiales inertes. El valor de su pK_a es de 4.62 (11).

Se obtiene por nitración del producto resultante de la reacción entre el butileno y el ácido fenolsulfónico (7):





Es un insecticida efectivo por contacto y por ingestión y, además, tiene una gran acción ovicida; sin embargo, es fitotóxico y sus sales sódicas se utilizan como herbicidas no selectivos. Es también acaricida y tiene una clara acción fungicida. Se puede usar para reforzar la acción ovicida de los aceites minerales.

Su gran fitotoxicidad limita su uso a tratamientos invernales de los árboles en letargo. La sal que forma con la trietanolamina es menos fitotóxica pero, aun así, su uso se limita, casi únicamente, a aplicaciones invernales sobre frutales de hoja caduca:

- En aceites al 5 % se recomienda contra cochinillas y pulgones en dosis de 2 Kg por cada 100 L.
- En polvos al 1 % se recomienda contra ácaros en dosis de 1 Kg/ha.

Como sal amónica o amínica se utiliza para controlar malas hierbas anuales en cereales, guisantes, soja, alfalfa, algodón y muchos otros cultivos. Como concentrado emulsionable se usa en el control de preemergencia de malas hierbas en guisantes, judías y patatas, y como desecante con anterioridad a la cosecha de la patata y legumbres.

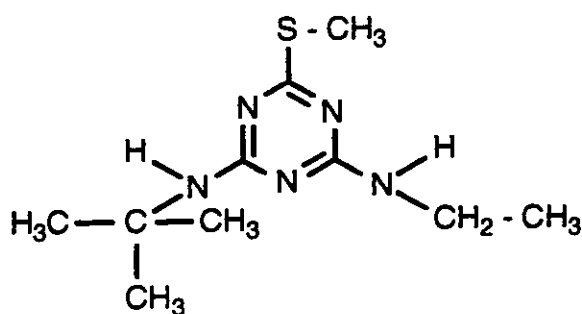
Su toxicidad para mamíferos, tanto oral como dérmica, es importante; la DL_{50} aguda oral para ratas es de 40 mg/Kg y de 65 mg/Kg para ratones (12). Las soluciones oleosas se absorben por la piel y pueden causar intoxicaciones graves: metemoglobinemia, anemia o enfermedades del hígado (13). Es importante su

persistencia en la sangre, probablemente debida a la formación de un complejo con la albúmina, y en el cerebro, quizá originada por su metabolismo lento y una liberación muy lenta del tejido cerebral (12).

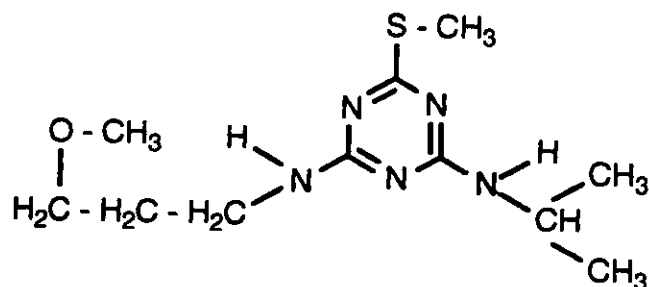
El límite máximo de residuos del plaguicida es de 0.05 mg/Kg (ppm) en todos los productos vegetales. Este límite ha sido determinado según lo previsto en la Reglamentación Técnico Sanitaria de los Plaguicidas (3, 14).

I.2.2. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LA METOPROTRINA Y LA TERBUTRINA

La terbutrina (II), de fórmula molecular $C_{10}H_{19}N_5S$ (Pm 241.3), fue introducida en 1966 y se utiliza como herbicida selectivo, absorbido por las raíces y por las hojas. Se puede encontrar bajo los siguientes nombres comerciales: terbutryne, igran, prebane, athado, clarosan, GS 14260, plantonit, terbutrex, etc.. En cuanto a la metoprotrina (III), de fórmula molecular $C_{11}H_{21}N_5OS$ (Pm 271.4), se utiliza también como herbicida. Otros nombres comerciales bajo los que se puede encontrar son: methoprotrotryne, gesaran, G 36393, etc. (9, 10). A continuación se indican sus fórmulas moleculares desarrolladas:



(II)



(III)

A temperatura ambiente, las s-triazinas herbicidas son sólidos cristalinos de color blanco y su punto de fusión oscila entre los 28 °C (clorazina) y los 225 °C (simazina). En condiciones normales de almacenamiento son estables; pero, por lo general, se hidrolizan en medio alcalino o ácido, especialmente cuando se eleva la temperatura.

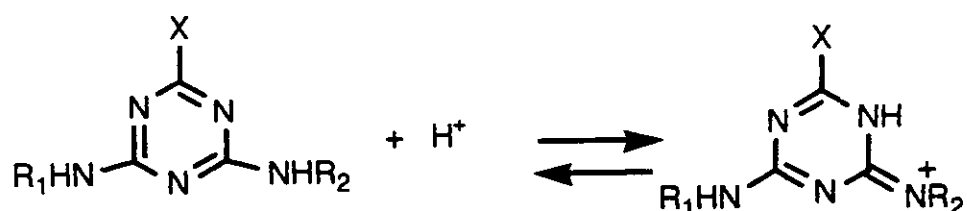
Las propiedades fisico-químicas de las s-triazinas, resumidas para la terbutrina y la metoprotrina en la Tabla I (15), se deben fundamentalmente a sus sustituyentes; el anillo sólo tiene efecto en la distribución de cargas (16). El sustituyente con mayor influencia es el que se encuentra en la posición 2: las propiedades de los cloro derivados son bastante diferentes de las de los metoxi y tiometil derivados, que tienen un comportamiento similar (17). Los grupos aminoalquílicos que se encuentran en las posiciones 2 y 4 no tienen un efecto tan marcado.

TABLA I
Propiedades de la terbutrina y la metoprotrina

Herbicida	Punto de fusión °C	Presión de vapor Torr a 20 °C	Solubilidad, 25°C m/v	pk _a
Terbutrina	104 -105	9.60x10 ⁻⁷	Agua, 58 mg/L Isopropanol, 25 % Xileno, 10 %	4.4
Metoprotrina	68 - 70	2.85x10 ⁻⁷	Agua, 320 mg/L Acetona, 20 % Benceno, 23 % Xileno, 14 %	4.0

Las triazinas son estables tanto en estado sólido como en disolución. En soluciones fuertemente ácidas o básicas se hidrolizan formando los correspondien-

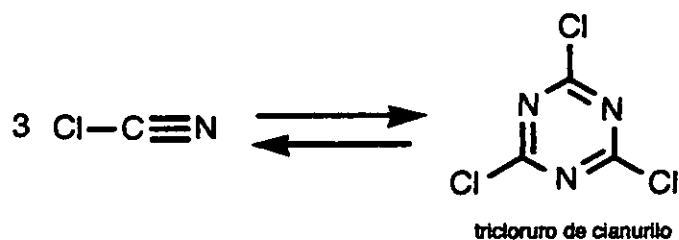
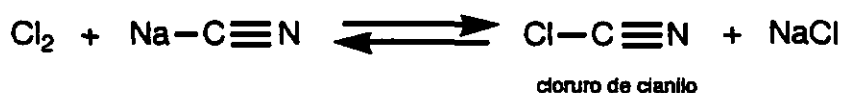
tes hidroxiderivados. Químicamente, las s-triazinas son sustancias polares débilmente básicas. Se disocian en disolución acuosa según la reacción:

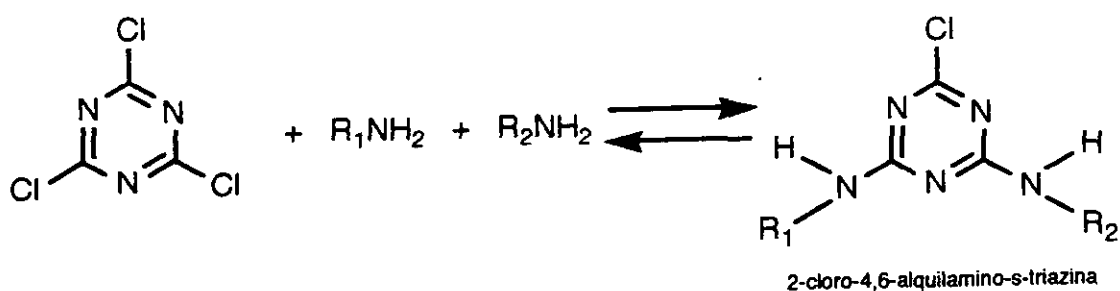


donde X = Cl, OCH₃, o SCH₃ y R₁ y R₂ representan grupos aminoalquílicos.

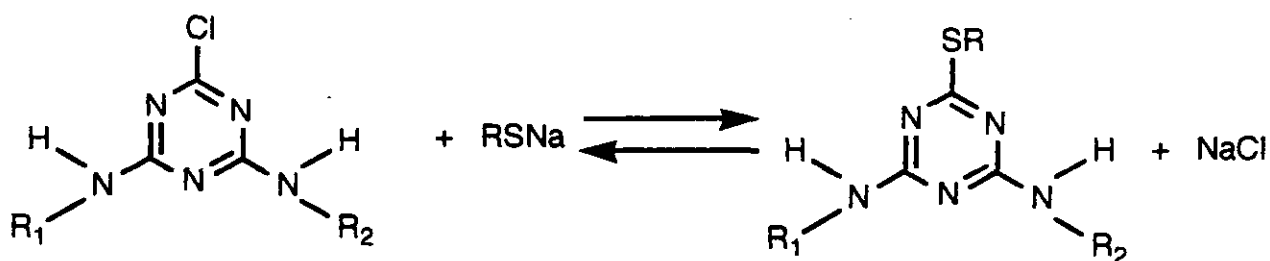
Lo mismo que otras propiedades, los pK_a de estas sustancias se encuentran afectados, sobre todo, por el sustituyente en posición 6. La basicidad aumenta en el orden Cl (pK_a ≈ 1.8) < SCH₃ y OCH₃ (pK_a ≈ 4.2). Los sustituyentes que se encuentran en las posiciones 2 y 4, aun no siendo tan importantes, tienen una cierta influencia: en las s-triazinas que sólo difieren en el sustituyente en posición 2, el carácter básico aumenta con la ramificación del grupo aminoalquílico (17).

Las triazinas herbicidas se obtienen a partir del cloruro de cianurilo o triclóruo del ácido cianúrico, sustancia que posee tres átomos de cloro fácilmente sustituibles. A su vez, el cloruro de ácido se obtiene por trimerización del cloruro de cianilo (cloruro de cianógeno), compuesto que se obtiene por reacción del cloro con los cianuros. Las reacciones que tienen lugar son (7):

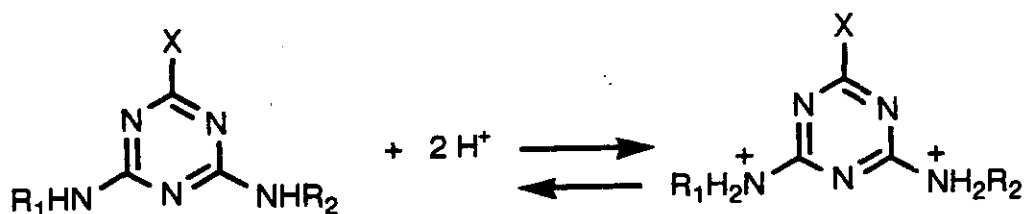




La terbutrina y la metoprotina se obtienen por reacción de las correspondientes 2,4-alquilamino-6-cloro-s-triazinas con una mercaptida sódica:

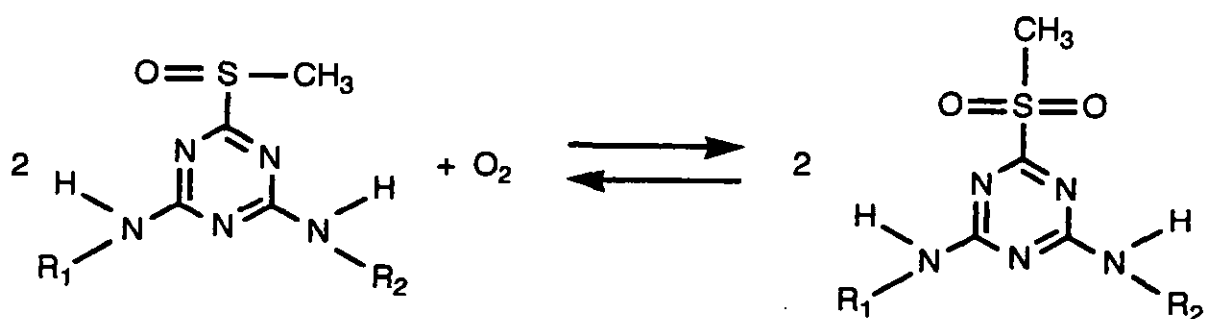
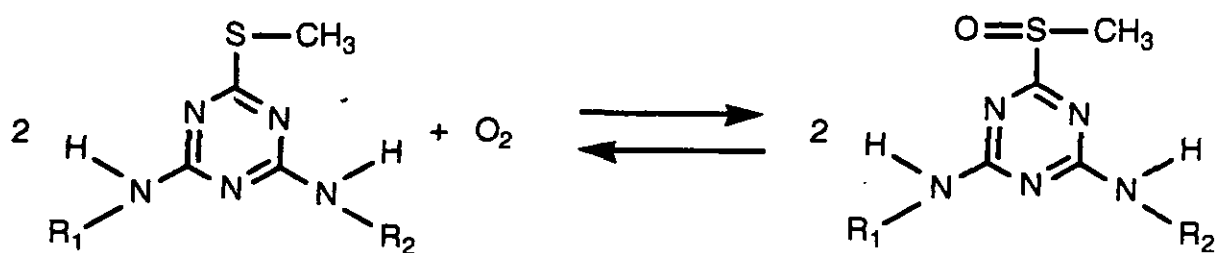


La escasa solubilidad de la mayor parte de las s-triazinas en agua favorece su persistencia. En el suelo su movilidad es pequeña, tanto por su escasa solubilidad como por su fijación en las arcillas. Por ello, los compuestos menos solubles se utilizan en suelos arenosos, y los más solubles en suelos más arcillosos. En este medio se comportan como bases débiles debido a su protonación a valores de pH bajos, según la reacción:



Cuando se encuentran como cationes, a pH muy bajo, además de la adsorción hidrofóbica, adquiere importancia la adsorción por medio de atracción electrostática. La atracción máxima se da en suelos con pH similar al pK_a del compuesto. Cuando el pH del suelo es superior al valor del pK_a del herbicida, éste se encuen-

tra, sobre todo, en estado neutro, no siendo importante la atracción electrostática. Esto ocurre con la atrazina en suelos normales, sin embargo, hay triazinas como la metoprotina cuyo pK_a se encuentra en el intervalo de pH de estos suelos (1). Las mercaptotriazinas se inactivan en seguida en el suelo por oxidación microbiana del grupo mercapto a sulfóxido y sulfona (7):



Dada la poca solubilidad en agua de las triazinas y su estabilidad química, los residuos de estos herbicidas son muy persistentes, por lo que se utilizan en campos donde se requiere realizar un control selectivo y prolongado de hierbas, empleándose, generalmente, en tratamientos de preemergencia y, en algunos casos, de postemergencia.

Las metilmercaptoaminotriazinas, entre las que se encuentran la terbutrina y la metoprotina, tienen un campo de aplicación amplio que comprende, además de los cultivos de maíz, espárragos, algodón, tomates, patata, tabaco, fresas y zanahorias, los cereales en general, cacahuetes, guisantes, zanahorias, habas y frutas.

Los cultivos de algodón, que son algo sensibles a los derivados de las clorotriazinas, toleran bien las metilmercaptoaminotriazinas. La simazina y la atrazina se emplean en dosis de 1 a 2 Kg por hectárea. En general, se añaden al suelo para tratamientos de preemergencia. Las que son menos solubles en agua dependen mucho del grado de humedad del suelo para ser efectivas. Por otra parte, las más solubles, como la atratona y prometrona, se absorben muy bien por las hojas, se trasladan por el floema y no se pueden utilizar en tratamientos selectivos de postemergencia. Muchas veces, las triazinas herbicidas se utilizan también para controlar malas hierbas en autopistas, vías de ferrocarril, aparcamientos, parques ajardinados, etc..

La toxicidad de las triazinas para mamíferos es baja comparada con la de otros plaguicidas. Los valores de toxicidad aguda oral (LD_{50}), expresados en mg/Kg, varían en un intervalo muy amplio, siendo por ejemplo, en el caso de la simazina, de 5000, mientras que para la ametrina es de 1110, para ratas. Sin embargo, se ha demostrado que las triazinas pueden tener efectos mutagénicos y, a veces, patogénicos en organismos vivos (17). Pueden provocar trastornos renales, inhibir la síntesis de ADN, ARN y proteínas, e incluso pueden jugar un papel importante en el desarrollo de cánceres ováricos (1).

El límite máximo de residuos de terbutrina, herbicida de uso autorizado en España, es de 0.05 mg/Kg en todos los productos vegetales (14); el mismo límite se aplica a las demás triazinas que aparecen en la legislación.

I.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

El uso masivo de plaguicidas en la agricultura posibilita que cantidades apreciables de residuos de estas sustancias se acumulen en el biosistema y posteriormente se incorporen en la cadena trófica. Los efectos medioambientales negativos que este hecho provoca, debido a la toxicidad de los plaguicidas, hacen necesaria la puesta a punto de métodos analíticos para su detección y determinación en diversos materiales biológicos, aguas, cultivos, alimentos, etc..

La gran importancia que tiene el análisis de pesticidas en el medio ambiente y en alimentos queda demostrada por la gran cantidad de trabajos que se encuentran en la bibliografía sobre la detección y determinación de estos compuestos. Otra prueba de dicha importancia es la publicación cada dos años de una amplia revisión bibliográfica en *Analytical Chemistry* sobre el análisis de plaguicidas y sus residuos (18-23).

Los antecedentes bibliográficos expuestos en esta Memoria se han dividido en dos tablas, una dedicada a compuestos nitrofenólicos, a cuya familia pertenece el dinoseb, y otra dedicada a compuestos triazínicos, a cuya familia pertenecen la terbutrina y la metoprotrina. A su vez, cada una de estas tablas se ha ordenado por técnicas instrumentales, empezando por la electroanalíticas y siguiendo por las cromatográficas, por ser éstas de gran aplicación, en sus distintas modalidades, para exponer, por último, otras técnicas menos empleadas pero no por ello menos importantes.

I.3.1. DETERMINACION DE DINOSEB

Como se pone de manifiesto en la Tabla II, la técnica más utilizada para la determinación de plaguicidas nitrofenólicos, y de dinoseb en particular, es la

cromatografía de gases con detector de captura electrónica (GC-ECD), seguida de la cromatografía líquida de alta presión con detector ultravioleta (HPLC-UV). La aplicación de técnicas electroanalíticas para la determinación de estos compuestos es muy escasa hasta el momento. No obstante, cabe destacar los trabajos de Kratochvil y col., los cuales determinaron dinoseb y DNOC (2-metil-4,6-dinitrofenol) mediante valoración coulombimétrica reduciendo ambos compuestos con Cr(II) electrogenerado (24), y de Polak, quien determinó los mismos compuestos en agua por polarografía diferencial de impulsos (25). Además, el dinoseb se ha determinado por HPLC, con detección amperométrica anódica previa reducción coulombimétrica del plaguicida (26) y con detección amperométrica del grupo hidroxilo (27).

TABLA II
Antecedentes bibliográficos de la determinación
de compuestos nitrofenólicos

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Dinoseb DNOC	Preparados comerciales	Disolución en acetonitrilo	Culombimetría: reducción con Cr(II) electrogenerado	Interfieren sustancias reducidas por el Cr(II) o que forman complejos estables con él.	24
Dinoseb DNOC	Agua	Extracción de la muestra acidificada con CHCl ₃	Polarografía DPP	RSD: 4.25 % Recuperación: 95 %	25
Plaguicidas nitrados, entre ellos dinoseb, y metabolitos	-	-	HPLC con detector electroquímico	LD: 3 - 10 ng	26
Plaguicidas con grupos OH, entre ellos, dinoseb	Suelo Agua	-	HPLC con detección amperométrica	LD: en el intervalo de los pg	27
Cuarenta herbicidas, entre ellos dinoseb	Patatas Zanahorias	Extracción sin purificación	TLC (reacción de Hill)	LD: 5.00 ng (dinoseb)	28
Plaguicidas organoclorados, organofosforados, dinitrofenólicos, entre ellos dinoseb, y carbamatos	Manzanas	Extracción con tolueno:hexano (3:1); purificación en florisil	GC-ECD	LD: 0.5 - 20 µg/Kg (organoclorados); 1 - 20 µg/Kg (organofosforados); 3 -300 µg/Kg (dinitrofenólicos y carbamatos)	29

TABLA II (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Dinoseb	Judías	Extracción con benceno; purificación en alúmina básica; derivatización con diazometano; purificación en alúmina ácida.	GC-ECD	Recup.: 57.1 % (nivel 50 µg/Kg) y 65.7 % (nivel 100 µg/Kg)	30
Dinoseb	Cultivos Frutas Suelo	Extracción con MeOH:H ₂ SO ₄ y con Et ₂ O; adsorción en alúmina básica; elución con NaHCO ₃ , extracción con éter, metilación, adsorción en alúmina ácida y elución con Et ₂ O	GC-ECD	LD: 20 pg Recup.: 77-99 %	31
Plaguicidas de diversas familias: entre los nitrofenoles, dinoseb	Agua	Separación en columnas de estireno-divinilbenceno y elución con C ₆ H ₆ ; metilación de dinitrofenoles	GC	LD: 0.01 - 1.0 µg/mL Recuperación: 75 % (dinoseb)	32
Dinoseb Clorbromuron	Patatas	Extracción con MeOH:H ₂ SO ₄ ; purificación con alúmina básica; metilación con diazometano; purificación con alúmina ácida	GC-ECD	Recup.: 83-88 %	33
Sustancias orgánicas con nitrógeno, entre ellas dinoseb	Agua	Extracción con CH ₂ Cl ₂	GC-ECD	-	34

TABLA II (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
DNOC Dinoseb Acetato de dinoseb Dinobuton Acetato de medinsterb	Frutas Vegetales Cereales Azúcar	Purificación por cromatografía de gel; derivatización a metiléteres	GC-ECD	LD: 0.01 mg/Kg	35
Fenoles, entre ellos dinoseb	Lechuga Zanahorias Manzanas	Extracción con Me ₂ CO	GC-ECD	Intervalo: 0.05-10 µg/g Recup.: 90-100 %	36
Plaguicidas con P, Cl, carbonatos, dinitro, entre ellos dinoseb, y fenilureas	Frutas Vegetales Cereales	Extracción con Me ₂ CO; purificación por cromatografía de gel	GC	-	37
Plaguicidas nitroaromáticos, entre ellos, dinoseb	Agua superficial	Extracción con diclorometano o en resinas XAD o C ₁₈ eluyendo con diclorometano	GC-ECD GC con detector quimioluminiscente (TEA) GC-MS	LD: 50 ng/L (ECD) 500 ng/L (TEA) RSD: < 9 % (ECD) < 10 % (TEA)	13
Nueve herbicidas, entre ellos dinoseb	Agua Suelos	Extracción con etiléter y metilación con diazometano; purificación en florisil eluyendo con hexano	GC-ECD	LD: 0.03 - 15 µg/L Recuperación: > 95 % (agua) > 86 % (suelos)	38
Plaguicidas polares, entre ellos dinoseb	Aguas de bebida y naturales	Extracción en C ₁₈ y reacción con diazometano	GC-MS	LD: 0.025 µg/L Recup.: 69 - 102 %	39 40

TABLA II (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Trece PCBs y 110 plaguicidas, entre ellos dinoseb	Zanahorias Patatas Manteca Aguas	Extracción en Soxhlet con hexano-Cl ₂ Me (1:1) purificación en florisil eluyendo con el mismo disolvente. Aguas: preconcentración en C ₁₈ eluyendo con hexano y purificación en florisil	GC-NPD GC-ECD	Intervalo lineal: 0.20-0.90 µg/L (ECD) 0.10-0.40 µg/L (NPD) LD: 8 µg/L (ECD) 19 µg/L (NPD)	41
Dinoseb Aminocarb	Aqua	Extracción en amberlita XAD-2 eluyendo con EtOAc	HPLC-UV (254 nm)	LD: 0.6 µg/L (dinoseb) 1.0 µg/L (aminocarb) Recup.: 125.75 %	42
Binapacryl Dinobuton Dinoseb	Manzanas Pepinos	50 g molidos con 100 mL MeOH-petróleo ligero (25:75); extracción doble con porciones 100 mL de petróleo ligero; purificación en alúmina eluyendo con 3 mL petróleo ligero:2 mL CHCl ₃ y HAc al 1 %	HPLC-UV (235-365 nm)	LD: 1 ng Recuperación > 89 %	43
DNOC Dinoseb Dinoterb	Cultivos Suelo	Extracción con CH ₂ Cl ₂ ; evaporación a sequedad; disolución en MeOH-H ₂ O	HPLC-UV (365-405 nm)	LD: 0.01 mg/Kg RSD: 5-10 % Recup.: > 80 %	44

TABLA II (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
DNOC Dinoseb Dinoterb y otros 13 nitrofenoles	Agua Sedimentos	Extracción de sedimentos con acetona y luego con agua; se añade bromuro de hexadeciltetrametilamonio al agua y se extrae con CH ₂ Cl ₂	HPLC	LD: 0.1 - 1 µg/L (agua) 0.01 - 0.05 mg/Kg (sedimentos)	45
Plaguicidas, entre ellos dinoseb	Aguas del suelo y bebida	Se pasan 2 L por Carbo-pack B eluyendo con metanol y Cl ₂ Me	HPLC-UV	Para dinoseb: LD: 0.04 µg/L Recuperación: 92.8 %	46
Plaguicidas, entre ellos dinoseb	Aguas superficiales y de bebida	Extracción y concentración en cartuchos C ₁₈	HPLC con detector de diodos integrados	LD: < 0.05 µg/L	47
Residuos de plaguicidas, entre ellos dinoseb	Suelo	Extracción con metanol	HPLC-UV (365 nm)	LD: 10 µg/L (dinoseb)	48
Herbicidas clorofenólicos ácidos, dicamba y dinoseb	Agua destilada y de bebida	Extracción en C ₁₈ eluyendo con metanol	HPLC con detector de diodos integrados	Para dinoseb: Recuperación: 65.0 % RSD: 3.4 %	49
Setenta plaguicidas, entre ellos dinoseb	Agua del suelo y de bebida	2 L muestra por Carbo-pack B	HPLC-UV	LD: 0.2 -25 ng/L	50
Plaguicidas, entre ellos dinoseb	Agua de bebida, de suelo y de río	2 L agua de bebida, 1.5 de suelo y 0.5 de río por Carbo-pack	HPLC-UV	Lím. cuantificación (5xLD): < 0.1 µg/L	51

TABLA II (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Dinobuton Dinoseb Dinoterb DNOC	Preparados comerciales	Disolución en metanol	GC HPLC-UV (240-267 nm) Espectrofotometría	RSD: 0.46 % (dinoseb, HPLC) Buena correlación entre métodos	52
Fungicidas, entre ellos dinoseb Agentes antibrotes Insecticidas organoclorados y organofosforados	Patatas	Extracción con acetona; purificación en columna de sílice (dinoseb, clorprofam, captafol) o de alúmina (organoclorados)	GC HPLC	Para dinoseb: LD: 0.1 mg/Kg Recuperación: 88 %	53
Dinoseb	Frambuesas	Extracción con CH_2Cl_2 - Me_2CO (3:2); lavado con NaCl al 2 %; mezclado con hexano; extracción a NaHCO_3 0.025 M; acidificación a pH 1 y extracción con CH_2Cl_2	GC-NPD HPLC-UV (270 nm)	LD: 0.025 $\mu\text{g/g}$, HPLC 0.01 $\mu\text{g/g}$ (GC) Recuperación: 78.6 - 85.5 % (enriqueciendo con 0.1, 0.5 y 1.0 ppm)	54
DNOC Dinoseb Dinobuton	Preparados comerciales	Purificación en alúmina neutra	Espectrofotometría (414 nm)	Comparación entre laboratorios con resultados aceptables	55

Claves utilizadas: DPP: polarografía diferencial de impulsos
 TLC: cromatografía de capa fina
 GC-ECD: cromatografía de gases con detector de captura electrónica
 GC-MS: cromatografía de gases acoplada a masas
 GC-NPD: cromatografía de gases con detectores de nitrógeno y fósforo
 HPLC-UV: cromatografía líquida de alta eficacia con detector ultravioleta

I.3.2. DETERMINACION DE METOPROTRINA Y TERBUTRINA

En este apartado se realiza una revisión bibliográfica de los métodos de determinación de las triazinas herbicidas en general, y de la metoprotrina y terbutrina en particular, ordenándolos por técnicas instrumentales. En la Tabla III se resumen dichos datos, comenzando por las técnicas electroanalíticas, seguidas de las cromatográficas y finalmente por otras técnicas.

Aunque se pueden encontrar en la bibliografía algunos métodos de determinación de triazinas mediante técnicas electroanalíticas, principalmente polarográficas (DC, DPP), la aplicación del electroanálisis en este área es relativamente escasa.

Las técnicas cromatográficas, en sus distintas modalidades, engloban el mayor número de métodos para la determinación de triazinas en general. La más utilizada de estas técnicas es la cromatografía de gases, con la que se alcanzan bajos límites de detección, especialmente con el detector de nitrógeno-fósforo (NPD) y el de masas. Mediante HPLC se encuentran descritos muy diversos métodos, utilizando principalmente detectores UV. También se ha utilizado para la determinación de s-triazinas la cromatografía de capa fina (TLC).

En casi todos los métodos es necesario un tratamiento previo de limpieza o "clean-up" de la muestra, con el fin de mejorar la selectividad de la determinación.

Otras técnicas analíticas utilizadas para la determinación de s-triazinas son la inmovilización enzimática y la electroforesis capilar.

TABLA III
Antecedentes bibliográficos de la determinación de s-triazinas

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Ametrina Atrazina Terbutrina	Agua	Extracción con CH_2Cl_2	Polarografía de rayos catódicos. Espectrofotometría UV. GC con detector de llama alcalina.	LD: 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (Pol) LD: 0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (UV) LD: 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (GC)	56
Atrazina Prometrina Terbutrina	-	-	Polarografía DC	No es posible la determinación por separado. Intervalo lineal: $10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	57
Atrazina Propazina Terbutrina	Aguas residuales	Extracción con etiléter, con CH_2Cl_2 ó con hexano-éter (2:1)	Polarografía DPP. Espectr.-UV. GC con detector termiónico	LD: 0.125 mg/L (DPP) Intervalo lineal: 0.125-25 mg/L (DPP) 0.5-5 mg/L (UV) 0.1-5 mg/L (GC)	58
Terbutrina Metoprotrina	-	-	Polarografía sobre electrodo de Pt. Espectr.-UV. GC con detector de ionización en llama	DPP y UV diferencian cloroderivados de metoxi y tiometil-derivados. GC diferencia metoxiderivados de tiometil y cloroderivados.	59
Metoprotrina Terbutrina Propazina	-	-	Polarografía DPP	LD: 3.7-7.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ Análisis no selectivo	2
Metoprotrina Terbutrina	Aguas	Adsorción en columna Synchrom; elución con MeOH; separación por TLC	Polarografía DPP	Límite de efectividad de la separación: $10^{-6} \mu\text{g}/\text{L}$	60

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Prometrina Ametrina DNOK Dinobutona	Aguas	Sin tratamiento previo	AdSV	Muestras: LD: 1×10^{-8} mol L ⁻¹ (DNOK y ametrina). Patrones: LD: entre 4.9×10^{-10} y 3.9×10^{-9} mol L ⁻¹ (DNOK y prometrina)	61
Atrazina Prometrina Simazina	-	-	Polarografía DPP	LD: 8×10^{-8} mol L ⁻¹ (atrazina y simazina) LD: 7×10^{-8} mol L ⁻¹ (prometrina)	62
Organofos- fatos ni- trados y las triazi- nas sine- trina y guthion	Aguas super- ficiales	Purificación en XAD-4 o florisil	AdSV	Intervalo lineal: simetrina (mol L ⁻¹): 4.0×10^{-9} - 1.9×10^{-7} guthion (mol L ⁻¹): 4.8×10^{-9} - 4.8×10^{-7} LD: 2×10^{-9} mol L ⁻¹	63
Diversos plaguicidas entre ellos terbutrina	Plantas Suelo Agua	Extracción con acetona y clo- ruro de metile- no; purificación en tres tipos de columnas	TLC	-	64 65
Terbutrina Metoprotri- na	Patatas Zanahorias	Extracción con CHCl ₃	TLC	Intervalo lineal: 0.005-0.01 ng/Kg	66
Cuarenta herbicidas, entre ellos terbutrina y metopro- trina	Patatas Zanahorias	Sin extracción ni purificación	TLC (reac- ción de Hill)	LD: 0.05-1.00 ng	28
Terbutrina y otros herbicidas	Cosechas Alimentos Suelos Aguas	Extracción con acetona y cloro- formo	TLC con de- tección cro- nométrica- bioquímica	LD: 0.01-0.001 ng/Kg Recup.: 80-93 %	67

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Terbutrina Ametrina Prometrina Atrazina...	Aguas	Extracción con cloroformo	TLC	Recuperación > 98 %	68
Terbutrina y otras triazinas	Patatas Guisantes Tomates	-	GLC-ECD GLC-NPD	LD: 0.13 - 0.86 µg/g	69
Atrazina Cianazina Prometrina Simazina Terbutrina	Mantequilla Leche	Extracción con éter de petróleo:metanol (3:1) y CHCl ₃ ; purificación en columna de alúmina	GLC con detector de ionización en llama	LD: 0.005 mg/Kg Recup.: 68.7-91.9 %	70
Doce triazinas, entre ellas terbutrina y metoprotina	Agua, suelo, fruta, vegetales cereales, patatas	Extracción con metanol y cloroformo; purificación en columna de alúmina; elución con hexano:etiléter (2:1)	GC con detectores de N, S y Cl.	Recuperación: 92.8 %	15
Terbutrina Atrazina Ametrina...	Orina	Extracción a pH 12 con hexano	GC-HECD en modo N	-	71
Insecticidas Acaricidas Fungicidas con Cl y P Herbicidas Triazinas: terbutrina y metoprotina	Frutas Vegetales	Extracción con Me ₂ CO y CH ₂ Cl ₂ ; purificación en C-gel de sílice (1:15); elución con CH ₂ Cl ₂ :C ₆ H ₆ :Me ₂ CO (10:2:2)	GC-ECD GC-NPD	-	72

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Prometrina Simazina Atrazina Terbutrina	Lavanda Menta Pétalos de rosa Otras flores	Extracción con Me ₂ CO ó ETOH, DMSO ó acetoni- trilo	GC	LD: 0.1 - 0.2 mg/Kg Recup.: 70 - 90 %	73
s-triazinas	Aguas	Preconcentración en Separón SE; elución con Me ₂ CO	GC-ND	LD: 0.1 ppb/10 mL muestra Recuperación casi completa	74
Terbutrina Cianazina Propazina	Suelos	Extracción con Me ₂ CO y CH ₂ Cl ₂ ; purificación en columna de sílice	GC con detector ter- moiónico	LD: 10 µg/Kg	75
Desmetrina Terbutrina	Aguas	Extracción-des- tilación en co- rriente	GC con de- tector fo- toiónico	Recup.: 83 - 89 %	76
Terbutrina y 3 produc- tos de su degradación	Grano de sorgo	-	GC (capilar en sílice fundida) Detector de impacto de electrones y MS	LD: 0.05 mg/Kg	77
Terbutrina Prometrina Ametrina	Agua	Preconcentración en gel de síli- ce; elución con 2-propanol	GC-NPD	LD: 0.1-10 µg/L	78
Terbutrina Metoprotri- na	Leche Forraje	Extracción con MeOH-CHCl ₃ y pu- rificación en columna	GC-NPD GC-MS	LD: 5 - 10 ng de cada triazina	79
Terbutrina y otros 43 plaguicidas	Agua	Extracción con n-pentano	GC-ECD GC-NPD	LD: 10-100 ng/L Recup.: 80 - 115 %	80

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Herbicidas, entre ellos terbutrina y metoprotrina	Agua de bebida	Extracción con CH_2Cl_2	GC-NPD	Método eficiente y rápido al nivel de $0.1 \mu\text{g/L}$ Recuperación > 85 %	81
Terbutrina Metoprotrina	Agua de bebida	Extracción con CH_2Cl_2	GC-ND	Reproducibilidad: 60 - 80 %	82
Atrazina Prometrina Cianazina Simazina Terbutrina	Mantequilla	Extracción con éter de petróleo-MeOH (3:1) Purificación en columna de alúmina	GC-APID	Recup.: 69.0-98.6 %	83
Terbutrina Metoprotrina y otros herbicidas	Agua superficiales	-	GC-espectroscopía de emisión atómica	-	84
Cincuenta plaguicidas entre ellos terbutrina	Agua	Extracción en fase sólida	GC-MS	LD a niveles de $\mu\text{g/L}$	85
Insecticidas y herbicidas, entre ellos terbutrina	Agua de bebida	Extracción con CH_2Cl_2 y purificación mediante GPC	GC-ECD GC-NPD GC-MS	LD: $0.1-0.5 \mu\text{g/L}$	86
Terbutrina	Soja Trigo Limones Naranjas	Extracción en acetona y hexano; purificación en columna de alúmina eluyendo con hexano-Et ₂ O (4:1)	GC	LD: $0.02 \mu\text{g/g}$ Recup.: 86.5- 87.0 %	87

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Terbutrina y otros 18 plaguicidas	Productos agrícolas	Extracción y purificación en florisil eluyendo con etiléter: CH_2Cl_2 :éter de petróleo (1:1:1)	GC-MS	Datos terbutrina: LD: 0.05 - 0.10 ppm Recup.: 77.3-106.7 % RSD: 8.3 - 22 %	88
Plaguicidas entre ellos terbutrina	Suelo	Extracción con $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (2:1); evaporación a 50 mL; purificación en C_{18} eluyendo con $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	GC-NPD	LD: 0.5 µg/Kg de suelo Recuperación > 80 %	89
Veintiséis triazinas, incluyendo terbutrina y metoprotrina	-	-	GC-MS	LD: 20-100 pg	90
Triazinas, entre ellas terbutrina	-	-	GC-NPD	LD: 0.5 - 8 ng	91
Plaguicidas entre ellos terbutrina y metoprotrina	Frutas Vegetales	Extracción con acetonitrilo	GC-MS	LD: 0.05 - 1 µg/g Recuperación: 92 % RSD: 22%	92
Cincuenta plaguicidas entre ellos terbutrina	Agua potable	Columna de extracción y separación	GC-MS	Método exacto y rápido	93
Cuarenta y cuatro plaguicidas con P y N, entre ellos terbutrina	Agua de bebida	Extracción con CH_2Cl_2 y metil-terbutiléter	GC-NPD	LD: 0.075 - 5.0 µg/L Recuperación > 65 %	94

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Residuos de carbanatos, plaguicidas organoclorados, organofosforados, triazinas, incluyendo terbutrina, ureas, etc.	Frutas Vegetales	Adsorción en florisil y extracción con EtOAc o CH ₂ Cl ₂ : Me ₂ CO (9:4)	GC-NPD	Para la terbutrina: LD: 0.02 mg/Kg Recup.: 91 -101 %	95
Trece PCBs y 110 plaguicidas, entre ellos terbutrina	Zanahorias Patatas Manteca Aguas	Extracción en Soxhlet con hexano-Cl ₂ Me (1:1) purificación en florisil eluyendo con el mismo disolvente. Aguas: preconcentración en C ₁₈ eluyendo con hexano y purificando en florisil	GC-NPD	Intervalo lineal: 0.10 -0.80 mg/L	41
Terbutrina Metoprotrina	Alimentos de naturaleza animal y vegetal Tabaco	Extracción con MeCN y CH ₂ Cl ₂ ; purificación en columna	HPLC-UV	-	96
Terbutrina y ocho productos de su degradación	Agua Sedimentos Plantas acuáticas	Extracción con CH ₂ Cl ₂ (agua) ó MeCN (los demás); purificación en columna de alúmina	HPLC	Agua, LD: 0.5 - 50 µg/L Recup.: 76 - 120 % Otros, LD: 0.05- 0.9 µg/g. Recup.: 74 - 106 %	97
Terbutrina Metamitrón Simazina	Agua de bebida y de suelos	Extracción con CH ₂ Cl ₂ y purificación en columna	HPLC con detector de diodos integrados	LD: 50 µg/L Recuperación > 90 %	98

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Simazina Simetrina Terbutrina Prometrina	Suelos	Extracción con acetona; adsorción en intercambiador ácido fuerte; elución con KCl:CH ₃ OH sat.	HPLC-UV (220 nm)	LD: 1 ng/g suelo Recuperación > 90 %	99
Terbutrina Simazina Propazina..	-	-	HPLC-UV y con detección amperométrica	LD: 1-2 ng (UV) 50-100 ng (Amp)	100
Atrazina Simazina Terbutrina	Agua de suelo y grifo	No necesario	HPLC	Intervalo lineal: 1 - 20 ng/20 mL H ₂ O	101
Ametrina Terbutrina Prometrina Simazina...	Agua y vegetales	Extracción con CH ₂ Cl ₂ :metanol; adsorción en intercambiador ácido fuerte; elución con metanol/KCl	HPLC-UV (220 nm)	Agua, LD: 10 ng/L Vegetales, LD: 10 mg/L Recup.: 95 - 100%	102
Siete triazinas, entre ellas terbutrina	Agua de suelo y bebida	-	HPLC-UV (230 nm)	LD: 10 ng/L Recup.: 81 - 129 %	103
Atrazina Terbutrina Prometrina Simazina...	Leche	Dilución con tampón acetato; precipitación de proteínas con MeOH; extracción con CHCl ₃ ; purificación con florisil eluyendo con CHCl ₃	HPLC	LD: 0.005 mg/Kg Recup.: 70 - 80 %, nivel de concentración: 0.01 mg/Kg	104
Terbutrina Metoprotrina y otros herbicidas	Aguas	-	HPLC con detector de diodos integrados	-	105

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Veintiún plaguicidas entre ellos terbutrina	Agua de bebida	Extracción en fase sólida	HPLC con detector de diodos integrados	-	106
Herbicidas y plaguicidas, entre ellos, terbutrina	Aguas	Extracción en C ₁₈ eluyendo con MeOH	HPLC con detector de diodos integrados	-	107
Cuarenta plaguicidas entre ellos terbutrina y metoprotina	Agua del Rhin	-	HPLC con detector de diodos integrados (210-310 nm)	LD > 1 µg/L	108
Cien plaguicidas, entre ellos terbutrina	Agua del suelo	Sin tratamiento previo	LC-detección electroquímica después de fotólisis postcolumna	LD: 2.8 ng (terbutrina)	109
Más de 50 plaguicidas	Aguas residuales	-	GC HPLC	LD: 1 µg/L	110
Simazina Terbutrina	Agua	Preconcentración en polímero microporoso; desorción con acetona	GC-NPD LC-UV	LD: 0.1 µg/L (GC) LD: intervalo µg/L (LC) Recuperación casi completa	111
Triazinas	Suelos	Extracción con MeOH; limpieza con GPC	GC-NPD LC-UV (222 nm)	LD: 5 µg/Kg (GC) LD: 10 µg/Kg (LC)	112
Atrazina Cianazina Prometrina Terbutrina	Leche	-	HPLC-UV (220 nm) TLC	LD: 0.01 ng/Kg (HPLC) 0.002 mg/Kg (TLC) Recup.: 66.0-82.6 %	113

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	NUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Terbutrina Metoprotri- na	Leche	Precipitación de proteínas con MeOH y tampón acetato; extracción con CHCl ₃ ; para HPLC, purificación en cartucho de sílice eluyendo con dietiléter	GC-NPD GC-MS HPLC-UV (226 nm)	LD: 0.2 µg/Kg Intervalo lineal: 10 pg - 1 ng (GC-MS) HPLC menos sensible	114
Doce tria- zinas, en- tre ellas terbutrina	Suelo	Extracción con MeOH y purificación por cromatografía de gel	GC-NPD HPLC-UV (222 nm)	LD: 5 µg/Kg (GC) LD: 10 µg/Kg (HPLC)	115
Terbutrina	Aguas natu- rales	Sin extracción previa	Inmunoensayo enzimático	Intervalo lineal: 25 - 1500 µg/L	116
Terbutrina	Aguas	Sin extracción previa	Inmunoensayo enzimático	LD: 0.1 µg/L	117
Metoprotri- na Atratona Prometrina Atrazina Simazina...	Aguas Suelos	Extracción con cloroformo	Isotacofore- sis capilar	LD: 10 µg/Kg muestra Recup.: 90 - 95%	118
Prometrina Terbutrina Desmetrina Atrazina Simazina	Leche	Precipitación de proteínas con MeOH; extracción con cloroformo, purificación con florisil eluyendo con CHCl ₃	Isotacofore- sis capilar	LD: 2 ng Recuperación: 95 %	119
Prometrina Terbutrina Desmetrina Atrazina Simazina	-	-	Electrofore- sis capilar. Detector UV (254 nm)	LD: 2x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	120

TABLA III (CONTINUACION)

COMPUESTOS	MUESTRA	TRATAMIENTO	TECNICA	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Siete triazinas, entre ellas terbutrina	Agua del suelo	-	ELISA GC-MS	LD: 0.2 µg/L (ELISA) Buena correlación entre ambos métodos	121
Triazinas, entre ellas terbutrina	Aguas	-	Inmunoensayo GC-MS	LD: 0.2 µg/L (Inmunoensayo) Buena correlación entre ambos métodos	122
Atrazina y otras triazinas, entre ellas terbutrina	Agua del suelo	No requiere	ELISA GC-MS	LD: 50 ppt RSD < 10 % Buena correlación entre ambos métodos	123

Claves utilizadas: DC, corriente continua
 AdSV, voltamperometría de adsorción-redisolución
 GLC, cromatografía gas-líquido
 HECD, detector de conductividad electrolítica de Hall
 AFID, detector de ionización en llama alcalina
 GPC, cromatografía de penetración en gel
 (Resto de claves como en Tabla II).

I.4. TECNICAS ELECTROANALITICAS UTILIZADAS

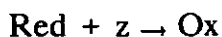
Las técnicas utilizadas para llevar a cabo el estudio de los plaguicidas tratados en esta Memoria han sido: la polarografía normal de corriente continua, la polarografía de muestreo de corriente o *tast* y la polarografía diferencial de impulsos, así como, la voltamperometría cíclica (124, 125).

A continuación se recogen, de forma resumida, los criterios teóricos utilizados aplicando dichas técnicas, con el fin de que las conclusiones obtenidas en la Memoria encuentren una adecuada justificación.

I.4.1. CRITERIOS PARA ELUCIDAR LA NATURALEZA DE LA CORRIENTE LIMITE DEL PROCESO POLAROGRAFICO

Las ondas polarográficas se diferencian dependiendo de la naturaleza del proceso que controla la corriente límite. Los tipos más comunes de corrientes observadas en presencia de un compuesto electroactivo son los siguientes:

- 1.- **Corrientes controladas por difusión:** son aquellas en las que la velocidad global de la reacción de reducción u oxidación está determinada por la difusión de la sustancia electroactiva, debido al gradiente de concentración existente desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo.
- 2.- **Corrientes cinéticas:** en este tipo de corrientes existe un proceso químico que produce la especie electroactiva a partir de una no electroactiva con una velocidad de reacción baja que limita el valor de la corriente y, por tanto, controla el proceso global de reducción u oxidación. La reacción química suele ocurrir en la superficie del electrodo o cerca de ella.
- 3.- **Corrientes catalíticas:** son producidas por un mecanismo del tipo:



donde la sustancia z , no electroactiva, da origen a una corriente mediante regeneración, en este caso, de la sustancia Ox . De esta forma, la corriente total obtenida por la reducción u oxidación polarográfica de la especie electroactiva (Ox) es mayor que la que debería obtenerse en ausencia de z .

4.- Corrientes de adsorción: son aquellas cuyo valor está limitado por el recubrimiento de la superficie del electrodo, ya sea por la forma original del compuesto que se está electrolizando, por el producto de la electrólisis o, incluso, por un compuesto intermedio. Estos procesos pueden aumentar o disminuir la velocidad global de la reacción electroquímica, e incluso pueden bloquear una ulterior reducción u oxidación a través de la capa adsorbida.

Los criterios utilizados para determinar la naturaleza de la corriente límite del proceso electroquímico han sido, la influencia de la altura corregida del depósito de mercurio, de la temperatura y de la concentración sobre dicha corriente límite.

Cuando se estudia la dependencia de la intensidad límite con la **altura del depósito de mercurio**, la altura que debe ser considerada es la denominada altura corregida, h_{com} , la cual representa la altura del depósito de mercurio que contribuye efectivamente a determinar las características del capilar y que es el valor medio de la altura del depósito de mercurio, h , menos la altura equivalente a la presión que se opone a la salida del mercurio por el capilar debido a la tensión superficial, h_b , la cual viene dada por la expresión:

$$h_b = 3.1 / (mt)^{1/3} \quad [1]$$

Por tanto, la altura del depósito de mercurio queda definida por:

$$h_{\text{corr}} = h - h_b = h - 3.1/(mt)^{1/3} \quad [2]$$

En polarografía normal de corriente continua la ecuación de Ilkovic muestra que, para corrientes limitadas por difusión, la intensidad límite es proporcional a $h_{\text{corr}}^{1/2}$, mientras que en polarografía *tast* la dependencia es $i_L \sim h_{\text{corr}}^{1/2}$. Así, aplicando la técnica polarográfica *tast*, el criterio para dilucidar la naturaleza de la corriente límite de reducción es calcular el valor de la pendiente de la recta que se obtiene al representar $\log i_L$ frente a $\log h_{\text{corr}}$. Si la corriente límite está controlada por difusión dicha pendiente debe tener un valor próximo a 0.67.

El estudio de la influencia de la **temperatura** sobre la corriente límite también es importante para determinar el tipo de corriente que controla un proceso de reducción polarográfico. En general, las corrientes de tipo difusivo presentan un coeficiente de temperatura cuyos valores oscilan entre 1 y 2 %, mientras que las corrientes catalíticas y cinéticas muestran valores sustancialmente mayores. Por otra parte, las corrientes de adsorción presentan un comportamiento peculiar, ya que normalmente permanecen constantes a medida que aumenta la temperatura, hasta alcanzar ésta cierto valor, a partir del cual las ondas tienden a desaparecer paulatinamente. Esto es debido a que los coeficientes de adsorción son inversamente proporcionales a la temperatura.

El coeficiente de temperatura viene dado por la ecuación:

$$T_{\text{coef}} \% = (2.303/(T_2 - T_1)) \log (i_2/i_1) 100 \quad [3]$$

donde i_2 es la corriente límite a T_2 e i_1 es la corriente límite a la temperatura T_1 . Siempre T_2 debe ser mayor que T_1 .

El tipo de función que relaciona la corriente límite con la **concentración**

de la sustancia electroactiva es otro de los criterios que proporciona información sobre la naturaleza de aquella. En general las curvas $i=f(C)$ pueden ser de tres tipos según se trate de corrientes limitadas por difusión, corrientes de adsorción o corrientes catalíticas (Figura 2) (126).

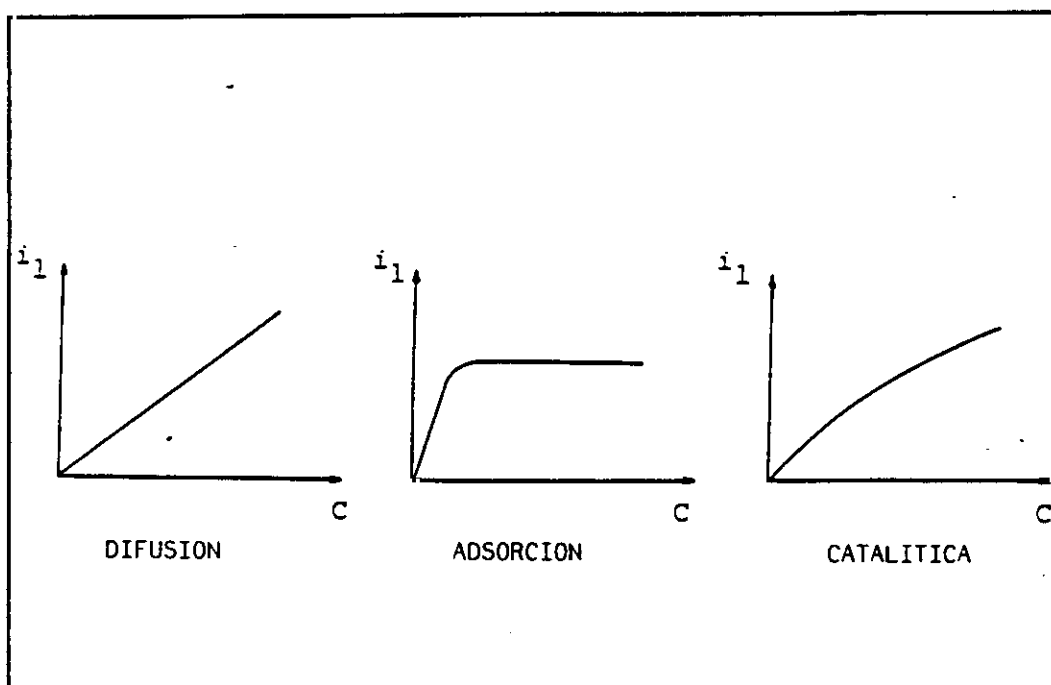


Figura 2. Hábito de las curvas $i=f(C)$ según el tipo de corriente límite

I.4. 2. CRITERIOS DE REVERSIBILIDAD DEL PROCESO POLAROGRAFICO

Las reacciones electródicas se suelen clasificar, según su velocidad, en reversibles e irreversibles. Las primeras son aquellas en las que el equilibrio termodinámico se alcanza prácticamente en cada instante durante la vida de la gota, a cualquier potencial, debido a que la velocidad del proceso de transferencia

electrónica es alta. Para estas reacciones, las variaciones de la corriente con el potencial reflejan la posición cambiante del equilibrio, que viene descrita por la ecuación de Nernst. En el otro extremo se encuentran las reacciones totalmente irreversibles, tan lentas que sólo se desplazan ligeramente hacia el equilibrio durante la vida de cada gota. Para estas reacciones, la relación entre la corriente y el potencial viene dada por la velocidad del proceso de transferencia electrónica y por la forma en que éste se encuentra afectado por el potencial del electrodo. Entre estos dos extremos existe una clase intermedia de reacciones que reciben el nombre de cuasirreversibles.

Existe una gran variedad de criterios para establecer la reversibilidad e irreversibilidad del proceso electroquímico. Los empleados en esta Memoria, utilizando las diferentes técnicas polarográficas, son los siguientes: el análisis logarítmico de los polarogramas, el criterio $E_{3/4} - E_{1/4}$ y las pendientes de las representaciones $\log i$ frente a E en polarografía estática, mientras que en polarografía diferencial de impulsos se ha estudiado la influencia de la amplitud del impulso sobre el potencial de pico, la intensidad de pico y la anchura de semipico. Por otra parte, también se ha comprobado la reversibilidad del proceso mediante voltamperometría cíclica.

Con objeto de llevar a cabo el análisis logarítmico de los polarogramas, se tiene en cuenta que, para los sistemas más comúnmente estudiados, una onda catódica reversible, a 25 °C, está determinada por la ecuación:

$$E = E_{1/2} - (0.059/n) \log(i/(i_L - i)) \quad [4]$$

donde E es el potencial aplicado, en V; $E_{1/2}$ es el potencial de onda media, en V; n es el número de Faradays de electricidad por mol de reactivo; i es la corriente producida para cada potencial aplicado, en μA , e i_L es la corriente límite de difusión, en μA . En consecuencia, la representación de $-E$ frente al $\log(i/(i_L - i))$,

para un proceso reversible, a 25 °C, controlado por difusión, debería dar como resultado una recta con una pendiente igual a 59.1/n mV (127).

Para obtener mejores resultados se recomienda construir el diagrama logarítmico a partir de un polarograma, en normal o *tast*, registrado a tal efecto, de manera que permita realizar medidas exactas en la porción ascendente de la onda polarográfica (con igual número de medidas, aproximadamente, a ambos lados de $E_{1/2}$).

El criterio $E_{3/4} - E_{1/4}$ se basa en la medida de los valores de $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$ en los polarogramas registrados en normal o *tast*, siendo éstos los potenciales para los cuales la corriente es igual a 1/4 y 3/4, respectivamente, de la corriente límite de difusión. Si se aplica la ecuación de Nernst para ambos potenciales a 25 °C, se tiene que (124):

$$E_{3/4} - E_{1/4} \approx -0.0564/n \text{ V} \quad [5]$$

Por lo tanto, un proceso electroquímico reversible debe cumplir esta expresión.

Existen varios criterios para la evaluación de la reversibilidad de un proceso de reducción mediante polarografía diferencial de impulsos teniendo en cuenta la influencia de la **amplitud del impulso aplicado** sobre varios parámetros. Uno de los más sencillos consiste en medir la anchura de pico en la mitad de su altura ($W_{1/2}$, mV), y comparar el valor obtenido con el previsto teóricamente, para un valor determinado de la amplitud del impulso, (ΔE , mV) (128). Otro criterio para determinar la reversibilidad de un sistema mediante la aplicación de esta técnica, consiste en comparar los valores del potencial de pico con el potencial de onda media comprobando el cumplimiento de la ecuación:

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E/2 \quad [6]$$

característica de procesos reversibles. Por último, el tercer criterio aplicado en el presente estudio se basa en la verificación del cumplimiento de la ecuación:

$$i_p = \Delta i_{\max} = nFAC(D/\pi t_m)^{1/2} ((\sigma-1)/(\sigma+1)) \quad [7]$$

donde Δi_{\max} es la corriente de pico máxima; n es el número de Faradays de electricidad por mol de reactivo; F es la constante de Faraday; A es el área del electrodo; C es la concentración de la disolución; t_m el tiempo de aplicación del impulso; D el coeficiente de difusión, y finalmente, $\sigma = \exp((nF/RT)(\Delta E/2))$, siendo ΔE la amplitud del impulso aplicado, en V. La representación de i_p frente a $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ debería dar como resultado, para un proceso de reducción reversible, a 25 °C, una recta.

1.4.3. DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION DE LA ESPECIE ELECTROACTIVA

El coeficiente de difusión de una especie electroactiva se puede determinar a partir de las curvas de calibrado obtenidas en polarografía normal o tast, teniendo en cuenta que las corrientes de difusión vienen dadas por las ecuaciones:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad [8]$$

$$i_L = 708 n D^{1/2} C m^{2/3} \tau^{1/6} \quad [9]$$

donde i_d es la corriente de difusión media durante la vida de una gota, en μA ; n es el número de Faradays de electricidad por mol de reactivo; D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, en $cm^2 s^{-1}$; m es la velocidad de flujo del mercurio, en $mg s^{-1}$; t es el tiempo de goteo o de vida de la gota, en s, τ es el tiempo de goteo controlado electrónicamente, en s, y C es la concentración de

reactivo, en mmol L^{-1} . Los números 607 y 708 representan la combinación de varias constantes.

En consecuencia, el método consiste en representar la corriente de difusión en función de la concentración de la especie electroactiva, manteniendo constantes los demás parámetros. A partir del valor obtenido para la pendiente de la recta, P , se calcula el valor del coeficiente de difusión, D , mediante las siguiente relaciones:

$$\text{Polarografía normal:} \quad D = (P/(607 n m^{2/3} t^{1/6}))^2 \quad [10]$$

$$\text{Polarografía tast:} \quad D = (P/(708 n m^{2/3} \tau^{1/6}))^2 \quad [11]$$

siendo n el número de electrones, m la velocidad de flujo de mercurio, t el tiempo de goteo (normal), y τ el tiempo de goteo controlado electrónicamente (tast).

I.4.4. DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CINETICOS αn_a Y k_t^0

La ecuación de una onda polarográfica, catódica e irreversible, para un proceso controlado por difusión, a 25 °C, viene dada por la expresión (127):

$$E = E_{1/2} - (0.0542/\alpha n_a) \log(i/(i_L - i)) \quad [12]$$

siendo,

$$E_{1/2} = (0.05915/\alpha n_a) \log(1.349 k_t^0 \tau^{1/2}/D^{1/2}) \quad [13]$$

donde i es la corriente medida al final de la vida de la gota; n_a es el número de electrones implicados en la etapa controlante de la velocidad del proceso de

reducción; τ es el tiempo de goteo (tast); D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva; α es el coeficiente de transferencia electrónica, y k_f^0 la constante de velocidad para la reacción electródica a $E = 0$ en la escala de potencial utilizada.

La representación de $-E$ frente al $\log (i/(i_L - i))$ dará como resultado una recta con una pendiente igual a $0.0542/\alpha n_a$ V y una ordenada en el origen igual a $E_{1/2}$. Por lo tanto, a partir de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen obtenidos en el diagrama logarítmico correspondiente, se pueden determinar los parámetros cinéticos αn_a y k_f^0 .

Por otra parte, también es posible calcular el valor de αn_a a partir de los potenciales para los cuales la corriente es igual a 3/4 y 1/4 de la corriente límite de difusión, es decir, $E_{3/4} - E_{1/4}$ mediante la relación (124):

$$E_{3/4} - E_{1/4} = -0.05172/\alpha n_a \text{ V} \quad [14]$$

Por último, es posible el cálculo de αn_a y k_f^0 en polarografía normal o tast mediante el método de las pendientes de Tafel (125), que consiste en la representación del $\log i$ frente a E para valores medidos al comienzo de la onda polarográfica, debiéndose obtener una curva para la cual la pendiente del tramo lineal está dada, a 25 °C, por:

$$d(\log i)/dE = -\alpha n_a/0.05915 \quad [15]$$

mientras que la ordenada en el origen estará definida por:

$$\log i_{(E = -0.2412 \text{ V vs ECS})} = \log (nFACk_f^0) = 2.915 + \log (n(m\tau)^{2/3}Ck_f^0) \quad [16]$$

Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta y de su ordenada en el

origen se pueden determinar los valores de αn_a y k_f^0 , respectivamente.

I.4.5. TÉCNICAS VOLTAMPEROMETRICAS DE REDISOLUCION: FUNDAMENTO Y CLASIFICACION

La gran variedad de aplicaciones que presenta en diversos campos el análisis por voltamperometría de redisolución, unido a su gran sensibilidad, justifican el creciente interés mostrado por estas técnicas, así como su continuo desarrollo.

Las técnicas voltamperométricas de redisolución están basadas en la preconcentración de un analito en el interior o en la superficie de un electrodo y en su posterior redisolución y medida de la señal electroquímica originada (129).

Generalmente la preconcentración se lleva a cabo en un electrodo de mercurio, pudiéndose considerar esta etapa como una extracción electroquímica en la que el analito se acumula en la fase de mercurio a un nivel mucho más alto, del orden de 100 a 1000 veces, que el existente inicialmente en la disolución. La segunda etapa la constituye la medida electroquímica del analito concentrado. Esta combinación de una etapa de preconcentración seguida de otra de medida electroquímica proporciona muy altas relaciones señal-fondo, que caracterizan estas técnicas de análisis.

Existen diversas modalidades de análisis por voltamperometría de redisolución:

1.- Voltamperometría de redisolución anódica, normalmente designada por las iniciales ASV de "anodic stripping voltammetry", y que es la más ampliamente

utilizada en el análisis de trazas metálicas. En la etapa de preconcentración o deposición, los iones metálicos se reducen y concentran, normalmente en un electrodo de mercurio, al que se aplica un potencial negativo. Tras un breve período de reposo, los metales amalgamados se redisuelven aplicando un barrido anódico de potencial, hacia valores más positivos que el de deposición; cuando el sistema alcanza los potenciales de oxidación de los metales depositados se obtienen las correspondientes señales voltamperométricas de redisolución.

- 2.- **Análisis por redisolución potenciométrica**, que difiere de la redisolución anódica en el método usado para la reoxidación del metal amalgamado. En este caso, tras el período de preconcentración, los metales depositados en el electrodo se oxidan químicamente, registrándose durante este proceso la variación del potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo.
- 3.- **Voltamperometría de redisolución catódica**, que utiliza una etapa de oxidación para la preconcentración del analito en forma de una película insoluble sobre el electrodo. A continuación dicho analito se redisuelve y mide durante un barrido catódico del potencial.
- 4.- Finalmente se encuentran las modalidades basadas en esquemas de preconcentración no electrolítica, de reciente desarrollo, en las que se lleva a cabo la preconcentración de analitos que no se pueden acumular electrolíticamente en las superficies de los electrodos. A este grupo pertenece la **voltamperometría de adsorción-redisolución** y la de **redisolución basada en la acumulación por reacciones específicas (interacción química) sobre electrodos químicamente modificados**.

I.4.5.1. Fundamento teórico de la voltamperometría de adsorción-redisolución

El término voltamperometría de adsorción-redisolución (AdSV) se refiere a la técnica electroanalítica en la cual el analito se preconcentra por adsorción en el electrodo de trabajo, para obtener después la medida voltamperométrica de la especie adsorbida en la superficie de dicho electrodo, ya que ésta mantiene sus propiedades electroquímicas. Así, muchas sustancias orgánicas de interés analítico que presentan propiedades superficiales, se pueden medir a niveles de 10^{-9} mol L^{-1} , o incluso más bajos, con límites de detección comparables a los obtenidos en las medidas de redisolución convencional de metales pesados (129).

El método, en definitiva, se caracteriza por un proceso de acumulación de naturaleza no electrolítica, donde la adsorción juega un papel importante. Los aspectos teóricos más importantes de los fenómenos de adsorción en los procesos electródicos pueden encontrarse en la obra de Bard y Faulker, capítulo 12 (125). Sin embargo, la adsorción del analito por sí mismo no es el único modo de acumulación en AdSV (130). Otros dos caminos de acumulación por adsorción, que se utilizan para la determinación de metales, son la reacción de un ion metálico con un reactivo adecuado para formar un complejo que se adsorbe en la superficie del electrodo, o la reacción de un ion metálico con el reactivo adsorbido en la superficie del electrodo.

Por último, cabe señalar que para sustancias no electroactivas, pero que presentan propiedades superficiales, también se obtienen señales voltamperométricas en la región de potencial donde tiene lugar la desorción de la sustancia acumulada, lo que da origen a las denominadas tensametrías (125).

La voltamperometría de adsorción-redisolución, lo mismo que otras técnicas de redisolución, consta de tres etapas: **preconcentración, reposo y**

redisolución.

La primera etapa que tiene lugar en todas las técnicas de análisis por redisolución, como se ha indicado anteriormente, es la de **preconcentración** del analito en el electrodo indicador, etapa a la que se deben los bajos límites de detección y determinación alcanzados en redisolución. En esta etapa, al aplicar al electrodo indicador un potencial constante, que puede ser incluso el potencial a circuito abierto, se produce una deposición, que en AdsV tiene lugar por adsorción.

La adsorción de una sustancia en la superficie de un electrodo indicador, provoca un aumento de su concentración en la interfase entre el electrodo y la disolución con respecto a su concentración en el seno de la disolución.

La etapa de **reposo** es el período en que, manteniendo el potencial inicial constante, cesa la agitación con el fin de homogeneizar la sustancia sobre el electrodo y de asegurar que la redisolución se hace en una disolución en reposo.

En la etapa de **redisolución** o "stripping" se redisuelve electroquímicamente la sustancia que está sobre el electrodo aplicando un barrido de potencial hacia valores más negativos (modalidad catódica) o más positivos (modalidad anódica) que el de acumulación. El barrido de potencial se puede llevar a cabo mediante distintas técnicas como lineal, diferencial de impulsos, onda cuadrada, de escalera, corriente alterna y modo substractivo (129, 131). En las determinaciones mediante AdSV de compuestos orgánicos reducibles, el compuesto depositado se redicuelve mediante un barrido de potencial catódico.

La etapa de redisolución se puede llevar a cabo en una disolución distinta a aquella en la que se lleva a cabo la preconcentración y que sólo contenga el electrolito, mejorando así la selectividad de la técnica al eliminar las interferen-

cias electroactivas de la matriz compleja de la muestra.

La adsorción de una especie en la superficie de un electrodo está gobernada por la velocidad de difusión de la especie desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo y por su velocidad de adsorción desde la zona de la disolución en contacto directo con el electrodo (130). En los casos en que este segundo proceso sea rápido, el proceso global queda controlado por la difusión de la especie hacia la superficie del electrodo. Puede demostrarse, entonces, que la señal de redisolución empleando voltamperometría de barrido lineal sobre un electrodo de gota colgante de mercurio es (130):

$$i_p = kA\Gamma = kAC_s \cdot [(D/r)t_{ac} + 2(D/\pi)^{1/2} \cdot t_{ac}^{1/2}] \quad [17]$$

donde k es una constante de proporcionalidad, A es el área de la superficie del electrodo, Γ es el exceso superficial de la especie que se adsorbe en el equilibrio, C_s es concentración en disolución, D es su coeficiente de difusión, r es el radio del HMDE y t_{ac} es el período de acumulación. Para valores altos de C_s y/o t_{ac} , i_p se aproxima a un valor límite, i_{pmax} :

$$i_{pmax} = kA\Gamma_{max} \quad [18]$$

donde Γ_{max} es el valor máximo del exceso superficial de la sustancia adsorbida, es decir, cuando se obtiene un recubrimiento completo del electrodo. Este valor resulta ser, suponiendo un transporte de masa por difusión unidireccional:

$$\Gamma_{max} = 7.36 \times 10^{-4} \cdot C_s D^{1/2} \cdot t_m^{1/2} \quad [19]$$

donde t_m es el tiempo requerido para el recubrimiento completo del electrodo.

La intensidad de pico, i_p , aumenta linealmente con $t_{ac}^{1/2}$, supuesto que no

se produce un recubrimiento total de la superficie del electrodo y que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas; i_p es también proporcional al producto de C y $t_{ac}^{1/2}$ cuando ninguno de estos valores es demasiado grande, por lo que la pendiente de la relación entre i_p y $t_{ac}^{1/2}$ es proporcional a la concentración de la sustancia estudiada. De todo esto se deduce que la AdSV debería emplearse cuando la intensidad de pico aumenta linealmente con la concentración de la sustancia estudiada; cuando esta dependencia se desvía de la linealidad, sobre todo cuando i_p alcanza un valor límite, se deben modificar las condiciones experimentales, diluyendo la disolución, acortando t_{ac} (los valores típicos van de 1-5 minutos al nivel 10^{-7} mol L⁻¹ a 10-20 minutos al nivel 10^{-9} mol L⁻¹) o no agitando la disolución durante la acumulación.

La cantidad de sustancia adsorbida en el electrodo también se ve afectada por otras variables como el potencial de acumulación (la preconcentración debe efectuarse al potencial de adsorción máxima), la composición del electrolito (fuerza iónica, valor del pH, disolvente), la composición del electrodo y la temperatura.

1.4.5.2. Electrodo utilizados en voltamperometría de adsorción-redisolución

El electrodo de trabajo más utilizado para medir sustancias reducibles y activas superficialmente es el electrodo de mercurio, bien el de gota colgante o el de película, mientras que los de pasta de carbono, grafito impregnado con parafinas, carbono vitrificado, Pt y Au se utilizan principalmente cuando se trata de especies oxidables. El electrodo de gota colgante de mercurio, especialmente con el diseño de gota estática, ofrece conocidas ventajas como son un área superficial reproducible y un control automático de formación de cada gota. Los electrodos sólidos necesitan una etapa de limpieza cuando el analito no se desorbe totalmente durante el barrido voltamperométrico. Debido a su bajo nivel

de corriente de fondo, los electrodos de mercurio ofrecen límites de detección más bajos (10^{-10} - 10^{-11} mol L⁻¹) comparados con los obtenidos en electrodos sólidos (10^{-8} - 10^{-9} mol L⁻¹). Las desviaciones estándar oscilan entre el 2% y el 6% para electrodos de mercurio y entre 5 % y 12 % para electrodos sólidos (131).

El **electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE)** o electrodo de Kemula, es el más conocido de los empleados en análisis por redisolución. Este diseño permite una renovación fácil y reproducible de la gota de mercurio y el uso de períodos de deposición relativamente largos. En este electrodo, un émbolo atornillador desplaza al mercurio, desde el depósito de reserva, a través de un capilar de diámetro interior comprendido entre 0.15 y 0.5 mm. En el extremo del capilar se forman gotas muy reproducibles cuyo tamaño se puede ajustar con ayuda del calibrado micrométrico. Tras la etapa de redisolución, la gota se hace caer y se procede a la formación de una nueva, y, por tanto, de un nuevo electrodo. Este electrodo presenta una baja relación superficie a volumen, lo que reduce la eficacia de la electrodeposición. Un volumen grande de la gota puede conducir a ensanchamientos en los picos, y, por otra parte, no pueden utilizarse altas velocidades de agitación para evitar la caída de la gota, lo que también reduce la eficacia de la deposición. Sin embargo, se ha desarrollado una nueva forma de obtención automática de la gota de mercurio, denominada **electrodo de gota estática de mercurio**. En este caso, la gota se forma muy rápidamente mediante la aplicación de una señal electrónica y se mantiene hasta que otra señal la hace caer, estando ambos procesos de formación y caída perfectamente controlados. Se consiguen así gotas más reproducibles y estables que en el tipo anterior de electrodo.

El **electrodo de película de mercurio (MFE)** consiste en una fina capa de mercurio que recubre un soporte inerte. El electrodo ofrece una gran relación superficie a volumen que permite conseguir altas concentraciones de la especie de interés durante el proceso de deposición, dando como resultado una alta

sensibilidad. Esta gran eficiencia de recubrimiento puede incluso incrementarse por la facilidad de este tipo de electrodos para trabajar con fuertes condiciones convectivas, que a veces no se detienen en la etapa de redisolución. Los sustratos de las películas de mercurio deben poseer una alta conductividad eléctrica, ser electroquímicamente inertes y no reaccionar con el mercurio ni con los componentes de la muestra. Aunque se encuentran descritas algunas aplicaciones con sustratos metálicos, éstos presentan varios inconvenientes, como su bajo sobrepotencial de hidrógeno, su solubilidad en mercurio, la formación de películas de óxidos y de compuestos intermetálicos, factores que originan señales poco reproducibles. El carbono es el sustrato más adecuado para la formación de películas de mercurio, dada su conductividad, inercia química y sobrepotencial de hidrógeno relativamente alto. Se utilizan distintos sustratos de carbono, principalmente carbono vitrificado, grafito pirolítico, polvo de grafito impregnado en ceras o materiales poliméricos, así como grafito unido a resinas epoxi o tipo Kel-F. Para la preparación de estos electrodos generalmente se utiliza un disco de carbono sobre el que se deposita electrolíticamente la película de mercurio, cuyo espesor suele estar comprendido entre 10 y 1000 nm. Los electrodos rotatorios de carbono vitrificado con deposición "in situ" de la película de mercurio proporcionan gran sensibilidad y resolución, además de una adecuada estabilidad, por lo que son de los más utilizados.

Más recientemente se han empezado a desarrollar y utilizar en AdSV los electrodos modificados químicamente y los ultramicroelectrodos (132). Los primeros pueden mejorar la selectividad, bien uniendo al electrodo un agente apropiado para acumular efectiva y selectivamente analitos con anterioridad a su medida voltamperométrica (electrodos específicos para distintos analitos), o bien recubriendo electrodos de mercurio con películas poliméricas (Nafión, acetato de celulosa) que eliminan el efecto de determinadas interferencias. En cuanto a los ultramicroelectrodos, permiten un transporte de masa difusivo uniforme, tienen una caída óhmica despreciable y un tiempo de respuesta rápido (133). Además,

el uso de microelectrodos elimina la necesidad de usar convección forzada durante la etapa de preconcentración, son electrodos adecuados para tomar medidas en volúmenes de muestra extremadamente pequeños y permiten utilizar velocidades de barrido muy rápidas en diferencial de impulsos durante la etapa de redisolución.

I.4.5.3. Antecedentes bibliográficos: determinación de plaguicidas por voltamperometría de adsorción-redisolución

La técnica voltamperométrica de adsorción-redisolución ha sido extensamente aplicada a la determinación de trazas de distintos tipos de compuestos orgánicos. En este sentido, deben mencionarse las revisiones de Wang (134), Smyth (131) y Kalvoda y Kopanica (130).

Por lo que se refiere a los plaguicidas, a continuación se recogen, en forma de Tabla, los antecedentes bibliográficos encontrados.

TABLA IV
Antecedentes bibliográficos de la determinación de pesticidas
por voltamperometría de adsorción-redisolución

PLAGUICIDAS	MUESTRA	TRATAMIENTO	ELECTRODO INDICADOR	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Tiourea α -naftil-tiourea Difenil-tiourea	Alimento para ganado Orina	Mezclado de extractos acuosos de alimento con NaClO_4 ajustando el pH a 5-6. Medida directa de la orina.	HMDE $E_{ac} = -0.20$ V (vs SCE)	LD: 2.5 ng/L (tiourea) 80 ng/L (α -naftil.) 50 ng/L (difenil.)	135
Triclorobifenilo	Aguas de desecho y naturales	Se añade 1 mL de muestra al electrolito soporte	HMDE $E_{ac} = -0.40$ V (vs Ag/AgCl)	Intervalo lineal: 0.004 - 1 mg/L Interferencias: bifenilo en relación > 0.25 y DDT, eliminado tratando con H_2SO_4 RSD: < 5 %	136
Dinobutona DNOC Ametrina Prometrina	Agua de río	Se mezclan 10 mL de muestra con 10 mL de electrolito soporte o 5 mL de agua relativamente contaminada con 15 mL del electrolito	SMDE $E_{ac} = -0.20$ V (DNOC) o -0.70 V (prometrina) (vs SCE)	Muestras: LD: 1×10^{-8} mol L ⁻¹ (DNOC y ametrina) Patrones: LD: entre 4.9×10^{-10} y 3.9×10^{-9} mol L ⁻¹ (DNOC y prometrina)	61
Dicaphon Fenitrothion Metilparatión Paratión Simetrina Guthion	Aguas superficiales	Purificación en XAD-4 o florisil	SMDE E_{ac} (vs Ag/AgCl): D y P -0.15V F y M -0.20V S -0.60 V G -0.30 V	LD (mol L ⁻¹): S y G, 2×10^{-9} F, D, P y M, 1×10^{-8}	63

TABLA IV (CONTINUACION)

PLAGUICIDAS	MUESTRA	TRATAMIENTO	ELECTRODO INDICADOR	CARACTERISTICAS ANALITICAS	REFERENCIA
Thiram	Agua, suelos	Agua: extracción a pH 5.0, después de añadir EDTA, en C_{18} eluyendo con metanol; evaporación del extracto a sequedad y disolución en 100 μ L de MeOH llevándolo a 25 mL con H_2O . Suelo: extracción de 10 g con $CHCl_3$; evaporación a sequedad; disolución como las aguas.	HMDE $E_{ac} = -0.2$ V (vs Ag/AgCl)	LD: 0.3 $ng mL^{-1}$ (t_{ac} 120s) 0.03 $ng mL^{-1}$ (t_{ac} 600s) RSD: 1.5 % (3 $ng mL^{-1}$) 3.5 % (0.5 $ng mL^{-1}$) Recuperación: aguas, (95.7 \pm 2.5)% (5 $\mu g L^{-1}$) (88.4 \pm 2.2)% (1 $\mu g L^{-1}$) suelo, (91.3 \pm 1.7)% (20 $\mu g g^{-1}$) (89.0 \pm 1.8)% (10 $\mu g g^{-1}$) (93.4 \pm 2.1)% (1 $\mu g g^{-1}$)	137
p,p'-DDT Dieldrin	Grasa de ganado bovino australiano	Digestión en metóxido de benciltrimetilammonio	HMDE $E_{ac} = +0.05$ V (vs SCE)	LD: 0.7 ppb (dieldrin) 0.4 ppb (p,p'-DDT)	138
Acido 2,4-diclorofenoxiacético Acido 2,4,5-triclorofenoxiacético	-	-	HMDE $E_{ac} = +0.05$ V (vs SCE)	LD: 1.7 ppb (2,4-D) 1.5 ppb (2,4,5-T) RSD: 6.2 % (2,4-D) 5.7 % (2,4,5-T)	139

I.5. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo prioritario del trabajo de investigación que se presenta es el desarrollo de métodos electroanalíticos que permitan la determinación de los herbicidas en los que estamos interesados (dinoseb, metoprotina y terbutrina) a bajos niveles de concentración y su aplicación a muestras de aguas y de alimentos. Para ello, se pretende aprovechar la capacidad de estos compuestos de adsorberse, en determinadas condiciones, sobre la superficie de electrodos de mercurio, con lo que la técnica voltamperométrica de adsorción-redisolución será utilizada principalmente.

Por consiguiente, el Plan de trabajo que se ha desarrollado puede resumirse en los siguientes pasos:

- Estudio polarográfico mediante técnicas de corriente continua y diferencial de impulsos de los procesos de reducción de cada uno de los herbicidas estudiados. Con ello se pretende adquirir un conocimiento profundo de dichos procesos y, por otra parte, desarrollar los correspondientes métodos analíticos, evaluando la posibilidad de su aplicación al análisis de estos compuestos en muestras de alimentos.
- Verificación de los procesos de adsorción de los distintos herbicidas sobre electrodos de mercurio. Para ello se utilizarán curvas electrocapilares, así como experimentos mediante voltamperometría cíclica.
- Una vez comprobada la posibilidad de adsorber los compuestos de interés sobre las superficies electródicas, se procederá a optimizar las distintas variables experimentales que controlan, tanto el proceso de adsorción (potencial, tiempo de acumulación, etc.), como la posterior etapa de redisolución, aplicando voltamperometría diferencial de impulsos.

- Se pretende comparar los resultados obtenidos, al menos en algún caso, sobre el electrodo de gota colgante de mercurio con los que se consiguen con un electrodo de película de mercurio electrodepositada sobre un soporte de carbono vitrificado.
- Establecimiento de las características analíticas de los métodos desarrollados mediante voltamperometría de adsorción-redisolución.
- Aplicación de los métodos anteriores al análisis de los herbicidas en muestras de aguas potables y de riego, y de alimentos (manzanas y peras).
- Evaluación de las posibilidades de utilización de la técnica voltamperométrica de adsorción-redisolución en medios dispersos (disoluciones micelares y emulsiones del tipo aceite-agua) utilizando uno de los herbicidas previamente estudiados.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. REACTIVOS

Plaguicidas: dinoseb, terbutrina, metoprotrina, simazina, propazina y DNOC (Riedel-de Haën).

Disolventes orgánicos: acetonitrilo, diclorometano, n-hexano, metanol y acetato de etilo (Carlo Erba).

Tensoactivos: no iónicos, Tritón X-100, Tritón X-305, Tritón X-405, Pluronic F-68 y Pluronic L-64 (Serva); Brij 30 (Scharlau)
catiónicos, Hyamina 1622, Hyamina 2389 y Hyamina 3500 (Serva)
aniónicos, sal sódica del ácido pentanosulfónico (Aldrich), laurilsulfato sódico, Tween 20, Tween 40, Tween 60 y Tween 80 (Scharlau)

Reactivos inorgánicos: ácido bórico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido perclórico, ácido nítrico, sulfato sódico y nitrato de mercurio (II) monohidratado (Carlo Erba).

Otros productos: alúmina (Metrohm 6.2802.00) y florisil de 60 mesh, calidad para análisis de pesticidas (Carlo Erba), activado 12 horas en horno a 675 °C y en estufa, dos horas antes de usarlo, a 120 °C.

Todos los reactivos utilizados son de calidad para análisis.

Además, se han utilizado cartuchos Sep Pak de C₁₈ (1 g, 6.0 mL) (Phenomenex) y de florisil (1 g, 6.0 mL) (Waters, Millipore) y filtros de Nylon de 47 mm de diámetro y 0.45 µm de tamaño de poro (Whatman).

Se ha trabajado con agua ultrapura, obtenida mediante un sistema Millipore Milli-Q.

II.2. INSTRUMENTACION

En este apartado se describen los aparatos y electrodos utilizados en el trabajo desarrollado en esta Memoria.

II.2.1. APARATOS

- Polarógrafo Metrohm E 626 equipado con un soporte polarográfico Metrohm 663 VA.
- Polarógrafo Metrohm E 506 equipado con un soporte polarográfico Metrohm E 505.
- Generador de funciones Metrohm VA-Scanner E 612 acoplado a un registrador X-Y Linseis LY-1600.
- pH-metro de precisión Metrohm E 510.
- Termostato de circulación de agua P-Selecta.
- Centrifugadora P-Selecta.
- Rotavapor P-Selecta.
- Cubeta de ultrasonidos P-Selecta Ultrasons.
- Estación de vacío Visiprep (Supelco) conectada a una bomba de vacío Barna ($2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$).

II.2.2. ELECTRODOS Y CELULAS DE TRABAJO

Electrodos:

- *Electrodos indicadores:*

* Electrodo multimodo Metrohm 6.1246.020 de mercurio equipado con un tubo

capilar Metrohm 6.1226.030 operando en los modos DME o HMDE.
Electrodo capilar Metrohm 6.1230.000.

- * Electrodo rotatorio de disco de carbono vitrificado (0.3 cm de diámetro) Metrohm 6.1204.040. Este electrodo se ha utilizado como soporte para electrodepositar películas de mercurio.

- *Electrodos de referencia:*

- * Electrodo de Ag/AgCl/KCl 3 M Metrohm 6.0728.000 y de calomelanos saturado Ingold 10-303-3000.

- *Electrodos auxiliares:*

- * Electrodo Metrohm 6.1247.000 de carbono vitrificado.
- * Electrodo de punta de platino.

- Para realizar las medidas de pH se ha empleado un electrodo combinado Metrohm AG 9100.

Células:

- Células electroquímicas de doble pared Metrohm 6.1415.210 y termostatizables de doble pared Metrohm EA 876-20.

II.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

En este apartado se describen los procedimientos experimentales seguidos en el trabajo desarrollado en esta Memoria.

II.3.1. PREPARACION DE DISOLUCIONES

Disoluciones patrón de plaguicidas: se prepararon mediante pesada directa de cantidades adecuadas de plaguicida para obtener una concentración final de 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ en acetonitrilo. Las disoluciones patrón de menor concentración se obtuvieron a partir de las anteriores mediante la adecuada dilución con agua.

Electrolito soporte: se utilizó HClO₄, 1 M, 0.5 M y 0.1 M (concentración final), así como disolución reguladora Britton-Robinson. Esta última se empleó para cubrir el margen de pH comprendido entre 1.5 y 12.0, y se preparó a partir de una mezcla de ácido acético, ácido bórico y ácido fosfórico, 0.2 M en cada componente, tomando una alícuota de 25 mL y ajustando al pH deseado por adición de pequeñas porciones de una disolución de NaOH 2 M.

Las disoluciones de *tensoactivos* utilizadas para trabajar en medios dispersos se prepararon entre 0.001 - 0.1 % (p/v) a partir de un patrón al 0.5 % (p/v) en agua. Para preparar las *disoluciones en medio micelar*, en un matraz de 50 mL, se añadía el volumen apropiado de la disolución patrón de plaguicida, la cantidad de tensoactivo apropiada para obtener la concentración requerida en cada experimento y el volumen necesario del electrolito soporte, por este orden, enrasando con agua destilada y, finalmente, introduciendo el matraz en el baño ultrasónico durante 1 minuto. Por otro lado, para preparar las *emulsiones*, se añadían, en un matraz de 50 mL, el volumen requerido de electrolito soporte, el volumen correspondiente de tensoactivo, la cantidad necesaria de disolución

patrón de plaguicida, preparada previamente en acetato de etilo, y la cantidad de acetato de etilo necesaria para obtener el volumen de fase orgánica deseado. Finalmente, se enrasa con agua destilada, se agita manualmente y se introduce en la cubeta de ultrasonidos durante 3 minutos.

II.3.2. OBTENCION DE POLAROGRAMAS

Las disoluciones obtenidas en el apartado anterior, se trasvasan a la célula de medida, y se desoxigenan burbujeando argón a través de la disolución durante 10 minutos (20 minutos en medios emulsionados con un caudal de gas lo suficientemente lento para evitar una excesiva formación de espumas). Seguidamente, se registran los polarogramas en las condiciones experimentales que se detallan en cada apartado para los diferentes tipos de estudios efectuados, a $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ y manteniendo una atmósfera inerte en la célula de medida.

II.3.3. OBTENCION DE CURVAS ELECTROCAPILARES

Para la obtención de las curvas electrocapilares de las disoluciones correspondientes al electrolito soporte y al analito se ha operado con el electrodo gotero de mercurio en el modo DC (corriente continua), variando el potencial entre +0.2 y -1.0 en el caso del dinoseb y entre 0.0 y -0.9 V para la terbutrina y la metoprotrina, frente al electrodo de Ag/AgCl.

Las curvas se obtuvieron midiendo el tiempo de vida de la gota de mercurio, es decir, el tiempo que transcurre desde que la gota comienza a formarse hasta que cae al fondo de la célula, y tomando el promedio resultante de 20 gotas, para cada uno de los potenciales aplicados.

II.3.4. VOLTAMPEROMETRIA CICLICA

Para realizar los estudios por voltamperometría cíclica se acopló el polarógrafo al generador de funciones, y se obtuvieron las curvas por medio del registrador gráfico descrito en el apartado de instrumentación. El electrodo de mercurio se utilizó operando en el modo HMDE, barriendo el potencial de manera lineal con el tiempo, a distintas velocidades.

Los voltamperogramas cíclicos con período de acumulación se obtuvieron aplicando un potencial inicial a una gota reciente de mercurio mientras se agitaba la disolución durante un período de acumulación determinado. Finalizado este período, la agitación se detenía y, después de un tiempo de reposo, se iniciaban los barridos lineales de potencial hacia valores más negativos.

Las condiciones experimentales se detallan en el capítulo de resultados.

III.3.5. PREPARACION DEL ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO

Como se especificó en el apartado correspondiente, para obtener el electrodo de película de mercurio se utilizó como soporte un electrodo de carbono vitrificado. Con anterioridad a su recubrimiento, este electrodo se sometió al siguiente pretratamiento:

- Limpieza en HNO_3 , agitado en baño ultrasónico, durante 1 minuto.
- Rotación a 3000 r.p.m. en HNO_3 0.3 M durante 10 minutos aplicando un potencial de -2.0 V.
- Pulido con alúmina durante 1 minuto.
- Inmersión en agua destilada con agitación ultrasónica durante 1 minuto.

- Secado con secador de aire.

La deposición de la película de mercurio se llevó a cabo del siguiente modo:

- Inmersión del electrodo pretratado en una solución de Hg(II) 1.0×10^{-3} M en HNO₃ 0.1 M termostaticada a (15 ± 1) °C.
- Desoxigenación durante 10 minutos.
- Deposición de la película de mercurio mediante aplicación de un potencial de -1.3 V durante 150 segundos, mientras se rota el electrodo a 3000 r.p.m..

Diariamente se procedió a eliminar la película de mercurio utilizada. Para ello el electrodo se sumerge en HNO₃ (1:1) agitado en baño ultrasónico durante 1 minuto y, después, se enjuaga con agua destilada.

II.3.6. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION

La voltamperometría de adsorción-redisolución se llevó a cabo con el electrodo de mercurio operando en el modo HMDE, o con el electrodo de película de mercurio. Se aplicaba un potencial de acumulación a una gota reciente de mercurio, o a la película de mercurio, mientras se agitaba la disolución durante un determinado período de acumulación. Cuando se completaba dicho período, se detenía la agitación y, después de un tiempo de reposo, se iniciaba un barrido de potencial, hacia valores más negativos, mediante la técnica diferencial de impulsos.

II.3.7. DETERMINACION EN MUESTRAS

II.3.7.1. Determinación de dinoseb en muestras de manzanas mediante polarografía diferencial de impulsos y mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Se introducen en un vaso de 1 L aproximadamente 50 g, pesados con exactitud, de manzanas troceadas. Para los estudios de recuperación, se añade a continuación el volumen apropiado de la disolución patrón del pesticida. Posteriormente se añaden 70 mL de agua destilada. La mezcla se homogeneiza a 18500 r.p.m. durante 5 minutos y se transfiere a seis tubos de centrífuga de 35 mL. Se lava el vaso y el mezclador varias veces con pequeñas porciones de agua destilada, añadiendo las aguas de lavado a los tubos. Después se reparten 100 mL de cloruro de metileno entre los seis tubos y se procede a la extracción del pesticida mediante agitación mecánica durante cinco minutos. Después de centrifugar a 4000 r.p.m. durante 10 minutos, la fase orgánica se transfiere a un matraz de 250 mL, evaporándose el disolvente en un rotavapor hasta un volumen aproximado de 3 mL. A continuación, los 3 mL de extracto se pasan cuantitativamente a una columna rellena con 1.5 g de florisil y 2.5 g de Na_2SO_4 anhidro (lavada con 10 mL de cloruro de metileno para compactar el relleno), eluyéndose a continuación el pesticida con 60 mL de cloruro de metileno. El efluente se recoge en un matraz de destilación, se lleva a sequedad en el rotavapor y el residuo se disuelve en 25 mL de Britton-Robinson 0.2 M a pH 10.0 para la determinación mediante polarografía diferencial de impulsos y 5.0 para la determinación por voltamperometría de adsorción-redisolución, agitando mediante ultrasonidos. La disolución resultante se filtra con un papel de filtro Whatman de 0.45 μm de tamaño de poro. El filtrado se recoge en un matraz de 50 mL, el matraz de destilación se lava varias veces con pequeñas porciones de agua destilada que se llevan al matraz y éste se enrasa con agua destilada. Una vez trasvasada la disolución obtenida a la célula electroquímica, se registran los

polarogramas por polarografía diferencial de impulsos, o, en su caso, los voltamperogramas por voltamperometría de adsorción-redisolución.

II.3.7.2. Determinación de dinoseb en muestras de zumo de manzana mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Se toman 50.0 mL, medidos exactamente, de zumo de manzana y, para los estudios de recuperación se adiciona, a continuación, el volumen apropiado de la disolución patrón de pesticida. Posteriormente se filtra la disolución con un papel de filtro Whatman y se lleva a un embudo de extracción. Se añaden 50 mL de cloruro de metileno y se procede a la extracción del herbicida mediante agitación mecánica durante 10 minutos. A continuación, la fase orgánica se transfiere a un matraz de 100 mL, evaporándose el disolvente en un rotavapor hasta un volumen aproximado de 3 mL. Posteriormente, los 3 mL de extracto se pasan cuantitativamente a un cartucho de florisil activado previamente con 10 mL de cloruro de metileno. El pesticida se eluye, a continuación, con 40 mL de cloruro de metileno. la fase orgánica se lleva a sequedad en un rotavapor y el residuo se lleva a 50 mL de disolución 0.1 M de Britton-Robinson a pH 5.0 para medidas sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, o 0.1 M de HAc/Ac⁻ a pH 5.0 para medir sobre el electrodo de película de mercurio, en ambos casos por voltamperometría de adsorción-redisolución.

II.3.7.3. Determinación de metoprotina y terbutrina en muestras de peras mediante polarografía diferencial de impulsos

Se introducen en un mezclador, aproximadamente 50 g, pesados exactamente, de pera troceada. Para los estudios de recuperación se adiciona, a continuación, el volumen apropiado de disolución patrón de cada pesticida.

Posteriormente se añaden 100 mL de agua destilada. La mezcla se homogeneiza a 18500 r.p.m. durante 5 minutos y se transfiere a seis tubos de centrifuga de 35 mL. Se lava varias veces el mezclador con pequeñas porciones de agua destilada, adicionando las aguas de lavado a los tubos. A continuación se reparte entre los seis tubos 100 ml de n-hexano procediéndose a la extracción del herbicida mediante agitación mecánica durante cinco minutos. Después de centrifugar a 4000 r.p.m. durante 20 minutos, la fase orgánica se transfiere a un matraz de fondo redondo de 250 ml y se lleva a aproximadamente 3 mL en un rotavapor. A continuación, los 3 mL de extracto se llevan cuantitativamente a un cartucho de florisil previamente activado con 10 mL de n-hexano, eluyéndose después el pesticida con 10 mL de cloruro de metileno. El efluente recogido en un matraz de destilación se lleva a sequedad en un rotavapor. El residuo se disuelve en 25 ml de Britton-Robinson 0.2 M a pH 3.0, agitando en un ultrasonidos, y se filtra con un filtro Whatman en un matraz de 50 mL. El matraz de fondo redondo se lava varias veces con pequeñas porciones de agua destilada, añadiendo las aguas de lavado al matraz de 50 mL. El matraz aforado se enrasa con agua destilada y, una vez trasvasada la disolución obtenida a la célula electroquímica, se registran los polarogramas mediante la técnica polarográfica diferencial de impulsos.

II.3.7.4. Determinación de metoprotina y terbutrina en muestras de aguas potables y procedentes del riego de cultivos mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Se toma el volumen elegido de muestra, no superior a los 50 mL en el caso de aguas de riego, ni de 1 L en el caso de aguas potables, y se le añade la cantidad adecuada de pesticida para los estudios de recuperación. Después de filtrar la muestra sobre un papel de filtro Whatman, se pasa por un cartucho C₁₈ previamente activado con 10 mL de metanol y 6 mL de agua destilada. El

pesticida concentrado en la columna se eluye con 10 mL de cloruro de metileno. La fase orgánica se lleva a sequedad en un rotavapor y el residuo se lleva a 50 mL de disolución 0.1 M en HClO_4 , procediéndose a su medida mediante voltamperometría de adsorción-redisolución.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1. ESTUDIO POLAROGRAFICO DE LOS HERBICIDAS

La investigación que se describe en esta Memoria, se inició con un estudio preliminar acerca del comportamiento electroquímico tanto del dinoseb, como de la terbutrina y la metoprotrina. Con el fin de comprobar que tipo de señal polarográfica originan al reducirse sobre el electrodo gotero de mercurio (DME), se prepararon disoluciones de cada herbicida, de concentraciones 5.0×10^{-5} mol L⁻¹ en el caso del dinoseb y 1.0×10^{-5} mol L⁻¹ en el caso de ambas triazinas, en medio Britton-Robinson 0.1 M a pH 1.5, y se procedió al registro de los polarogramas utilizando la técnica diferencial de impulsos.

Los polarogramas obtenidos se muestran en la Figura 3. El **dinoseb** (Figura 3a) da lugar a dos picos de reducción bien definidos a +0.04 V y -0.17 V, respectivamente, frente a Ag/AgCl. Estos picos se deben, probablemente, a cada uno de los dos grupos nitro que posee la molécula, que se reducen a grupos amino con un intercambio de seis electrones cada uno de ellos (140).

En cuanto a los polarogramas obtenidos para las dos triazinas objeto de estudio, se observa un pico de reducción bien definido a - 0.89 V para la metoprotrina (Figura 3b) y a - 0.95 V para la terbutrina (Figura 3c), frente a Ag/AgCl. La reducción, probablemente, involucra un enlace -C=N- del anillo de las moléculas de las triazinas, lo que supondría un intercambio de dos electrones si fuera éste el único grupo responsable de este proceso (2).

En conclusión, puede afirmarse que el dinoseb, la metoprotrina y la terbutrina presentan electroactividad sobre el electrodo gotero de mercurio, originándose señales o picos polarográficos bien definidos y, por tanto, útiles con fines analíticos.

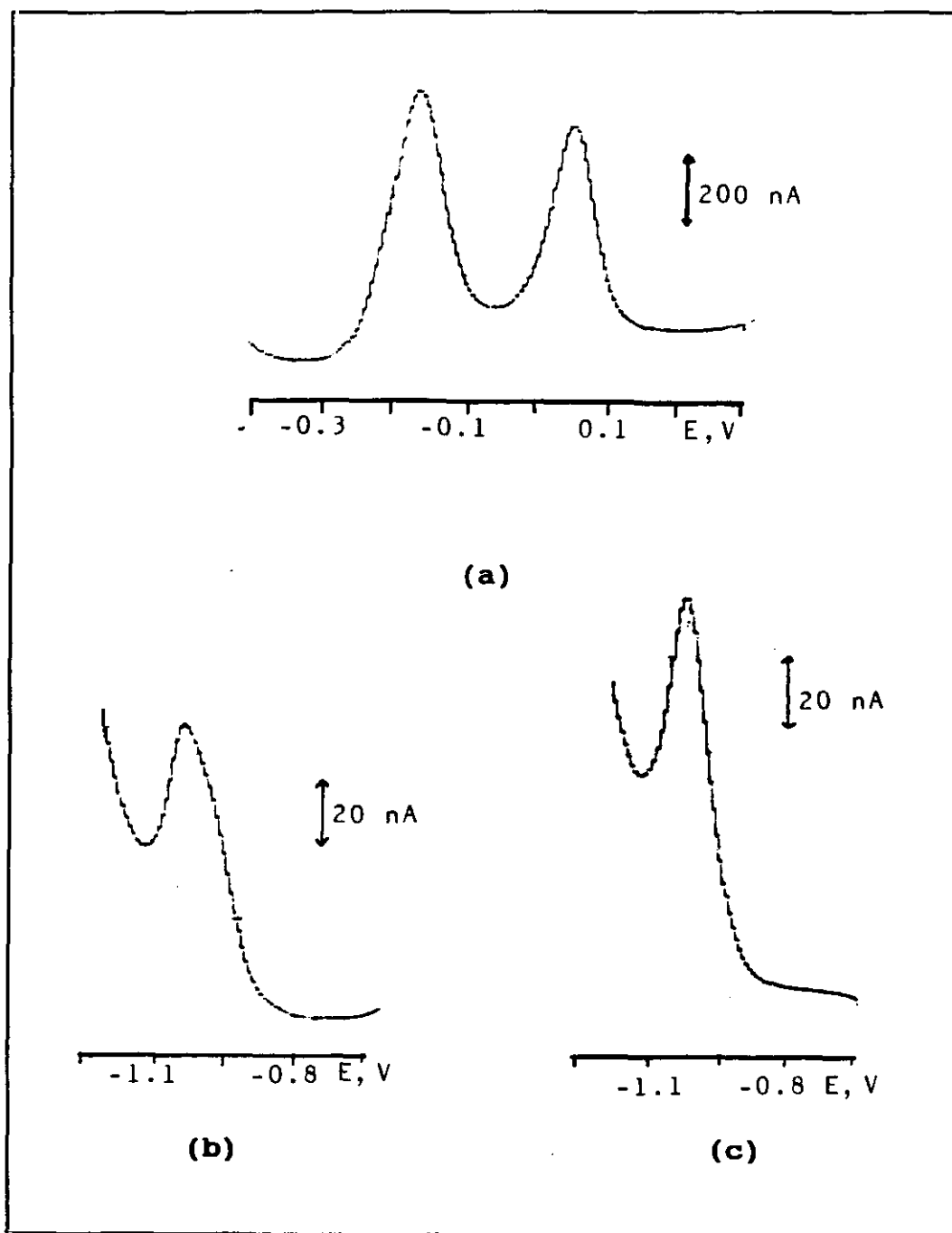


Figura 3. Polarogramas sobre DME mediante polarografía diferencial de impulsos de los herbicidas (a) dinoseb 5.0×10^{-5} M, (b) metoprotina 1.0×10^{-5} M y (c) terbutrina 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; pH 1.5; v 10 mV s^{-1} ; t_z 0.5 s.

III.1.1. INFLUENCIA DEL pH

El efecto del pH sobre la respuesta polarográfica del dinoseb y de ambas triazinas es importante ya que la acidez del medio puede condicionar la especie que se tiene en disolución y, por tanto, el proceso de reducción que ocurre en el electrodo.

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado como electrolitos soporte disoluciones de HClO_4 1 M, 0.5 M y 0.1 M y disoluciones 0.1 M de regulador Britton-Robinson.

El efecto del pH sobre la reducción del dinoseb y de las triazinas metoprotrina y terbutrina, se ha estudiado utilizando las técnicas polarográficas de muestreo de corriente y diferencial de impulsos, en el intervalo de pH comprendido entre el que proporciona el medio HClO_4 1 M y pH 12.5.

Los valores de intensidad de las señales polarográficas debidas a cada herbicida se han obtenido midiendo con respecto al fondo que muestran las disoluciones que sólo contenían el electrolito soporte, con objeto de discriminar el valor de la intensidad de corriente que corresponde únicamente al analito.

III.1.1.1. Dinoseb

III.1.1.1.1. Polarografía tast o de muestreo de corriente

Las condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la influencia del pH sobre la intensidad límite y el potencial de onda media fueron: velocidad de barrido de potencial, 10 mV s^{-1} y tiempo de goteo de 0.5 s por obtenerse así ondas mejor definidas.

Los datos de la influencia del pH sobre las intensidades límite y los potenciales de onda media de las ondas polarográficas obtenidas, así como sobre la diferencia entre los dos potenciales de onda media, se recogen en la Tabla V representándose gráficamente en las Figuras 4, 5 y 6.

La sensibilidad de esta técnica al nivel de concentración estudiado no permite apreciar una clara tendencia en lo que concierne a la intensidad límite. No obstante, puede verse (Figura 4) como dicha intensidad para la primera onda presenta un máximo aproximadamente a pH 8.0, mientras que la intensidad límite de la segunda onda presenta una tendencia a disminuir al aumentar el pH hasta 8.5, aumentando después hasta pH 11.0, valor en el que presenta un máximo.

En cuanto a los potenciales de onda media (Figura 5), en ambos casos se hacen más negativos a medida que aumenta el pH. Este comportamiento era previsible, teniendo en cuenta que en el proceso electródico de reducción de los grupos nitro están involucrados los protones del medio (140). En el intervalo comprendido entre pH 1.5 y pH 10.0 se observan, para las dos ondas, dos tramos lineales con puntos de corte a pH 5.3 y pH 4.7, para la primera y la segunda onda, respectivamente. Las pendientes de los tramos lineales $E_{1/2}$ vs pH son: -0.092 V hasta pH 5.0 y -0.041 V a partir de éste, para la primera onda, y -0.067 V hasta pH 5.0 y -0.083 V para valores mayores de pH, en el caso de la segunda onda. El valor del pK_a encontrado en la bibliografía (11) para este compuesto es 4.62. Dado que para atribuir un punto de corte en la representación del $E_{1/2}$ frente al pH a un valor del pK de equilibrio ácido-base es necesario que se produzca un aumento de pendiente (126), el punto de corte de 5.3 correspondiente a la primera onda sólo puede asignarse al valor del pK' polarográfico (126). Sin embargo, el punto de corte para la segunda onda, sí que puede atribuirse a dicho valor del pK_a , lo que sugiere que el grupo nitro implicado en esta segunda etapa es el situado en posición orto con respecto al grupo fenólico.

TABLA V

Polarografía tast: influencia del pH sobre i_L y $E_{1/2}$ Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s⁻¹; t_g 0.5 s

pH	i_L (1ª), μA	i_L (2ª), μA	$E_{1/2}$ (1ª), V	$E_{1/2}$ (2ª), V	$\Delta E_{1/2}$, V
1.5	0.41	0.65	+0.04	-0.18	0.22
2.0	0.42	0.63	-0.02	-0.22	0.20
2.5	0.40	0.61	-0.06	-0.26	0.20
3.0	0.44	0.60	-0.11	-0.29	0.18
3.5	0.45	0.54	-0.17	-0.32	0.15
4.0	0.46	0.49	-0.21	-0.35	0.14
4.5	0.47	0.49	-0.24	-0.39	0.15
5.0	0.47	0.51	-0.28	-0.42	0.14
5.5	0.48	0.52	-0.31	-0.46	0.15
6.0	0.51	0.53	-0.33	-0.50	0.17
6.5	0.52	0.50	-0.37	-0.56	0.19
7.0	0.52	0.48	-0.40	-0.60	0.20
7.5	0.53	0.47	-0.42	-0.64	0.22
8.0	0.56	0.46	-0.44	-0.67	0.23
8.5	0.52	0.45	-0.46	-0.71	0.25
9.0	0.54	0.46	-0.48	-0.76	0.28
9.5	0.52	0.50	-0.49	-0.81	0.32
10.0	0.46	0.53	-0.50	-0.84	0.34
10.5	0.44	0.55	-0.52	-0.86	0.34
11.0	0.46	0.57	-0.54	-0.89	0.35
11.5	0.50	0.53	-0.57	-0.90	0.33
12.0	0.48	0.51	-0.59	-0.92	0.33
12.5	0.50	0.49	-0.61	-0.94	0.33

 $\Delta E_{1/2}$ diferencia entre los potenciales de las dos ondas observadas

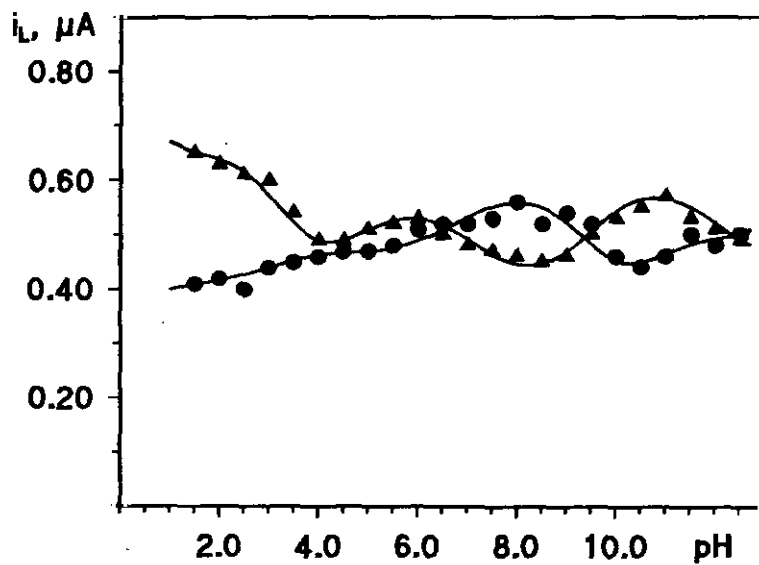


Figura 4. Efecto del pH sobre i_L en polarografía tast; (•) 1ª onda y (▲) 2ª onda; dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

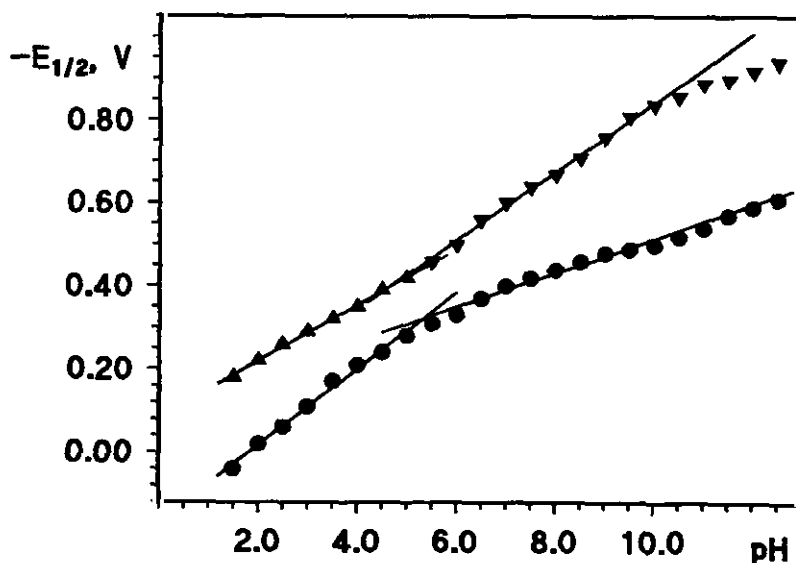


Figura 5. Efecto del pH sobre $E_{1/2}$ en polarografía tast; (•) 1ª onda y (▲) 2ª onda; dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

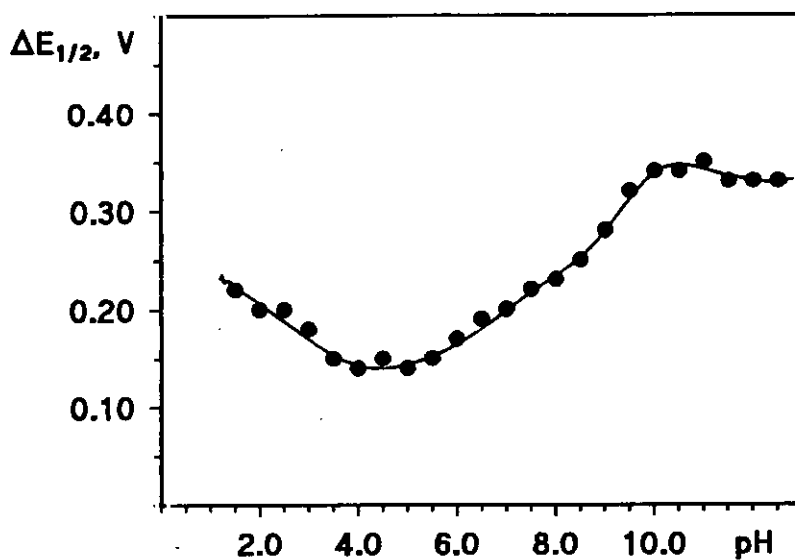


Figura 6. Efecto del pH sobre $\Delta E_{1/2}$ en polarografía tast; dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

Por último, la diferencia existente entre los potenciales de onda media de las dos ondas de reducción obtenidas (Figura 6) es mínima aproximadamente a pH 5.0, aumentando posteriormente con el pH hasta estabilizarse a partir de pH 10.0.

III.1.1.1.2. Polarografía diferencial de impulsos

Las condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la influencia del pH sobre la intensidad y el potencial de pico del dinoseb fueron: velocidad de barrido de potencial 10 mV s^{-1} , tiempo de goteo 0.5 s y amplitud del impulso 50 mV.

El dinoseb da lugar a dos picos de reducción a valores ácidos de pH; sin embargo, como puede observarse en la Figura 7, a valores de pH comprendidos entre 8.0 y 9.5, ambos incluidos, se observa un hombro a potenciales algo más negativos que el correspondiente al segundo pico; a valores de pH de 10.0, 10.5 y 11.0 no se observa ningún hombro, pero a valores de pH mayores el segundo pico se desdobla dando una respuesta peor definida.

En la Tabla VI se recogen los datos de la influencia del pH sobre las intensidades y los potenciales de pico, así como de las anchuras de pico a media altura y la diferencia entre los dos potenciales de pico a cada valor de pH estudiado. Estos datos se representan gráficamente en las Figuras 8, 9 y 10.

Como puede observarse en la Figura 8, la intensidad del primer pico aumenta ligeramente con el pH hasta pH 10.0, donde presenta un máximo. El segundo pico, sin embargo, presenta a partir de pH 3.0-3.5 una tendencia a disminuir con el pH que se hace más acusada en medios básicos.

En cuanto a los potenciales de pico, su variación con el pH (Figura 9) es similar a la obtenida para los potenciales de onda media en polarografía *tast*. El primer pico presenta dos tramos lineales que se cortan a pH 5.3, con pendientes de -0.089 V hasta dicho valor de pH y -0.043 V a partir de pH 5.3. El punto de corte para los dos tramos lineales a los que da lugar el potencial del segundo pico se encuentra a pH 4.2 con pendientes de -0.072 V para el tramo a valores ácidos de pH y de -0.078 V para el tramo a partir de pH 4.2.

La separación entre los dos picos es mínima a pH aproximadamente 5.0 (Figura 10), aumentando después hasta pH 9.5 donde se estabiliza. En cuanto a las anchuras de pico a mitad de la altura (Tabla VI), la del primer pico permanece constante hasta pH 10.5, a partir del cual empieza a aumentar; la anchura del segundo pico, siempre mayor que la del primero, presenta un máximo

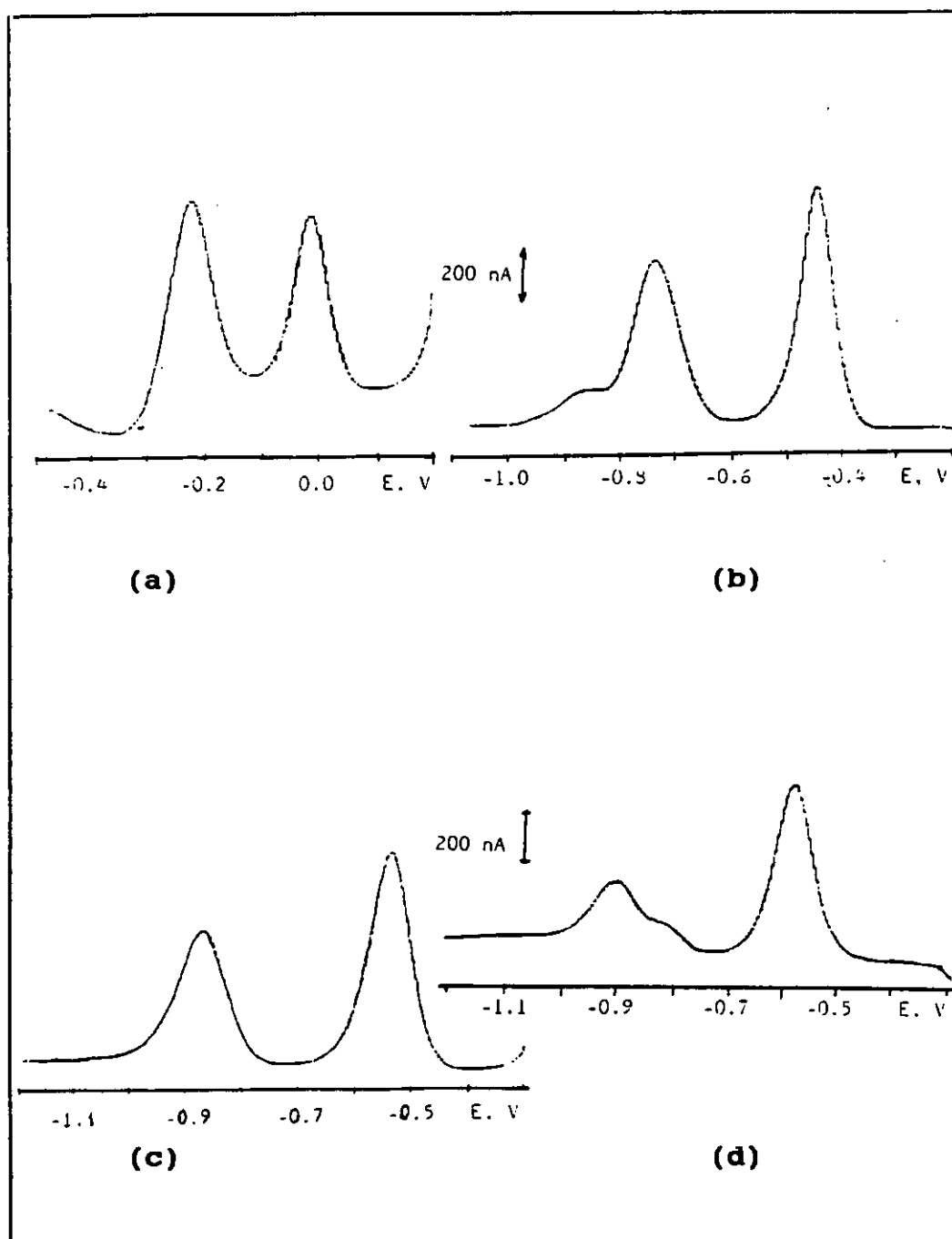


Figura 7. Polarogramas dpp a: (a) pH 2.0, (b) pH 9.0, (c) pH 11.0 y (d) pH 12.0. Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

TABLA VI

Polarografía diferencial de impulsos: influencia del pH sobre i_p y E_p Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} ; t_g 0.5 s

pH	i_p (1) μA	i_p (2) μA	E_p (1) V	E_p (2) V	ΔE_p V	$W_{1/2}$ mV	$W_{1/2}$ mV
1.5	0.59	0.72	+0.04	-0.17	0.21	60	80
2.0	0.62	0.76	-0.01	-0.22	0.21	60	80
2.5	0.65	0.76	-0.06	-0.26	0.20	60	80
3.0	0.66	0.80	-0.09	-0.29	0.20	60	80
3.5	0.66	0.80	-0.15	-0.33	0.18	60	80
4.0	0.67	0.77	-0.19	-0.36	0.17	60	80
4.5	0.72	0.74	-0.23	-0.39	0.16	60	90
5.0	0.75	0.69	-0.27	-0.43	0.16	60	100
5.5	0.74	0.66	-0.30	-0.48	0.18	60	100
6.0	0.73	0.69	-0.32	-0.51	0.19	60	90
6.5	0.73	0.72	-0.36	-0.56	0.20	60	90
7.0	0.73	0.75	-0.38	-0.60	0.22	60	80
7.5	0.73	0.70	-0.40	-0.63	0.23	60	80
8.0	0.80	0.70	-0.42	-0.67	0.25	60	80
8.5	0.78	0.64	-0.44	-0.71	0.27	60	80
9.0	0.81	0.56	-0.46	-0.75	0.29	70	90
9.5	0.80	0.56	-0.48	-0.80	0.32	70	110
10.0	0.82	0.54	-0.50	-0.82	0.32	70	110
10.5	0.81	0.52	-0.52	-0.84	0.32	70	100
11.0	0.75	0.47	-0.54	-0.86	0.32	80	100
11.5	0.59	0.35	-0.57	-0.89	0.32	90	100
12.0	0.58	0.21	-0.59	-0.91	0.32	90	100
12.5	0.48	0.19	-0.62	-0.93	0.31	90	100

 ΔE_p , diferencia entre los potenciales de los dos picos observados

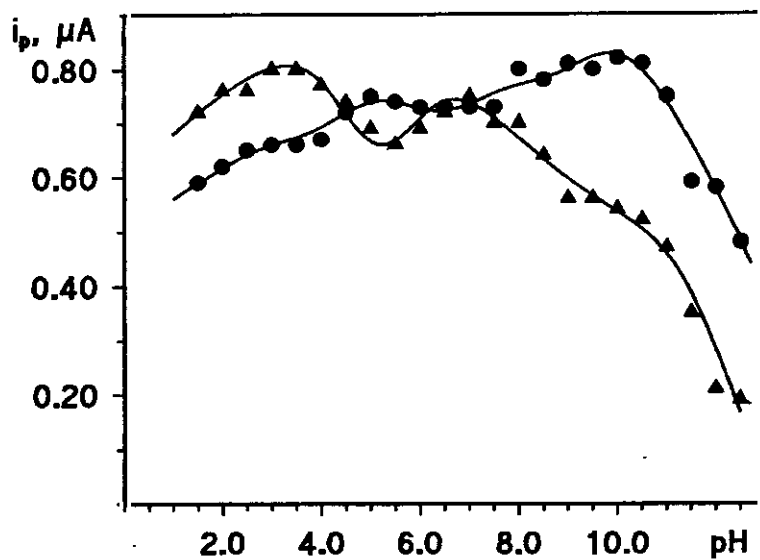


Figura 8. Efecto del pH sobre i_p en polarografía dpp; (•) 1º pico y (▲) 2º pico; dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

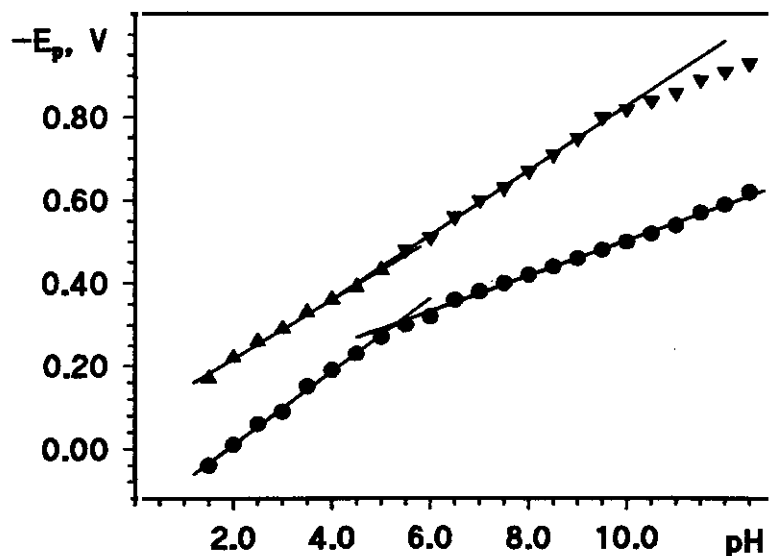


Figura 9. Efecto del pH sobre E_p en polarografía dpp; (•) 1º pico y (▲) 2º pico; dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

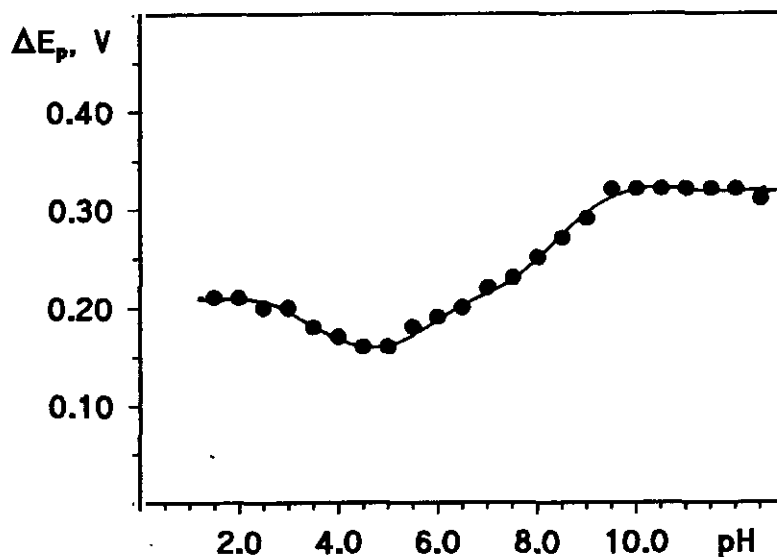


Figura 10. Efecto del pH sobre ΔE_p en polarografía dpp; dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

aproximadamente a pH 5.0 y otro aún mayor a pH 9.5, siendo el pico en general más ancho a valores básicos que ácidos de pH.

A la vista de los resultados obtenidos por ambas técnicas, y con objeto de realizar un estudio en profundidad del comportamiento polarográfico del dinoseb, se eligieron dos valores de pH, 3.0 y 10.0. Al pH ácido elegido se obtienen los picos más estrechos en diferencial de impulsos, así como las intensidades mayores para la segunda reducción, mientras que a pH 10.0 se garantiza una diferencia de potencial máxima entre las dos reducciones, con una definición óptima de las ondas polarográficas, siendo también el pH al que se obtiene una mayor corriente de pico para la primera reducción. En la Figura 11 se muestran los polarogramas obtenidos mediante muestreo de corriente y diferencial de impulsos a los valores de pH escogidos.

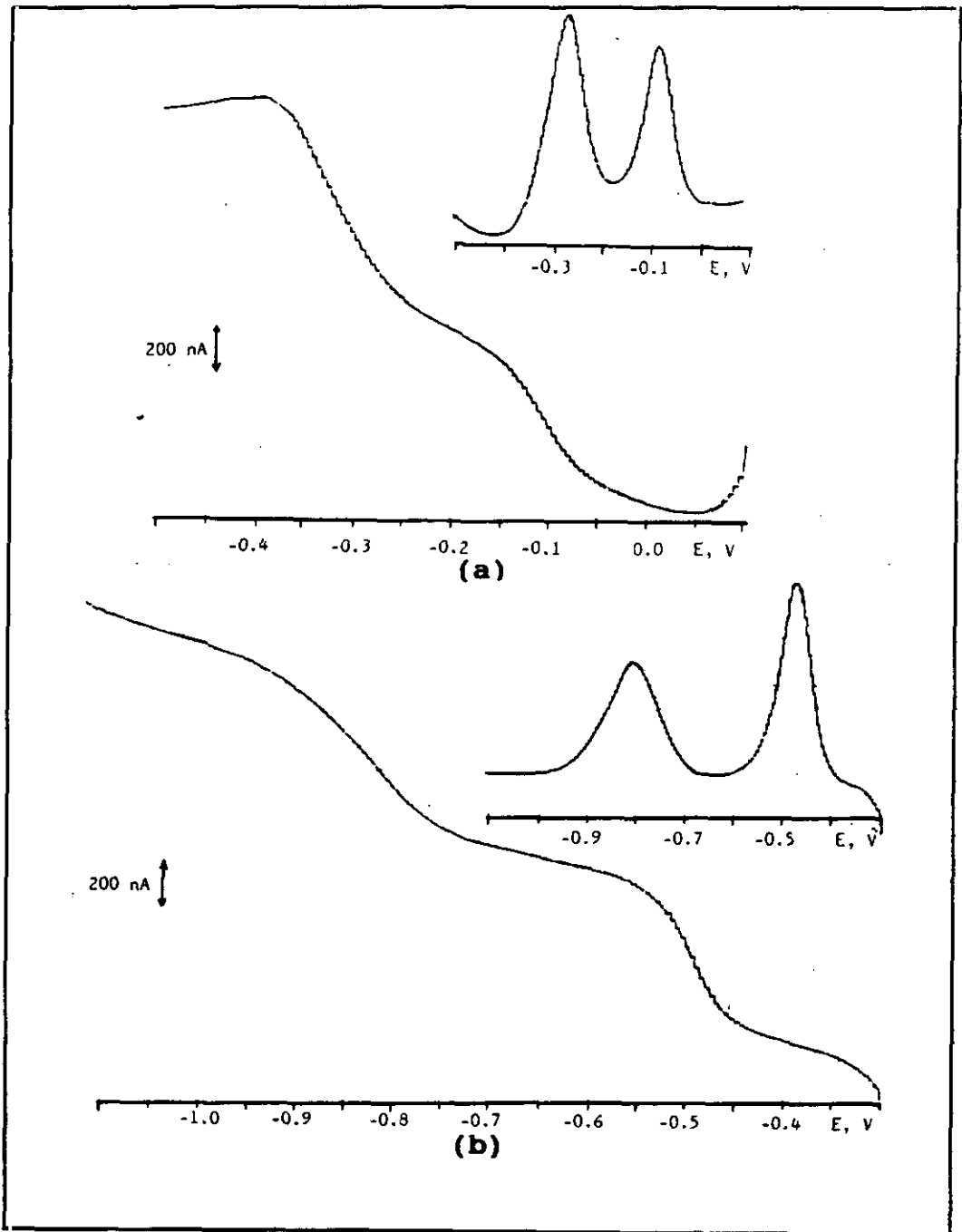


Figura 11. Polarogramas tast y dpp a: (a) pH 3.0 y (b) pH 10.0. Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_r 0.5 s.

III.1.1.2. Metoprotina y Terbutrina

Dado que el comportamiento polarográfico de estos dos herbicidas es muy semejante, se ha optado por estudiar cada uno de los apartados correspondientes de forma conjunta para ambas triazinas.

III.1.1.2.1. Polarografía *tast*

Tanto para la metoprotina como para la terbutrina se observa una sola onda de reducción. Las condiciones experimentales utilizadas en el estudio de la influencia del pH sobre la intensidad límite y el potencial de onda media fueron: velocidad de barrido de potencial 10 mV s^{-1} y tiempo de goteo 1 segundo. Los datos de la influencia del pH sobre las intensidades límite y los potenciales de onda media de las ondas polarográficas obtenidas, se recogen en la Tabla VII y se representan gráficamente en las Figuras 12 y 13. Como puede observarse, a partir de pH 5.5 no se puede apreciar ninguna onda de reducción en ninguno de los dos casos.

Los valores de las intensidades límite de ambos pesticidas no sufren variaciones importantes a valores de pH menores que 4.0. Sin embargo, la proximidad de las ondas polarográficas de estas triazinas a la barrera de reducción del medio hace difícil y poco precisa la medida de las intensidades límite a valores de pH superiores a 4.0.

El valor del potencial de onda media, $E_{1/2}$, disminuye al aumentar el pH, lo que indica la existencia de una reacción química de tipo ácido-base acoplada al proceso electroquímico. Las representaciones del $E_{1/2}$ frente al pH (Figura 13) muestran dos regiones lineales bien diferenciadas con un punto de intersección a pH 4.1 para la terbutrina y a 4.2 para la metoprotina. Las pendientes de los

tramos lineales son: -0.052 V hasta pH 4.1 y -0.072 V a partir de éste, para la terbutrina, y -0.054 V hasta pH 4.2 y -0.088 V hasta pH 5.5 para la metoprotina. En ambos casos, dichos puntos de corte pueden originarse a los valores del pK_a correspondientes, siendo similares a los encontrados en la bibliografía (17) (4.00 para la metoprotina y 4.40 para la terbutrina).

TABLA VII

Polarografía tast: influencia del pH sobre i_L y $E_{1/2}$

Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s⁻¹; t_g 1.0 s

pH	Terbutrina		Metoprotina	
	i_L , μ A	$E_{1/2}$, V	i_L , nA	$E_{1/2}$, V
0.2	0.08	-0.89	0.07	-0.88
0.5	0.08	-0.91	0.06	-0.90
1.0	0.08	-0.94	0.06	-0.92
1.5	0.08	-0.96	0.06	-0.95
2.0	0.08	-0.99	0.06	-0.98
2.5	0.08	-1.02	0.06	-1.00
3.0	0.09	-1.04	0.06	-1.03
3.5	0.09	-1.06	0.06	-1.07
4.0	0.09	-1.09	0.06	-1.08
4.5	---	-1.13	---	-1.12
5.0	---	-1.16	---	-1.17
5.5	---	-1.20	---	-1.21

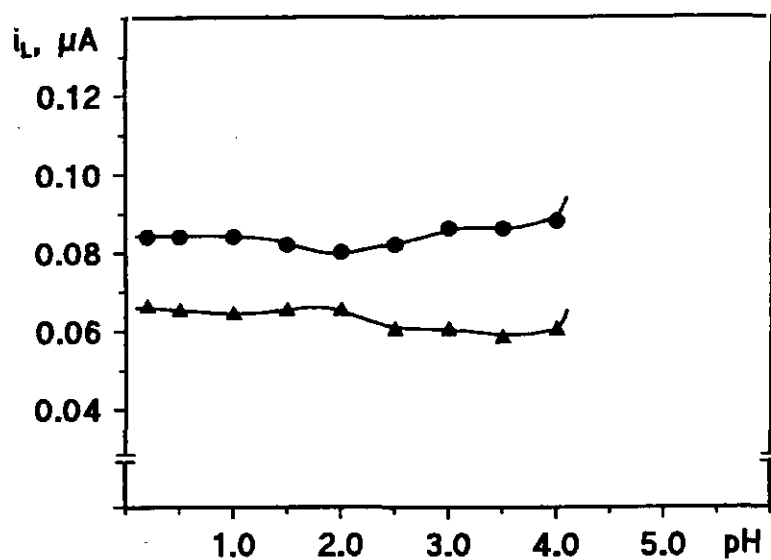


Figura 12. Efecto del pH sobre i_L en polarografía tast; (●) terbutrina 1.0×10^{-5} M y (▲) metoprotrina 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_p 1.0 s.

III.1.1.2.2. Polarografía diferencial de impulsos

Los datos obtenidos en polarografía diferencial de impulsos de la influencia del pH sobre las intensidades y los potenciales de pico, así como sobre la anchura de pico a media altura se recogen en la Tabla VIII y en las Figuras 14 y 15.

En la gráfica de E_p frente al pH, para cada herbicida, Figura 14, aparecen dos regiones lineales bien diferenciadas, con puntos de intersección a pH 4.4 para la terbutrina y a 4.0 para la metoprotrina. Este comportamiento es análogo al observado mediante polarografía dc con muestreo de corriente. Las pendientes de los tramos lineales son: -0.059 V hasta pH 4.0, y -0.082 V a partir de éste, para

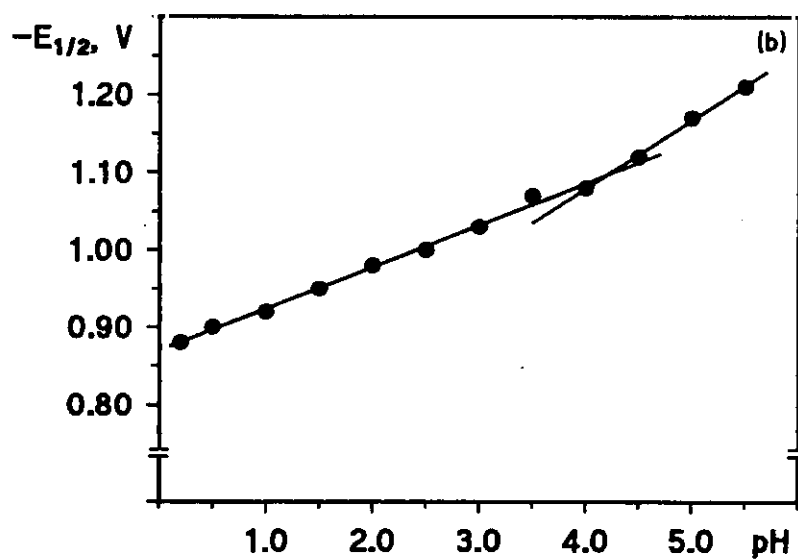
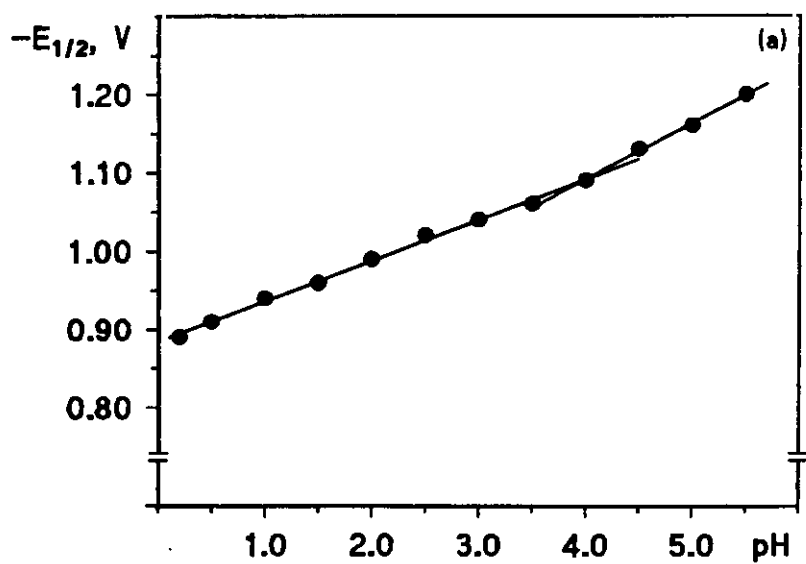


Figura 13. Efecto del pH sobre $E_{1/2}$ mediante polarografía *tast*; (a) terbutrina 1.0×10^{-5} M; (b) metoprotrina 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s $^{-1}$; t_g 1.0 s.

la metoprotina, y -0.063 V hasta pH 4.4 y -0.096 V hasta pH 6.0, para la terbutrina.

TABLA VIII

Polarografía diferencial de impulsos: influencia del pH sobre i_p , E_p y $W_{1/2}$
 Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s⁻¹; t_g 0.5 s

pH	Terbutrina			Metoprotina		
	i_p , μA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , μA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
0.2	0.07	-0.85	80	0.07	-0.86	90
0.5	0.07	-0.87	80	0.07	-0.87	90
1.0	0.08	-0.90	80	0.08	-0.90	90
1.5	0.09	-0.95	60	0.08	-0.94	70
2.0	0.11	-0.98	60	0.08	-0.97	70
2.5	0.12	-1.01	60	0.09	-0.98	70
3.0	0.13	-1.03	60	0.10	-1.03	80
3.5	0.11	-1.06	80	0.09	-1.04	80
4.0	0.10	-1.09	90	0.09	-1.09	90
4.5	0.08	-1.13	100	0.08	-1.13	100
5.0	0.07	-1.18	110	0.08	-1.17	100
5.5	0.05	-1.23	120	0.07	-1.22	110
6.0	—	-1.28	—	—	-1.25	—

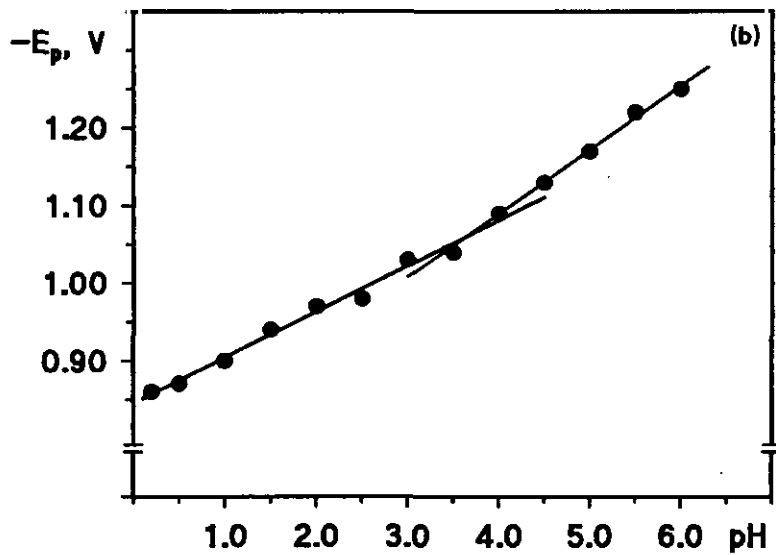
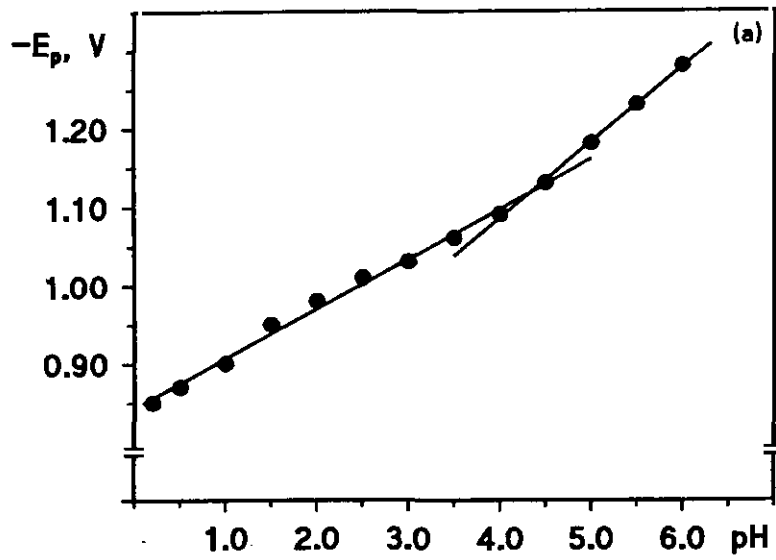


Figura 14. Efecto del pH sobre E_p mediante polarografía dpp; (a) terbutrina 1.0×10^{-5} M; (b) metoprotina 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s $^{-1}$; t_g 0.5 s.

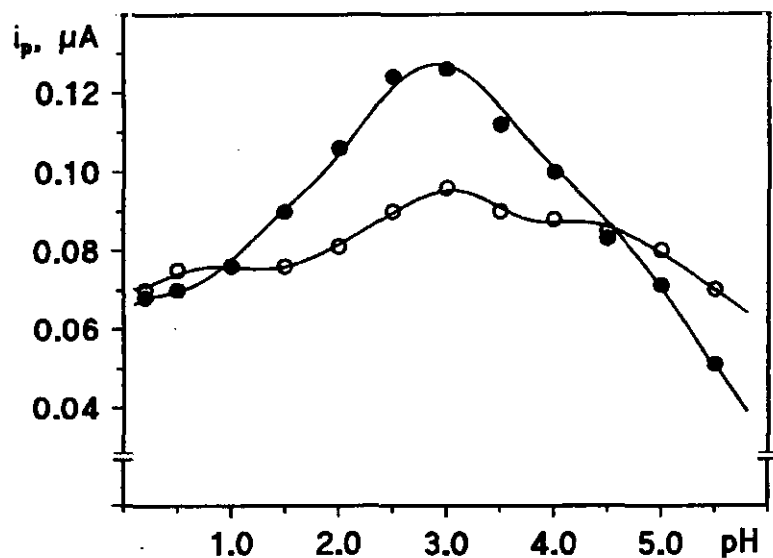


Figura 15. Efecto del pH sobre i_p en polarografía dpp; (●) terbutrina 1.0×10^{-5} M y (○) metoprotina 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s^{-1} y t_g 0.5 s.

El valor de la intensidad de pico, i_p , aumenta progresivamente con el pH para ambas triazinas hasta alcanzar un máximo a pH 3.0, a partir del cual empieza a disminuir, bruscamente en el caso de la terbutrina, desapareciendo ambos picos. Este comportamiento probablemente es debido a la hidrólisis de ambas s-triazinas con formación de los correspondientes hidroxiderivados (17).

En cuanto a la anchura de pico a media altura, se observa que se hace mínima aproximadamente entre pH 1.5 y 3.0, para ambas triazinas, y que, posteriormente, aumenta a medida que aumenta el pH.

Como pH de trabajo para el estudio polarográfico de estas triazinas se eligió aquel que originaba una mayor corriente de pico, es decir pH 3.0 para ambos herbicidas.

III.1.2. DETERMINACION DE LA NATURALEZA DE LA CORRIENTE LIMITE DE LOS PROCESOS DE REDUCCION POLAROGRAFICA

Las corrientes límites que se observan sobre el electrodo gotero de mercurio pueden ser de naturaleza difusiva, cinéticas, catalíticas o de adsorción (127).

Con el propósito de determinar cual es la naturaleza del proceso que controla la corriente límite de reducción de los herbicidas objeto de estudio en esta Memoria, se ha estudiado, mediante polarografía normal de corriente continua y polarografía *tast*, la influencia sobre la intensidad límite de la altura corregida del depósito de mercurio, de la temperatura y de la concentración de los plaguicidas.

A continuación se describe el efecto de cada uno de éstos parámetros sobre la señal de cada plaguicida.

III.1.2.1. Efecto de la altura corregida del depósito de mercurio sobre la intensidad límite

Los diversos tipos de procesos que controlan la corriente límite se pueden diferenciar estudiando la dependencia de dicha corriente con la altura del depósito de mercurio.

La altura considerada en estos estudios es la altura corregida, h_{corr} , que representa la altura del depósito de mercurio que contribuye efectivamente a determinar las características del capilar. Esta altura se calcula restando al valor medido de la altura del depósito, h , la altura equivalente a la presión que se opo-

ne a la salida del mercurio por el capilar, h_b , la cual viene dada por la expresión:

$$h_b = 3.1/(mt)^{1/3}$$

Por tanto la altura corregida del depósito de mercurio queda definida por:

$$h_{\text{corr}} = h - h_b = h - 3.1/(mt)^{1/3}$$

Los valores de h_b utilizados para la determinación de h_{corr} fueron el promedio de tres determinaciones a diferentes alturas del depósito de mercurio mediante polarografía normal de corriente continua. Aunque la velocidad de flujo del mercurio, m , y el tiempo de goteo, t , varían con la presión de mercurio, el producto mt permanece constante, y por lo tanto h_b presenta un valor similar para todas las alturas utilizadas. El valor obtenido de h_b fue de 1.61 para el dinoseb a los dos valores de pH estudiados y de 1.68 para la terbutrina y la metoprotrina.

La concentración de dinoseb fue de 5.0×10^{-5} mol L⁻¹ a pH 3.0 y a pH 10.0 en medio Britton-Robinson 0.1 M, mientras que las concentraciones de ambas triazinas fueron de 1.0×10^{-5} mol L⁻¹ a pH 3.0.

Los resultados obtenidos en polarografía normal se han recogido en las Tablas IX y X y se representan en las Figuras 16 y 17. Como se puede apreciar, en el caso del dinoseb, la primera onda, a los dos valores de pH estudiados, presenta una relación lineal entre i_L y $h_{\text{corr}}^{1/2}$, mientras que la representación gráfica de i_L en función de h_{corr} presenta una relación de tipo exponencial. Este comportamiento coincide con el esperado para un proceso cuya corriente está controlada por difusión. Sin embargo, el hábito de estas representaciones para la segunda onda del dinoseb no se ajusta al esperado para ondas controladas por difusión, pudiendo atribuirse este comportamiento a la posible existencia de fenómenos de adsorción.

TABLA IX

Influencia de la altura del depósito de mercurio sobre i_L en polarografía normal. Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g 0.6 s.

h, cm	h_{corr} , cm	$h_{\text{corr}}^{1/2}$	pH = 3.0		pH = 10.0	
			i_{L1} (μA)	i_{L2} (μA)	i_{L1} (μA)	i_{L2} (μA)
40.5	38.9	6.24	0.35	0.36	0.46	0.34
45.5	43.9	6.63	0.37	0.37	0.49	0.37
50.5	48.9	6.99	0.40	0.38	0.52	0.42
55.5	53.9	7.34	0.43	0.40	0.55	0.46
60.5	58.9	7.67	0.45	0.43	0.58	0.48
65.5	63.9	7.99	0.46	0.45	0.59	0.50
70.5	68.9	8.30	0.48	0.48	0.60	0.54
75.5	73.9	8.60	0.49	0.50	0.63	0.58

i_{L1} , primera onda; i_{L2} , segunda onda.

TABLA X

Influencia de la altura del depósito de mercurio sobre i_L en polarografía normal. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; pH 3.0; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g 1.0 s.

h, cm	h_{corr} , cm	$h_{\text{corr}}^{1/2}$	Metoprotina	Terbutrina
			i_L , μA	i_L , μA
40.5	38.8	6.23	0.12	0.10
45.5	43.8	6.62	0.13	0.10
50.5	48.8	6.99	0.14	0.11
55.5	53.8	7.34	0.14	0.12
60.5	58.8	7.67	0.15	0.12
65.5	63.8	7.99	0.15	0.13
70.5	68.8	8.30	0.16	0.14
75.5	73.8	8.59	0.16	0.14

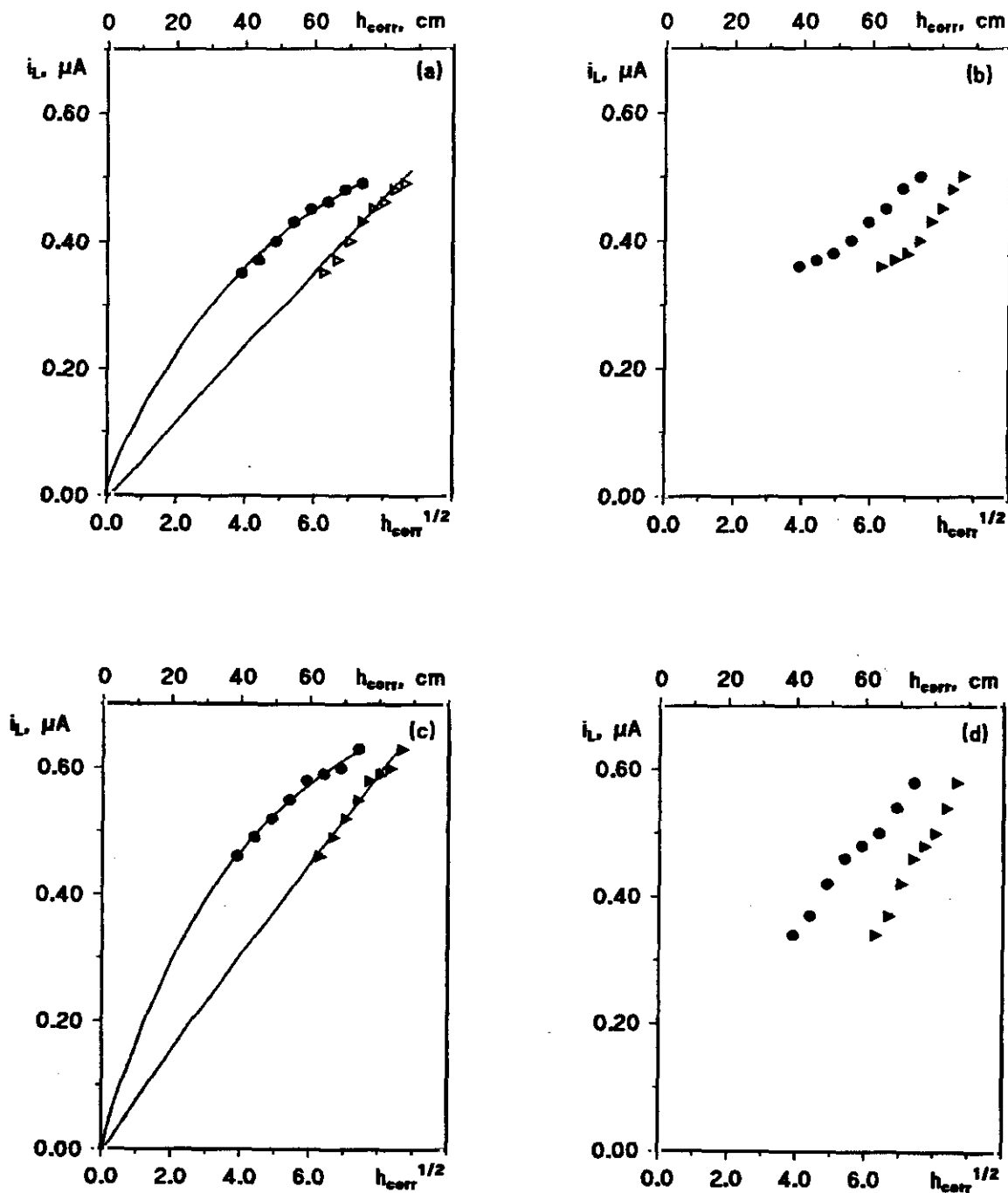


Figura 16. Influencia de h_{corr} (\bullet) y $h_{\text{corr}}^{1/2}$ (\blacktriangle) sobre i_L en polarografía normal. Dinoseb 5.0×10^{-5} M; (a) pH 3.0 1ª onda, (b) pH 3.0 2ª onda, (c) pH 10.0 1ª onda y (d) pH 10.0 2ª onda; Britton-Robinson 0.1 M; v 3.3 mV s⁻¹; t_g 0.6 s.

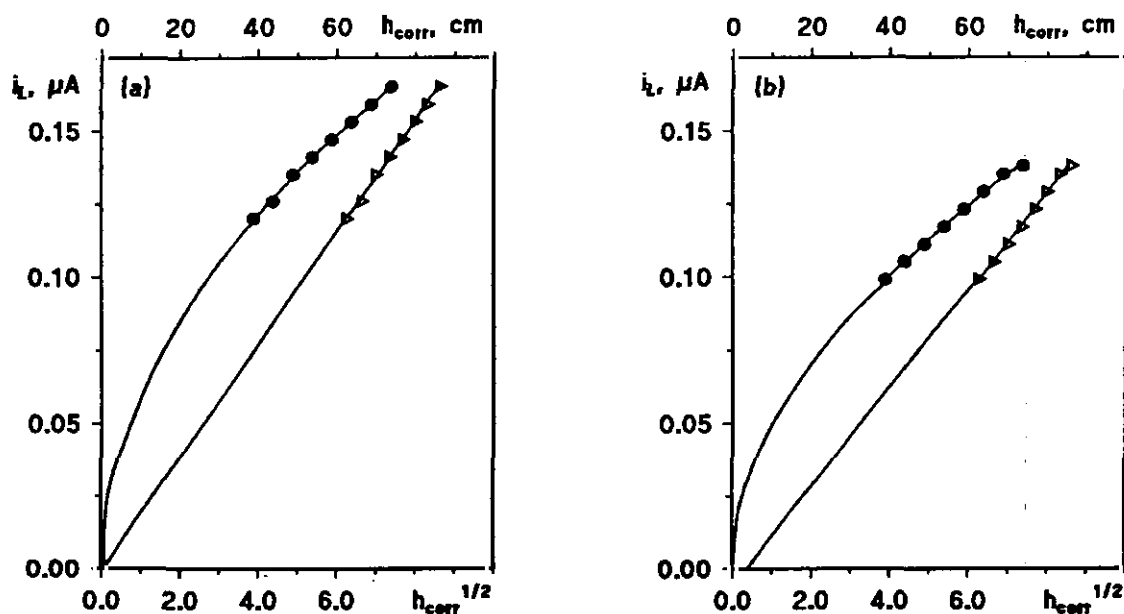


Figura 17. Influencia de h_{corr} (\bullet) y $h_{\text{corr}}^{1/2}$ (\blacktriangle) sobre i_L en polarografía normal. (a) metoprotina 1.0×10^{-5} M y (b) terbutrina 1.0×10^{-5} M; pH 3.0; Britton-Robinson 0.1 M; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g 1.0 s.

En cuanto a la metoprotina y la terbutrina, su comportamiento sugiere que las corrientes límite de reducción de ambos herbicidas están controladas por difusión a los niveles de concentración empleados.

También se ha utilizado la técnica de polarografía *tast* para estudiar la influencia de h_{corr} sobre la intensidad límite, i_L . El criterio seguido para dilucidar el tipo de corriente que controla el proceso de reducción, consiste en calcular el valor de la pendiente de la recta que se obtiene al representar $\log i_L$ frente a $\log h_{\text{corr}}$. Si la corriente límite está controlada por difusión, dicha pendiente debe tener un valor próximo a 0.67, deducido de la ecuación de Ilkovic. Los resultados obtenidos se recogen en las Tablas XI y XII y en las Figuras 18 y 19.

TABLA XI

Influencia de la altura del depósito de mercurio sobre i_L en polarografía *tast*
 Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 3.3 mV s⁻¹; t_g 0.6 s.

pH	h_{corr} cm	$\log h_{\text{corr}}$	i_{L1} , nA	i_{L2} , nA	$\log i_{L1}$	$\log i_{L2}$
3.0	38.9	1.59	287	287	2.46	2.46
	43.9	1.64	312	337	2.49	2.53
	48.9	1.69	325	412	2.51	2.61
	53.9	1.73	362	475	2.56	2.68
	58.9	1.77	387	500	2.59	2.70
	63.9	1.81	400	600	2.60	2.78
	68.9	1.84	425	690	2.63	2.84
	73.9	1.87	457	800	2.66	2.90
10.0	38.9	1.59	380	380	2.58	2.58
	43.9	1.64	400	412	2.60	2.61
	48.9	1.69	425	475	2.63	2.68
	53.9	1.73	450	525	2.65	2.72
	58.9	1.77	475	575	2.68	2.76
	63.9	1.81	525	650	2.72	2.81
	68.9	1.84	550	675	2.74	2.83
	73.9	1.87	575	762	2.76	2.88

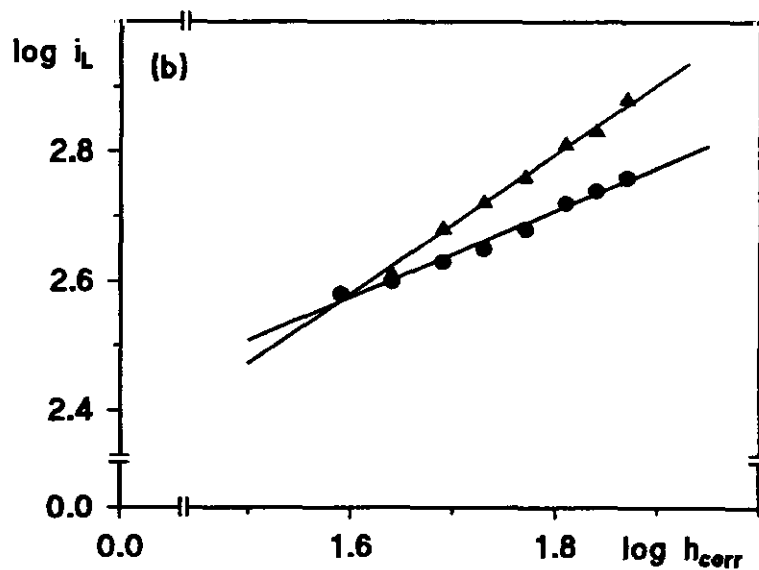
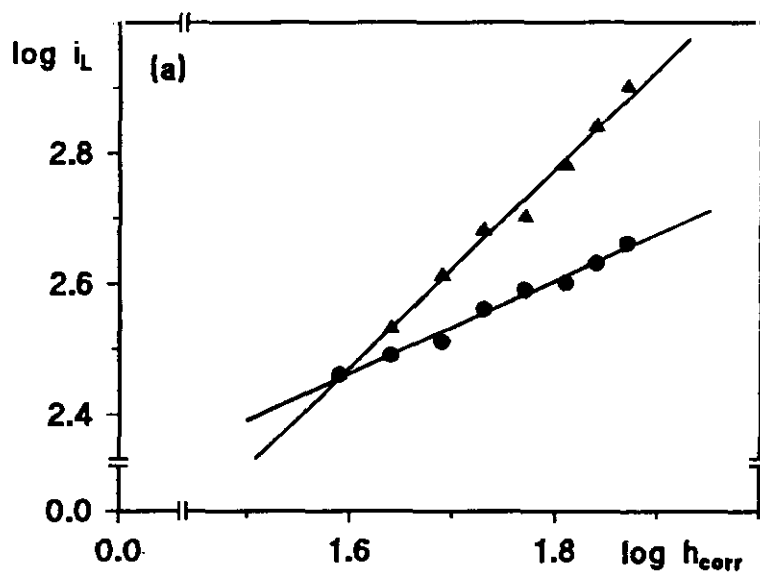


Figura 18. Influencia del $\log h_{corr}$ sobre el $\log i_L$ en polarografía tast. Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M: (a) pH 3.0 y (b) pH 10.0; (•) 1ª onda y (▲) 2ª onda; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g 0.6 s.

TABLA XII

Influencia de la altura del depósito de mercurio sobre i_L en polarografía tast
 Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g
 1.0 s.

h_{corr} , cm	$\log h_{\text{corr}}$	Metoprotina		Terbutrina	
		i_L , nA	$\log i_L$	i_L , nA	$\log i_L$
38.8	1.59	58	1.76	72	1.86
43.8	1.64	63	1.80	78	1.89
48.8	1.69	69	1.84	81	1.91
53.8	1.73	72	1.86	87	1.94
58.8	1.77	78	1.89	93	1.97
63.8	1.80	81	1.91	99	1.99
68.8	1.84	85	1.93	105	2.02
73.8	1.87	89	1.95	111	2.04

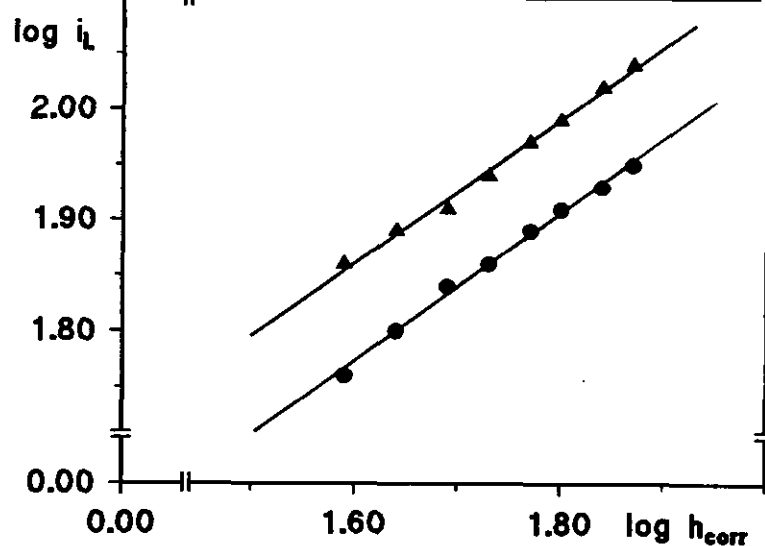


Figura 19. Influencia del $\log h_{\text{corr}}$ sobre el $\log i_L$, mediante polarografía tast.
 (●) Metoprotina 1.0×10^{-5} M y (▲) Terbutrina 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson
 0.1 M, pH 3.0; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g 1.0 s.

TABLA XIII

Características de las representaciones del $\log i_L$ frente al $\log h_{\text{corr}}$
 en polarografía tast. Dinoseb 5.0×10^{-5} M, triazinas 1.0×10^{-5} M;
 Britton-Robinson 0.1 M; v 3.3 mV s^{-1} ; t_g : dinoseb 0.6 s y triazinas 1 s.

HERBICIDA	pH	PENDIENTE	COEFICIENTE CORRELACION
Dinoseb	3.0	0.71	0.992
(1ª onda)	10.0	0.67	0.993
Dinoseb	3.0	1.5	0.995
(2ª onda)	10.0	1.1	0.997
Terbutrina	3.0	0.65	0.997
Metoprotrina	3.0	0.67	0.998

Las características de las representaciones del $\log i_L$ frente al $\log h_{\text{corr}}$ se recogen en la Tabla XIII. Como se deduce de los resultados obtenidos, las pendientes de las representaciones lineales de la primera onda del dinoseb, a los dos valores de pH estudiados, y de las ondas de las dos triazinas varían entre 0.65 y 0.71, lo que sugiere que las corrientes límite de reducción del grupo nitro del dinoseb que se reduce primero y de las dos triazinas estudiadas están controladas por difusión. Sin embargo, la misma representación lineal para la segunda onda del dinoseb da lugar a pendientes de 1.5 a pH 3.0 y 1.1 a pH 10.0, lo que sugiere que esta onda no está sólo controlada por difusión.

III.1.2.2. Influencia de la temperatura sobre la corriente límite

La influencia de la temperatura sobre la corriente límite de los tres herbicidas se estudió empleando la técnica de polarografía *tast* a varias temperaturas en el intervalo entre $(12 \pm 1) ^\circ\text{C}$ y $(60 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Los valores del coeficiente de temperatura, que se indican en las Tablas XIV y XV, se han calculado mediante la ecuación:

$$T_{\text{coef}} (\%) = (2.303/(T_2 - T_1)) \log (i_2/i_1) 100$$

donde i_2 e i_1 son las intensidades límite a las temperaturas T_2 y T_1 , respectivamente.

Los coeficientes indicados a cada temperatura son el promedio de los obtenidos, según la ecuación anterior, fijando dicha temperatura (T_1) y operando con las restantes (T_2).

Coeficientes de temperatura promedio:

- * Dinoseb: - pH 3.0: 1ª onda, (1.7 ± 0.2) y 2ª onda (1.37 ± 0.08)
- pH 10.0: 1ª onda, (1.5 ± 0.1) y 2ª onda (1.6 ± 0.1)

* Metoprotina: (1.90 ± 0.01)

* Terbutrina: (1.81 ± 0.01)

Estos resultados indican que las corrientes límites de reducción del dinoseb, de la metoprotina y de la terbutrina no son de tipo cinético o catalítico, puesto que los coeficientes de temperatura obtenidos son menores del 2 % en todos los casos (127).

TABLA XIV

Efecto de la temperatura sobre la corriente límite en polarografía tast
 Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s⁻¹; t_p 0.5 s.

pH	T, °C	1ª onda		2ª onda	
		$i_L, \mu A$	$T_{coct}, ^\circ C^{-1}\%$	$i_L, \mu A$	$T_{coct}, ^\circ C^{-1}\%$
3.0	15	0.25	1.92	0.36	1.33
	20	0.27	2.11	0.39	1.34
	25	0.32	1.75	0.42	1.31
	30	0.33	1.82	0.45	1.26
	35	0.38	1.82	0.47	1.27
	40	0.42	1.66	0.50	1.32
	45	0.44	1.53	0.53	1.41
	50	0.48	1.50	0.60	1.49
	55	0.50	1.33	0.61	1.32
	60	0.52	1.24	0.69	1.61
10.0	15	0.38	1.54	0.35	1.86
	20	0.39	1.90	0.38	1.98
	25	0.48	1.54	0.44	1.80
	30	0.50	1.33	0.48	1.65
	35	0.51	1.41	0.51	1.64
	40	0.57	1.44	0.56	1.65
	45	0.58	1.46	0.62	1.55
	50	0.68	1.62	0.64	1.38
	55	0.70	1.34	0.68	1.38
	60	0.73	1.25	0.73	1.41

TABLA XV

Efecto de la temperatura sobre la corriente límite en polarografía tast
 Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s^{-1} ; t_s
 1.0 s.

T, °C	Metoprotina		Terbutrina	
	i_L , μA	T_{coef} , °C ⁻¹ %	i_L , μA	T_{coef} , °C ⁻¹ %
12.5	0.05	1.72	0.06	1.77
17.0	0.05	0.84	0.06	1.70
21.0	0.06	1.71	0.06	1.79
24.0	0.06	1.72	0.07	1.90
27.0	0.06	1.80	0.07	1.87
31.0	0.07	1.82	0.08	1.78
35.0	0.07	1.92	0.08	1.77
39.0	0.08	1.99	0.09	1.77
43.0	0.08	1.92	0.09	1.78
47.0	0.09	2.00	0.10	1.82
50.0	0.10	2.12	0.11	1.95
55.0	0.11	2.10	0.11	1.70
59.0	0.12	2.03	0.13	1.94

III.1.2.3. Influencia de la concentración de cada herbicida sobre la intensidad límite

El último criterio utilizado para dilucidar la naturaleza de la corriente límite ha consistido en estudiar, mediante polarografía tast, la influencia de la concentración de la especie electroactiva objeto de estudio sobre la intensidad lí-

mite de reducción de dichas sustancias.

Para ello, se realizaron curvas de calibrado en el intervalo de concentración 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ para los tres herbicidas. Los resultados se recogen en las Figuras 20 y 21. Las ecuaciones y coeficientes de correlación de estos calibrados son los siguientes:

* Dinoseb:

$$\begin{aligned} \text{pH } 3.0 \quad i_{L1}(\text{nA}) &= (-19 \pm 23) + (5.1 \pm 0.4) \times 10^6 C(\text{M}) & r &= 0.998 \\ i_{L2}(\text{nA}) &= (4 \pm 7) + (6.3 \pm 0.1) \times 10^6 C(\text{M}) & r &= 0.999 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH } 10.0 \quad i_{L1}(\text{nA}) &= (-1 \pm 15) + (6.0 \pm 0.2) \times 10^6 C(\text{M}) & r &= 0.999 \\ i_{L2}(\text{nA}) &= (20 \pm 76) + (11 \pm 1) \times 10^6 C(\text{M}) & r &= 0.997 \end{aligned}$$

$$\text{* Metoprotrina: } i_L(\text{nA}) = (39 \pm 28) + (7.1 \pm 0.5) \times 10^6 C(\text{M}) \quad r = 0.999$$

$$\text{* Terbutrina: } i_L(\text{nA}) = (-4 \pm 31) + (11.7 \pm 0.5) \times 10^6 C(\text{M}) \quad r = 0.999$$

Como se puede apreciar, los calibrados obtenidos en este intervalo de concentraciones son lineales en todos los casos con buenos coeficientes de correlación. Esta dependencia con la concentración confirma que la primera onda del dinoseb y las ondas correspondientes a las dos triazinas están controladas por difusión en el margen de concentraciones estudiado. Por lo que respecta a la segunda onda del dinoseb, ésta debe estar parcialmente controlada por adsorción, ya que, como se dedujo a partir de la influencia de la altura del depósito de mercurio, no era de naturaleza difusiva, si bien, las concentraciones que se han empleado en este estudio no son lo suficientemente altas como para apreciar la curvatura típica de los procesos controlados por adsorción.

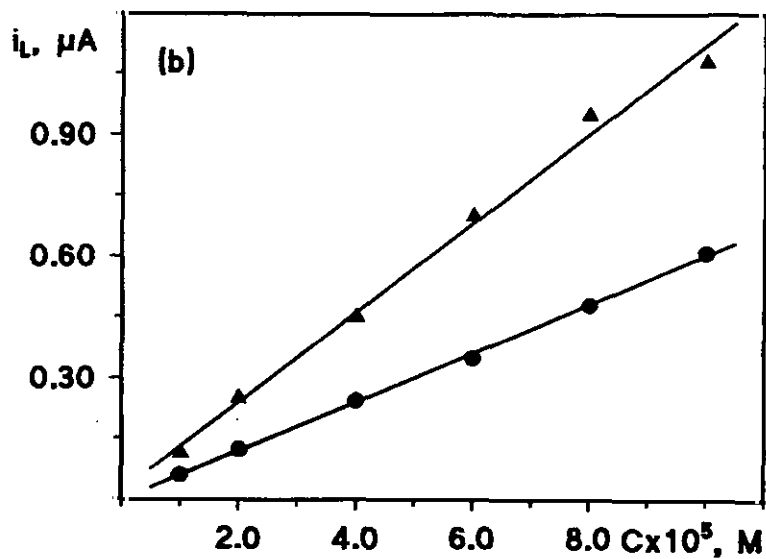
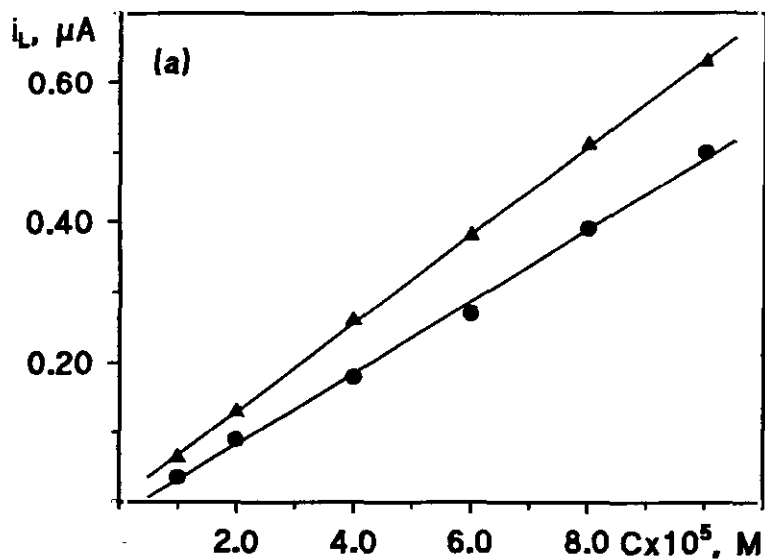


Figura 20. Influencia de la concentración de dinoseb sobre i_L en polarografía tast. Britton-Robinson 0.1 M: (a) pH 3.0 y (b) pH 10.0; (\bullet) 1^a onda y (Δ) 2^a onda; v 10 mV s^{-1} ; t_g 0.5 s.

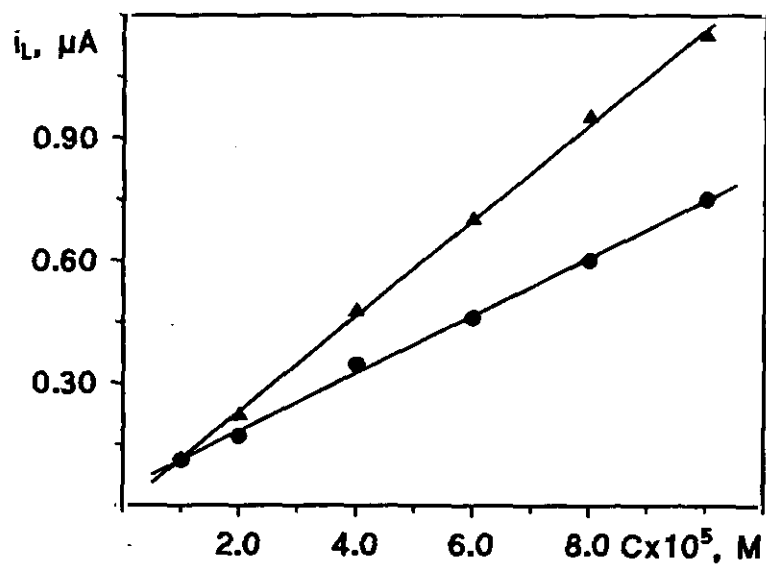


Figura 21. Influencia de la concentración de triazina sobre i_L en polarografía tast. (•) metoprotrina y (▲) terbutrina; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s⁻¹; t_g 1.0 s.

III.1.3. ESTUDIO DE LA REVERSIBILIDAD DE LOS PROCESOS DE REDUCCION

La determinación del grado de reversibilidad de un proceso de reducción electroquímico se puede realizar mediante la aplicación de diversos criterios. A continuación se presentan los utilizados en este trabajo para establecer el tipo de proceso al que obedece la reducción polarográfica de cada pesticida. Las técnicas utilizadas han sido polarografía *tast*, polarografía diferencial de impulsos y voltamperometría cíclica sobre un electrodo de gota colgante de mercurio.

En estas las experiencias se ha trabajado con dinoseb 5.0×10^{-5} mol L⁻¹ o con las triazinas en concentración 1.0×10^{-5} mol L⁻¹.

III.1.3.1. Polarografía *tast*

Los criterios aplicados mediante esta técnica fueron el análisis logarítmico de los polarogramas y el criterio $E_{3/4}-E_{1/4}$.

Las disoluciones de los pesticidas se prepararon en disolución reguladora Britton-Robinson 0.1 M y se trabajó con un tiempo de goteo de 0.6 s.

III.1.3.1.1. Análisis logarítmico de los polarogramas

Como ya se comentó en la parte teórica de esta Memoria, la ecuación de una onda catódica a 25 °C para un sistema rápido está dada por:

$$E = E_{1/2} - (0.059/n) \log (i/i_L - i)$$

Los datos obtenidos en este estudio para el **dinoseb** se recogen en las Tablas XVI, XVII, XVIII y XIX y se representan en las Figuras 22 y 23.

Las rectas obtenidas a partir de los análisis logarítmicos de los polarogramas del **dinoseb** son las siguientes:

* pH 3.0

$$1^{\text{a}} \text{ onda: } E = -0.115 - 0.0337 \log (i/i_L - i) \quad r = 0.998$$

$$2^{\text{a}} \text{ onda: } E = -0.292 - 0.0315 \log (i/i_L - i) \quad r = 0.999$$

* pH 10.0

$$1^{\text{a}} \text{ onda: } E = -0.499 - 0.0330 \log (i/i_L - i) \quad r = 0.999$$

Por lo que respecta a la segunda onda, se aprecia un hábito complejo en forma sinusoidal con dos tramos rectos, uno al principio del diagrama y otro al final del mismo. Esto es debido a que en el polarograma especial registrado para realizar el análisis logarítmico puede observarse como esta segunda onda, en realidad, está desdoblada en dos "ondas", lo que sugiere un solapamiento de dos procesos de reducción para el grupo nitro que se encuentra en posición orto con respecto al grupo fenólico, que tendrían lugar a potenciales muy próximos. Las ecuaciones obtenidas para cada uno de los dos tramos rectos son:

Primer tramo:

$$E = -0.780 - 0.0560 \log (i/i_L - i) \quad r = 0.997$$

Segundo tramo:

$$E = -0.836 - 0.0687 \log (i/i_L - i) \quad r = 0.996$$

Las pendientes obtenidas, en todos los casos, para los diagramas logarítmicos son mucho mayores que las teóricas para procesos reversibles con un intercambio de seis electrones, lo que sugiere un comportamiento irreversible para ambos procesos de reducción.

TABLA XVI

Análisis logarítmico del polarograma de la primera reducción del dinoseb a pH 3.0 mediante polarografía tast. Concentración 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 0.8 mV s^{-1} ; t_r 0.6 s. $i_L = 0.273 \mu\text{A}$.

-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L-i$	-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L-i$
0.050	0.003	-1.9542	0.108	0.094	-0.2762
0.056	0.004	-1.7757	0.110	0.106	-0.1941
0.060	0.006	-1.6484	0.112	0.112	-0.1543
0.062	0.007	-1.5490	0.114	0.120	-0.1055
0.064	0.009	-1.4674	0.116	0.129	-0.0478
0.066	0.010	-1.3979	0.118	0.138	-0.0095
0.068	0.012	-1.3375	0.120	0.148	0.0766
0.070	0.013	-1.2838	0.122	0.156	0.1249
0.072	0.015	-1.2355	0.124	0.165	0.1841
0.074	0.018	-1.1513	0.126	0.174	0.2449
0.076	0.019	-1.1139	0.128	0.183	0.3082
0.078	0.022	-1.0466	0.130	0.192	0.3748
0.080	0.024	-1.0160	0.132	0.199	0.4337
0.082	0.028	-0.9334	0.134	0.205	0.4835
0.084	0.031	-0.8846	0.136	0.214	0.5643
0.086	0.036	-0.8115	0.138	0.222	0.6388
0.088	0.039	-0.7781	0.140	0.231	0.7404
0.090	0.042	-0.7404	0.142	0.234	0.7782
0.092	0.048	-0.6709	0.144	0.240	0.8617
0.094	0.052	-0.6232	0.146	0.243	0.9085
0.096	0.057	-0.5786	0.148	0.249	1.0160
0.098	0.063	-0.5229	0.150	0.253	1.1139
0.100	0.069	-0.4708	0.152	0.256	1.1916
0.102	0.075	-0.4216	0.154	0.259	1.2838
0.104	0.079	-0.3863	0.156	0.261	1.3375
0.106	0.087	-0.3300	0.158	0.262	1.3979

TABLA XVII

Análisis logarítmico del polarograma de la segunda reducción del dinoseb a pH 3.0 mediante polarografía tast. Concentración 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 0.8 mV s⁻¹; t_g 0.6 s. $i_L = 0.215 \mu\text{A}$.

-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$	-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$
0.244	0.006	-1.5420	0.280	0.064	-0.3680
0.246	0.007	-1.4730	0.282	0.070	-0.3117
0.248	0.008	-1.4420	0.284	0.076	-0.2578
0.250	0.009	-1.3596	0.286	0.084	-0.1930
0.252	0.010	-1.2895	0.288	0.090	-0.1427
0.254	0.013	-1.1739	0.290	0.097	-0.0810
0.256	0.015	-1.1249	0.292	0.105	-0.0202
0.258	0.018	-1.0392	0.294	0.112	0.0404
0.260	0.021	-0.9656	0.296	0.120	0.1015
0.262	0.024	-0.9008	0.298	0.127	0.1635
0.264	0.027	-0.8428	0.300	0.135	0.2272
0.266	0.031	-0.7653	0.302	0.142	0.2935
0.268	0.034	-0.7187	0.304	0.151	0.3776
0.270	0.039	-0.6544	0.306	0.157	0.4376
0.272	0.045	-0.5772	0.308	0.165	0.5185
0.274	0.046	-0.5591	0.310	0.172	0.6084
0.276	0.054	-0.4744	0.312	0.180	0.7112
0.278	0.060	-0.4122	0.314	0.187	0.7494

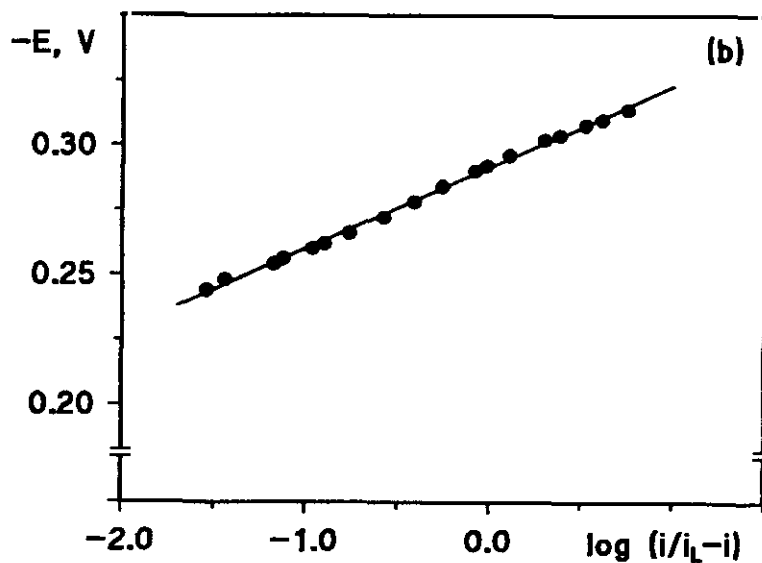
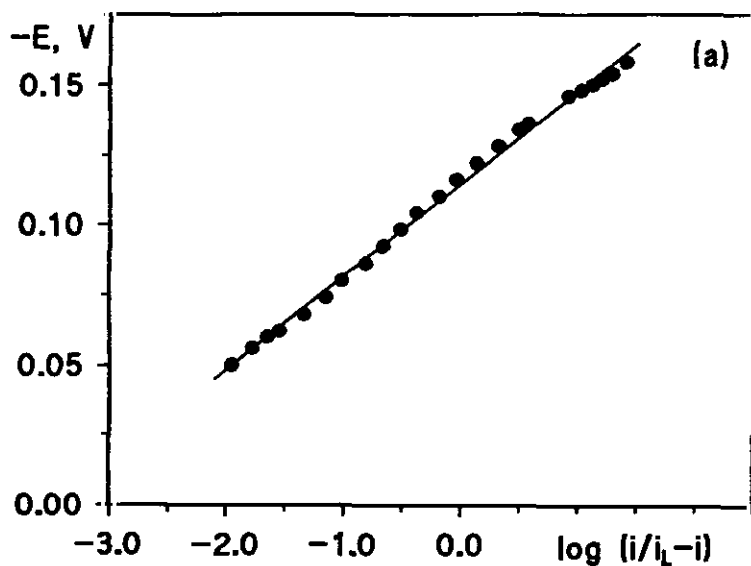


Figura 22. Dependencia de $-E$ con el $\log (i/i_L - i)$ en polarografía tast. Dinoseb 5×10^{-5} M: (a) 1ª onda y (b) 2ª onda; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 0.8 mV s^{-1} ; t_d 0.6 s.

TABLA XVIII

Análisis logarítmico del polarograma de la primera reducción del dinoseb a pH 10.0 mediante polarografía tast. Concentración 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 0.8 mV s⁻¹; t_g 0.6 s. $i_L = 0.700 \mu\text{A}$.

-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$	-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$
0.450	0.022	-1.4787	0.504	0.400	0.1249
0.452	0.025	-1.4314	0.506	0.425	0.1890
0.454	0.027	-1.3884	0.508	0.450	0.2553
0.456	0.032	-1.3126	0.510	0.475	0.3245
0.458	0.037	-1.2472	0.512	0.488	0.3621
0.460	0.042	-1.1895	0.514	0.500	0.3979
0.462	0.050	-1.1139	0.516	0.512	0.4351
0.464	0.057	-1.0482	0.518	0.536	0.5143
0.466	0.065	-0.9899	0.520	0.552	0.5717
0.468	0.075	-0.9208	0.522	0.572	0.6502
0.470	0.082	-0.8742	0.524	0.588	0.7202
0.472	0.092	-0.8174	0.526	0.604	0.7988
0.474	0.105	-0.7533	0.528	0.616	0.8653
0.476	0.115	-0.7064	0.530	0.624	0.9144
0.478	0.130	-0.6419	0.532	0.636	0.9973
0.480	0.145	-0.5829	0.534	0.644	1.0607
0.482	0.157	-0.5371	0.536	0.652	1.1330
0.484	0.175	-0.4771	0.538	0.660	1.2175
0.486	0.195	-0.4133	0.540	0.664	1.2659
0.488	0.215	-0.3533	0.542	0.668	1.3196
0.490	0.235	-0.2964	0.544	0.672	1.3802
0.492	0.257	-0.2351	0.546	0.676	1.4497
0.494	0.277	-0.1826	0.548	0.678	1.4888
0.496	0.300	-0.1249	0.550	0.680	1.5315
0.498	0.325	-0.0621	0.554	0.684	1.6309
0.500	0.350	0.0000	0.558	0.688	1.7584
0.502	0.375	0.0621	0.562	0.692	1.9370

TABLA XIX

Análisis logarítmico del polarograma de la segunda reducción del dinoseb a pH 10.0 mediante polarografía tast. Concentración 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 0.8 mV s⁻¹; t_g 0.6 s. $i_L = 0.804 \mu\text{A}$.

-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$	-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$
0.680	0.012	-1.8195	0.804	0.436	0.0736
0.684	0.014	-1.7515	0.808	0.452	0.1086
0.688	0.016	-1.6924	0.812	0.464	0.1350
0.692	0.020	-1.5933	0.816	0.484	0.1797
0.696	0.024	-1.5119	0.820	0.496	0.2069
0.700	0.032	-1.3825	0.824	0.508	0.2346
0.704	0.036	-1.3291	0.828	0.520	0.2627
0.708	0.040	-1.2810	0.832	0.528	0.2817
0.712	0.048	-1.1973	0.836	0.540	0.3108
0.716	0.060	-1.0934	0.840	0.552	0.3405
0.720	0.068	-1.0344	0.844	0.560	0.3608
0.724	0.080	-0.9566	0.848	0.568	0.3814
0.728	0.088	-0.9104	0.852	0.576	0.4025
0.732	0.104	-0.8281	0.856	0.588	0.4349
0.736	0.120	-0.7559	0.860	0.600	0.4685
0.740	0.132	-0.7068	0.864	0.608	0.4916
0.744	0.148	-0.6466	0.868	0.620	0.5276
0.748	0.164	-0.5913	0.872	0.632	0.5652
0.752	0.184	-0.5276	0.876	0.648	0.6184
0.756	0.200	-0.4800	0.880	0.660	0.6612
0.760	0.220	-0.4240	0.884	0.672	0.7068
0.764	0.240	-0.3711	0.888	0.684	0.7559
0.768	0.260	-0.3206	0.892	0.696	0.8092
0.772	0.288	-0.2532	0.896	0.708	0.8378
0.776	0.304	-0.2161	0.900	0.720	0.9330
0.780	0.324	-0.1707	0.904	0.732	1.0072
0.784	0.344	-0.1262	0.908	0.738	1.0485
0.788	0.364	-0.0824	0.912	0.744	1.0934
0.792	0.384	-0.0389	0.916	0.756	1.1973
0.796	0.404	0.0043	0.920	0.762	1.2587
0.800	0.420	0.0389	0.928	0.768	1.3291

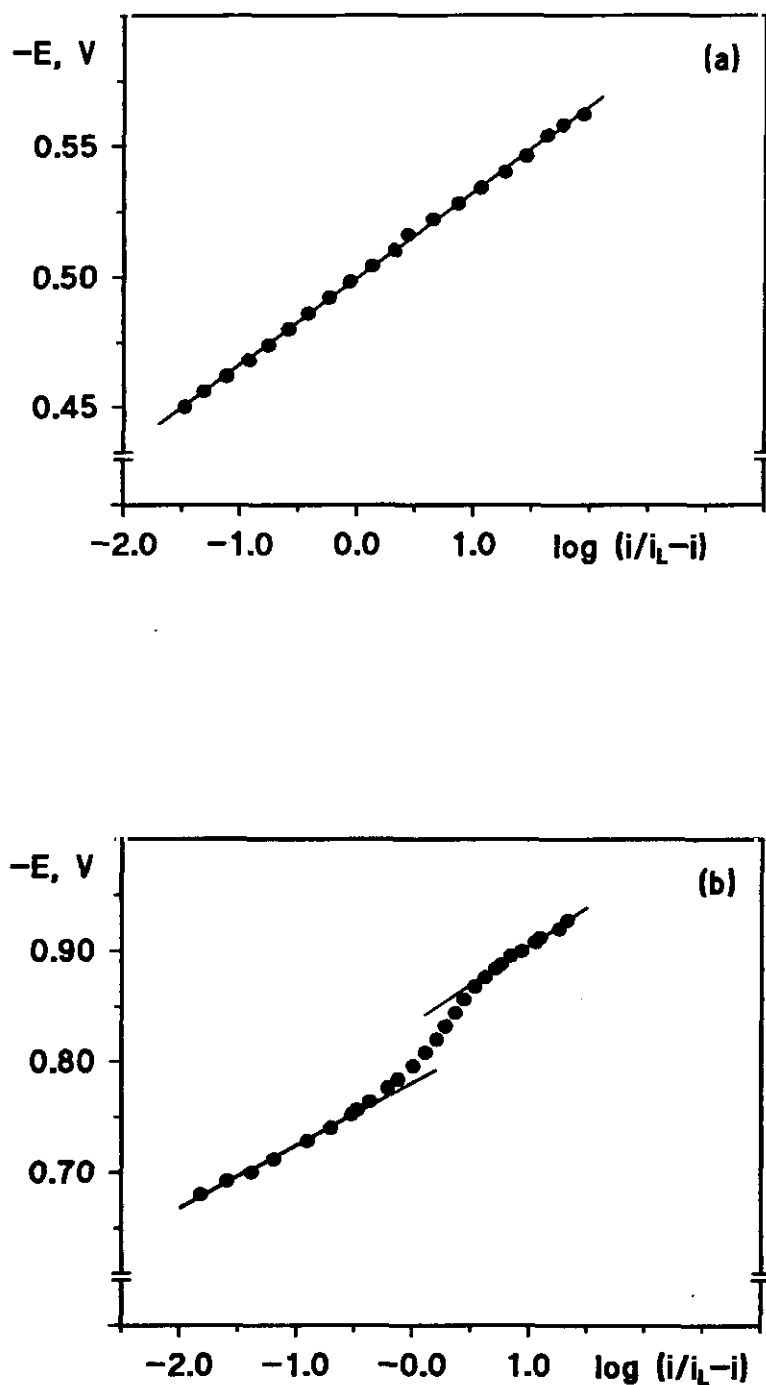


Figura 23. Dependencia de $-E$ con el $\log(i/i_L - i)$ en polarografía tast. Dinoseb 5×10^{-5} M: (a) 1ª onda y (b) 2ª onda; Britton-Robinson 0.1 M, pH 10.0; v 0.8 mV s^{-1} ; t_p 0.6 s.

En cuanto a los resultados obtenidos en el análisis logarítmico de la n y de la **terbutrina**, se encuentran recogidos en las Tablas XX y XXI, respectivamente, y representados en la Figura 24.

Como puede observarse, en ambos casos, la representación de E frente al $\log (i/i_L-i)$ se ajusta a una recta de ecuación:

$$\text{* Metoprotrina: } E = -1.05 - 0.045 \log (i/i_L-i) \quad r = 0.999$$

$$\text{* Terbutrina: } E = -1.06 - 0.036 \log (i/i_L-i) \quad r = 0.999$$

Como se ha indicado anteriormente, la reducción de las triazinas involucra, probablemente, al enlace $-C=N-$ del anillo de la molécula (2, 57), lo que supone un intercambio de dos electrones. El valor obtenido para las pendientes de ambos análisis logarítmicos es apreciablemente mayor, en valor absoluto, en ambos casos, que el previsto teóricamente para un proceso reversible que es -0.0295 V cuando $n = 2$. Este comportamiento indica la no reversibilidad del proceso de reducción de cada uno de los dos herbicidas sobre el electrodo gotero de mercurio.

TABLA XX

Análisis logarítmico del polarograma de reducción de la metoprotina mediante polarografía tast. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 0.8 mV s⁻¹; t_r 0.6 s. $i_L = 0.996 \mu\text{A}$.

-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$	-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$
0.964	0.001	-1.8156	1.048	0.046	-0.0690
0.968	0.002	-1.7351	1.050	0.049	-0.0209
0.980	0.003	-1.5079	1.052	0.051	0.0209
0.982	0.004	-1.4260	1.054	0.054	0.0734
0.988	0.005	-1.2956	1.056	0.056	0.1052
0.994	0.006	-1.1931	1.058	0.059	0.1587
0.996	0.007	-1.1489	1.060	0.061	0.1914
1.000	0.008	-1.0707	1.062	0.064	0.2472
1.002	0.009	-1.0357	1.064	0.065	0.2816
1.006	0.010	-0.9720	1.066	0.068	0.3288
1.008	0.010	-0.9427	1.068	0.070	0.3780
1.010	0.011	-0.8886	1.070	0.072	0.4164
1.012	0.013	-0.8391	1.072	0.074	0.4564
1.016	0.014	-0.7721	1.074	0.076	0.4983
1.018	0.016	-0.7116	1.076	0.077	0.5424
1.020	0.017	-0.6743	1.078	0.079	0.5891
1.022	0.019	-0.6390	1.080	0.082	0.6564
1.024	0.020	-0.5891	1.082	0.083	0.6927
1.026	0.022	-0.5424	1.084	0.085	0.7513
1.028	0.024	-0.4983	1.086	0.086	0.7936
1.030	0.026	-0.4564	1.088	0.087	0.8391
1.032	0.028	-0.4164	1.090	0.089	0.9150
1.034	0.030	-0.3655	1.092	0.090	0.9720
1.036	0.032	-0.3288	1.094	0.091	1.0029
1.040	0.037	-0.2359	1.096	0.092	1.0707
1.042	0.040	-0.1805	1.098	0.093	1.1490
1.044	0.041	-0.1479	1.100	0.094	1.2417
1.046	0.043	-0.1052	1.102	0.095	1.2956

TABLA XXI

Análisis logarítmico del polarograma de reducción de la terbutrina mediante polarografía *tast*. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 0.8 mV s⁻¹; t_p 0.6 s. $i_L = 0.113 \mu\text{A}$.

-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$	-E, V	$i, \mu\text{A}$	$\log i/i_L - i$
0.984	0.001	-1.9685	1.060	0.056	-0.0092
0.990	0.002	-1.7901	1.062	0.059	0.0462
0.996	0.003	-1.6272	1.064	0.063	0.0974
1.004	0.004	-1.4819	1.066	0.066	0.1493
1.010	0.005	-1.3522	1.068	0.070	0.2071
1.014	0.006	-1.2739	1.070	0.073	0.2668
1.018	0.007	-1.1474	1.072	0.076	0.3238
1.020	0.009	-1.0779	1.074	0.080	0.3835
1.022	0.010	-1.0168	1.076	0.083	0.4468
1.024	0.011	-0.9752	1.078	0.086	0.5085
1.026	0.013	-0.9005	1.080	0.088	0.5613
1.028	0.014	-0.8451	1.082	0.091	0.6108
1.030	0.016	-0.7945	1.084	0.093	0.6718
1.032	0.017	-0.7390	1.086	0.095	0.7215
1.034	0.019	-0.6962	1.088	0.097	0.7755
1.036	0.021	-0.6406	1.090	0.098	0.8346
1.038	0.023	-0.5892	1.092	0.100	0.8890
1.040	0.026	-0.5345	1.094	0.101	0.9366
1.042	0.028	-0.4771	1.096	0.103	1.0025
1.044	0.031	-0.4233	1.098	0.104	1.0620
1.046	0.033	-0.3779	1.100	0.105	1.1291
1.048	0.036	-0.3291	1.102	0.106	1.1860
1.050	0.039	-0.2719	1.104	0.107	1.2504
1.052	0.043	-0.2169	1.106	0.108	1.3246
1.054	0.046	-0.1648	1.108	0.109	1.4126
1.056	0.050	-0.1068	1.110	0.110	1.5209
1.058	0.052	-0.0602	1.114	0.111	1.7219

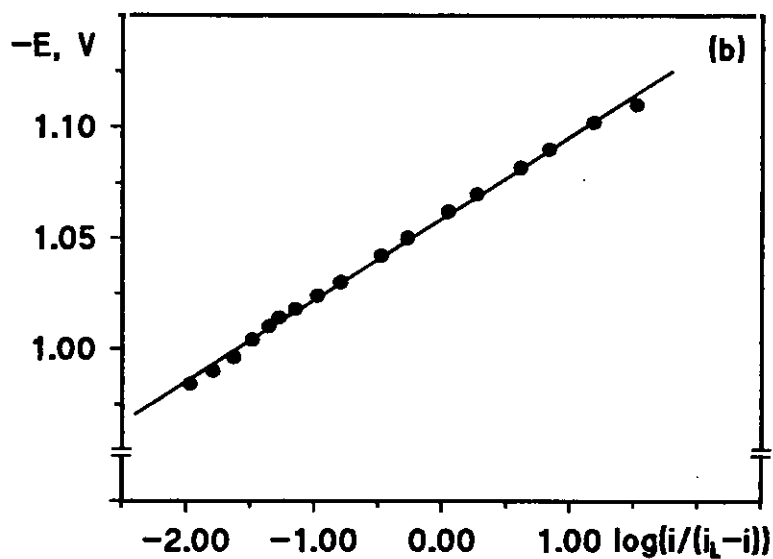
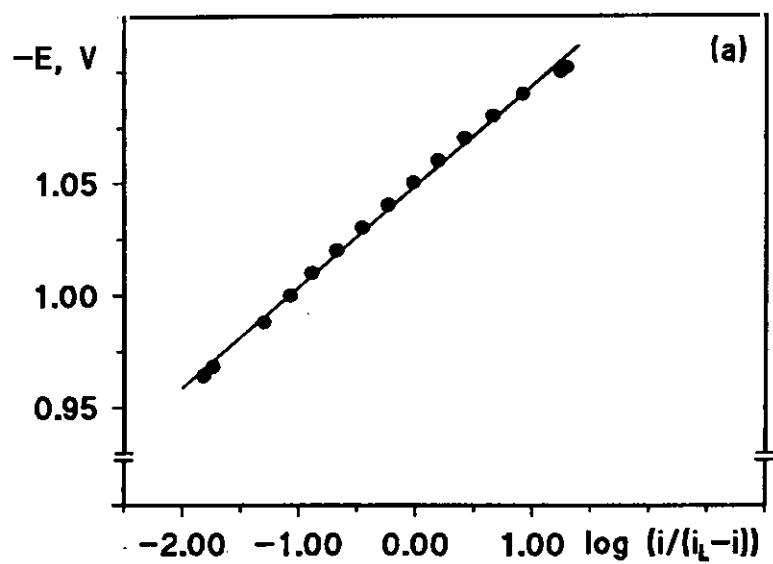


Figura 24. Dependencia de $-E$ con el $\log(i/i_L - i)$ en polarografía tast. (a) Metoprotrina y (b) terbutrina. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 0.8 mV s^{-1} ; t_x 0.6 s.

III.1.3.1.2. Criterio $E_{3/4}-E_{1/4}$

Los valores de los parámetros $E_{3/4}$ y $E_{1/4}$ se calcularon a partir de los polarogramas registrados específicamente para la obtención de los diagramas logarítmicos presentados en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XXII.

TABLA XXII
Criterio $E_{3/4}-E_{1/4}$ mediante polarografía *tast*

HERBICIDA	pH	$E_{3/4}$, V	$E_{1/4}$, V	$E_{3/4}-E_{1/4}$, V
Dinoseb	3.0			
	1ª onda	-0.134	-0.100	-0.034
	2ª onda	-0.306	-0.276	-0.030
	10.0			
	1ª onda	-0.484	-0.516	-0.032
Metoprotrina	3.0	-1.073	-1.029	-0.044
Terbutrina	3.0	-1.077	-1.042	-0.035

Como puede observarse, las dos ondas del dinoseb obtenidas a pH 3.0, así como la primera obtenida a pH 10.0, dan lugar a valores muy superiores al esperado para procesos de reducción reversibles que involucren seis electrones (-0.0094 V). Dadas las características especiales, ya comentadas, del polarograma obtenido para la segunda onda del dinoseb a pH 10.0, en este caso particular, no se ha aplicado este criterio.

En cuanto a la metoprotina y a la terbutrina, los valores obtenidos tampoco coinciden con el esperado a partir de la ecuación $E_{3/4}-E_{1/4} = -0.0564/n$ para un proceso reversible (-0.0282 V para $n = 2$), confirmándose, por tanto, también por este criterio, la no reversibilidad de los procesos de reducción de ambas triazinas.

III.1.3.2. Polarografía diferencial de impulsos

Existen varios criterios para dilucidar el grado de reversibilidad de un proceso de reducción mediante polarografía diferencial de impulsos (d.p.p.), como se ha indicado anteriormente. A continuación se exponen los utilizados en esta Memoria.

III.1.3.2.1. Efecto de la amplitud del impulso sobre el potencial de pico, la intensidad de pico y la anchura de pico en la semialtura

Los polarogramas se registraron en todos los casos con tiempos de goteo de 0.6 s.

Los resultados de la variación del potencial de pico, E_p , con la amplitud del impulso aplicado, ΔE , se recogen en la Tabla XXIII para el dinoseb en concentración 5.0×10^{-5} mol L⁻¹, y en la Tabla XXIV para ambas triazinas en concentración 1.0×10^{-5} mol L⁻¹.

Como era de esperar, en todos los casos, los valores de los potenciales de pico experimentales son apreciablemente más negativos que los valores teóricos, para un sistema reversible, calculados mediante la ecuación $E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$.

TABLA XXIII

Efecto de ΔE sobre E_p en d.p.p.Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 8.3 mV s⁻¹; t_g 0.6 s.

pH	- ΔE , mV	1ª onda		2ª onda	
		- $E_{p(\text{exp})}$, V	- $E_{p(\text{teór})}$, V	- $E_{p(\text{exp})}$, V	- $E_{p(\text{teór})}$, V
3.0	10	0.11	0.081	0.300	0.259
	20	0.11	0.076	0.290	0.254
	30	0.11	0.071	0.290	0.249
	40	0.10	0.066	0.280	0.244
	50	0.09	0.061	0.280	0.239
	60	0.09	0.056	0.270	0.234
	70	0.08	0.051	0.260	0.229
	80	0.07	0.046	0.250	0.224
	90	0.06	0.041	0.250	0.219
	100	0.05	0.036	0.240	0.214
10.0	10	0.50	0.470	0.84	0.810
	20	0.50	0.465	0.84	0.805
	30	0.50	0.460	0.83	0.800
	40	0.49	0.455	0.83	0.795
	50	0.49	0.450	0.82	0.790
	60	0.48	0.445	0.82	0.785
	70	0.47	0.440	0.81	0.780
	80	0.47	0.435	0.80	0.775
	90	0.46	0.430	0.80	0.770
	100	0.45	0.425	0.79	0.765

TABLA XXIV

Efecto de ΔE sobre E_p en d.p.p.Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 8.3 mV s^{-1} ; t_g 0.6 s.

$-\Delta E$, mV	Metoprotina		Terbutrina	
	$-E_{p(\text{exp})}$, V	$-E_{p(\text{teór})}$, V	$-E_{p(\text{exp})}$, V	$-E_{p(\text{teór})}$, V
10	1.080	1.045	1.080	1.055
20	1.076	1.040	1.072	1.050
30	1.072	1.035	1.070	1.045
40	1.064	1.030	1.064	1.040
50	1.056	1.025	1.060	1.035
60	1.048	1.020	1.056	1.030
70	1.040	1.015	1.048	1.025
80	1.032	1.010	1.040	1.020
90	1.024	1.005	1.028	1.015
100	1.016	1.000	1.020	1.010

Por otra parte, en las Tablas XXV y XXVI se recogen los valores de las intensidades de pico obtenidas para el dinoseb y las triazinas, respectivamente, para cada una de las amplitudes del impulso aplicadas, así como los del cociente $(\sigma-1)/(\sigma+1)$, en valor absoluto, siendo $\sigma = \exp((nF/RT)(\Delta E/2))$, considerando $n=6$ para cada una de las ondas del dinoseb y $n=2$ para la reducción de las triazinas. Estos valores, junto con la variación de las intensidades de pico con la amplitud del impulso, se representan en la Figura 25 para el dinoseb y en la Figura 26 para ambas triazinas.

TABLA XXV

Influencia de la amplitud del impulso sobre la intensidad de pico en d.p.p.

Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 8.3 mV s⁻¹; t_g 0.6 s.

- ΔE , mV	σ	$ \frac{\sigma-1}{\sigma+1} $	pH 3.0		pH 10.0	
			$i_p(1)$ μA	$i_p(2)$ μA	$i_p(1)$ μA	$i_p(2)$ μA
10	0.3110	0.52555	0.05	0.06	0.32	0.19
20	0.0967	0.82365	0.11	0.14	0.71	0.36
30	0.0300	0.94175	0.18	0.22	1.13	0.59
40	9.34×10^{-3}	0.98149	0.25	0.30	1.58	0.68
50	2.90×10^{-3}	0.99422	0.31	0.38	1.99	0.86
60	9.03×10^{-4}	0.99820	0.37	0.46	2.34	1.01
70	2.81×10^{-4}	0.99944	0.42	0.54	2.61	1.17
80	8.73×10^{-5}	0.99982	0.44	0.59	2.82	1.29
90	2.71×10^{-5}	0.99995	0.48	0.64	2.94	1.41
100	8.44×10^{-6}	0.99998	0.49	0.68	3.00	1.50

Como puede observarse, las representaciones de i_p frente a $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ no son lineales, lo que implica que las reducciones de los dos grupos nitro del dinoseb, según este criterio, son procesos irreversibles a los dos valores de pH estudiados. En cuanto a las intensidades de pico, se observa un aumento lineal con la amplitud del impulso hasta, aproximadamente 60 mV. A partir de este valor se observa una desviaciones de la linealidad.

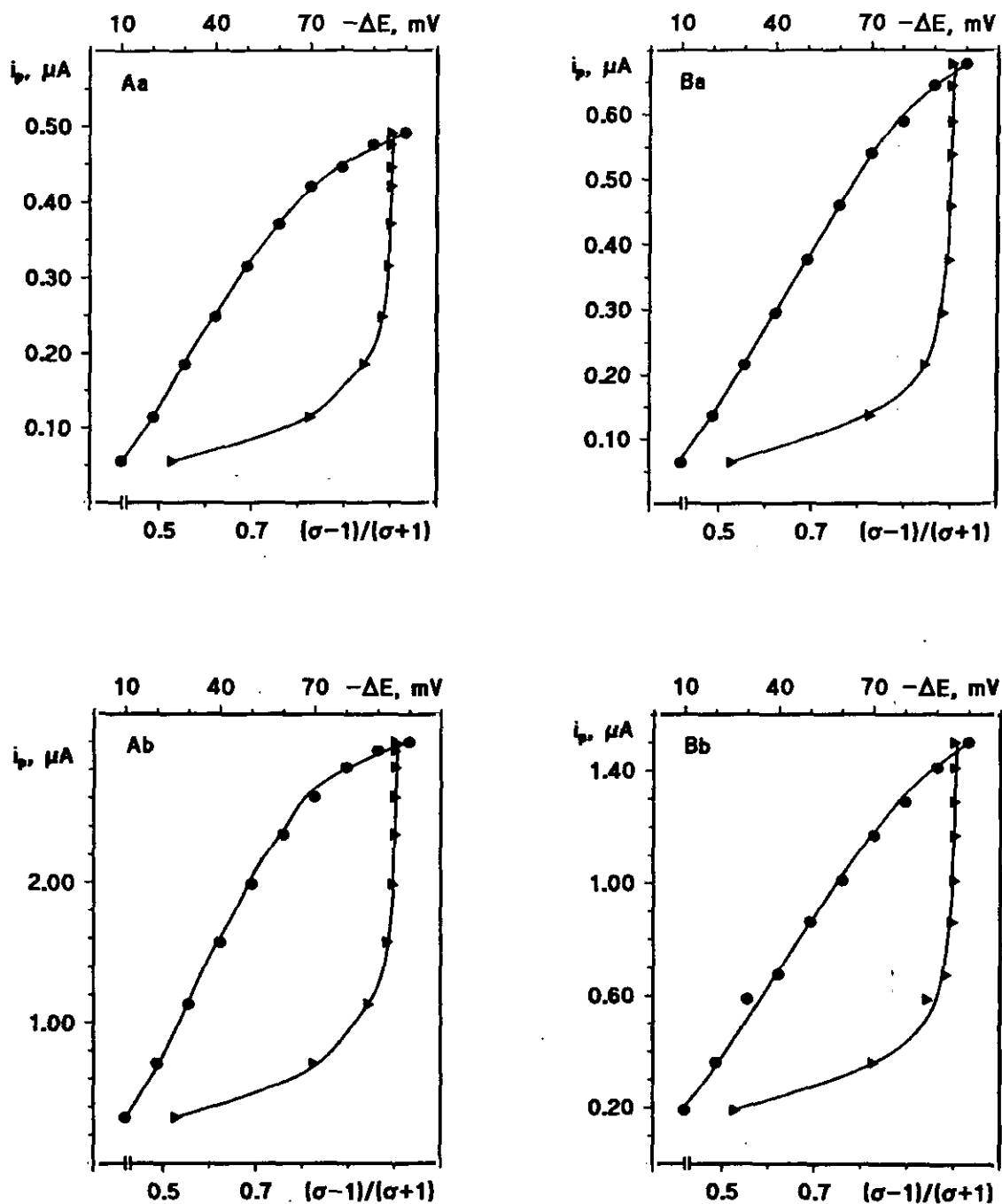


Figura 25. Influencia de la amplitud del impulso sobre la intensidad de pico (\bullet) y sobre $(\sigma-1)/(\sigma+1)$ (\blacktriangle) en d.p.p. Dinoseb 5.0×10^{-5} M, (A) 1^{er} pico y (B) 2^o pico; Britton-Robinson 0.1 M, (a) pH 3.0 y (b) pH 10.0; v 8.3 mV s^{-1} ; t_p 0.6 s.

TABLA XXVI

Influencia de la amplitud del impulso sobre la intensidad de pico en d.p.p. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 8.3 mVs⁻¹; t_g 0.6 s.

-ΔE, mV	σ	$ (σ-1)/(σ+1) $	Metoprotrina	Terbutrina
			i_p μA	i_p μA
10	0.677	0.193	0.03	0.04
20	0.459	0.371	0.06	0.09
30	0.311	0.526	0.09	0.15
40	0.211	0.651	0.12	0.20
50	0.143	0.750	0.15	0.26
60	0.097	0.823	0.19	0.32
70	0.065	0.878	0.22	0.36
80	0.044	0.916	0.24	0.40
90	0.030	0.942	0.26	0.42
100	0.020	0.961	0.28	0.44

En cuanto a las triazinas, tampoco las representaciones de i_p frente a $(σ-1)/(σ+1)$ muestran el comportamiento lineal esperado para procesos reversibles. Ahora las intensidades de pico aumentan linealmente con la amplitud del impulso hasta unos 80 mV.

Finalmente, en la Tabla XXVII, se indican los valores de la anchura de semipico obtenidos a partir de los polarogramas correspondientes.

Los valores de la anchura de pico a la semialtura obtenidos para el dinoseb son, en todos los casos estudiados, mucho mayores que los esperados teóricamen-

te para procesos de reducción en los que intervengan seis electrones (128). En cuanto a las triazinas, los valores experimentales de $W_{1/2}$ también discrepan de los teóricamente previstos para un proceso reversible en el que intervengan dos electrones.

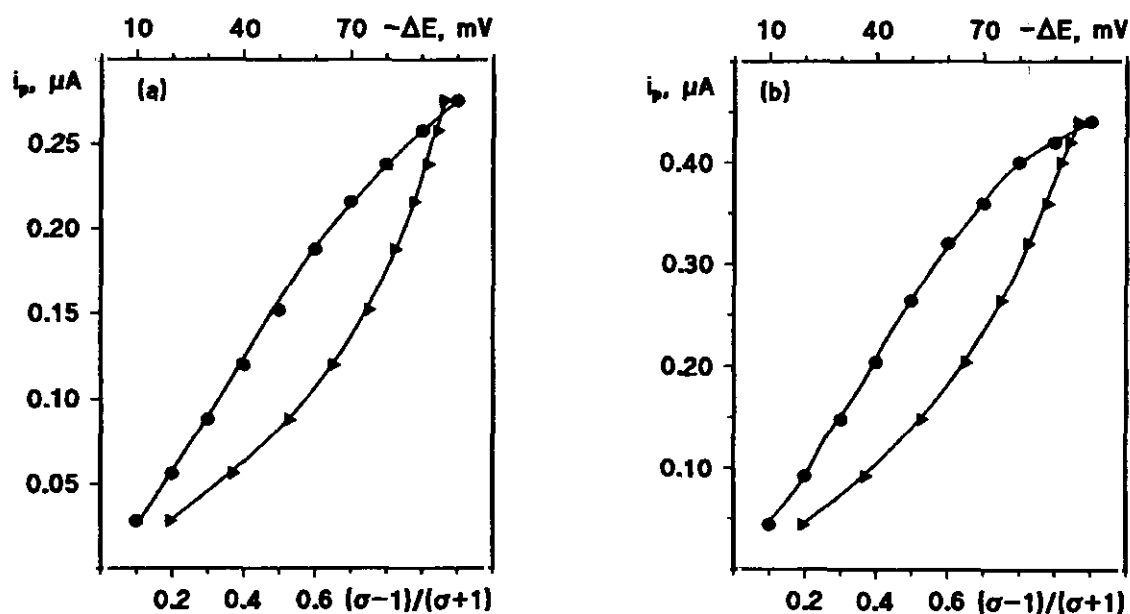


Figura 26. Influencia de la amplitud del impulso sobre la intensidad de pico (\bullet) y sobre $|(\sigma-1)/(\sigma+1)|$ (\blacktriangle) en d.p.p. Concentración 1.0×10^{-5} M, (a) metoprotina y (b) terbutrina; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 8.3 mV s^{-1} ; t_p 0.6 s.

TABLA XXVII

Variación de la anchura de semipico con la amplitud del impulso
 Dinoseb 5.0×10^{-5} M y triazinas 1.0×10^{-5} M. Britton-Robinson 0.1 M; v 8.3 mV
 s^{-1} ; t_g 0.6 s.

ΔE , mV	$W_{1/2}$, mV					
	Dinoseb				Metopro- trina	Terbutrina
	pH 3.0 1 ^{er} pico	pH 3.0 2 ^o pico	pH 10.0 1 ^{er} pico	pH 10.0 2 ^o pico	pH 3.0	pH 3.0
10	50	70	50	190	88	64
20	50	70	50	170	80	56
30	50	70	40	160	72	56
40	50	60	40	120	72	56
50	50	60	40	120	64	56
60	50	60	40	110	64	56
70	50	60	40	110	64	56
80	50	60	40	110	64	56
90	50	60	50	110	64	56
100	40	60	50	120	64	56

En consecuencia, los resultados obtenidos mediante la aplicación de estos criterios en polarografía diferencial de impulsos indican, nuevamente, un comportamiento irreversible de los procesos de reducción polarográfica del dinoseb, de la metoprotrina y de la terbutrina.

III.1.3.3. Voltamperometría cíclica

Se ha llevado a cabo un estudio por voltamperometría cíclica sobre el electrodo de gota colgante de mercurio de disoluciones de dinoseb 5.0×10^{-5} mol L^{-1} en medio Britton-Robinson a pH 3.0 y a pH 10.0, así como, de disoluciones de metoprotina y de terbutrina en concentración 1.0×10^{-5} mol L^{-1} en medio Britton-Robinson a pH 3.0, con el fin de confirmar la irreversibilidad de los procesos de reducción de estos pesticidas. También se ha comprobado la influencia que tiene sobre estos procesos la velocidad de barrido en el intervalo comprendido entre 10 y 1000 $mV s^{-1}$.

Los voltamperogramas obtenidos, tanto para el dinoseb como para las triazinas, a una velocidad de 50 $mV s^{-1}$ se muestran en la Figura 27.

Los voltamperogramas obtenidos para el dinoseb, barriendo el potencial desde 0.2 V hasta -0.6 V a pH 3.0, y desde 0.0 V hasta -1.4 V cuando se trabajó a pH 10.0, muestran dos picos de reducción en el barrido inicial (picos A y B) que aparecen a potenciales de -0.094 V y -0.294 V a pH 3.0, y de -0.508 V y -0.799 V a pH 10.0, que son debidos probablemente a las reducciones de cada uno de los dos grupos nitro que posee la molécula a los correspondientes grupos amino. El barrido inverso origina un pico de oxidación (pico C) que aparece a 0.082 V a pH 3.0 y a -0.202 V a pH 10.0, debido posiblemente a la formación de la imina correspondiente a partir de la amina formada en la primera reducción, comportamiento que coincide con el observado normalmente para compuestos aromáticos con grupos nitro en su molécula (141). En un segundo barrido de potencial hacia valores negativos, la imina formada se reduce a 0.052 V (pH 3.0) o a -0.240 V (pH 10.0) (pico D) dando lugar, mediante un proceso redox reversible, a la amina original (141). Estos voltamperogramas confirman un comportamiento totalmente irreversible para el proceso global de reducción del dinoseb.

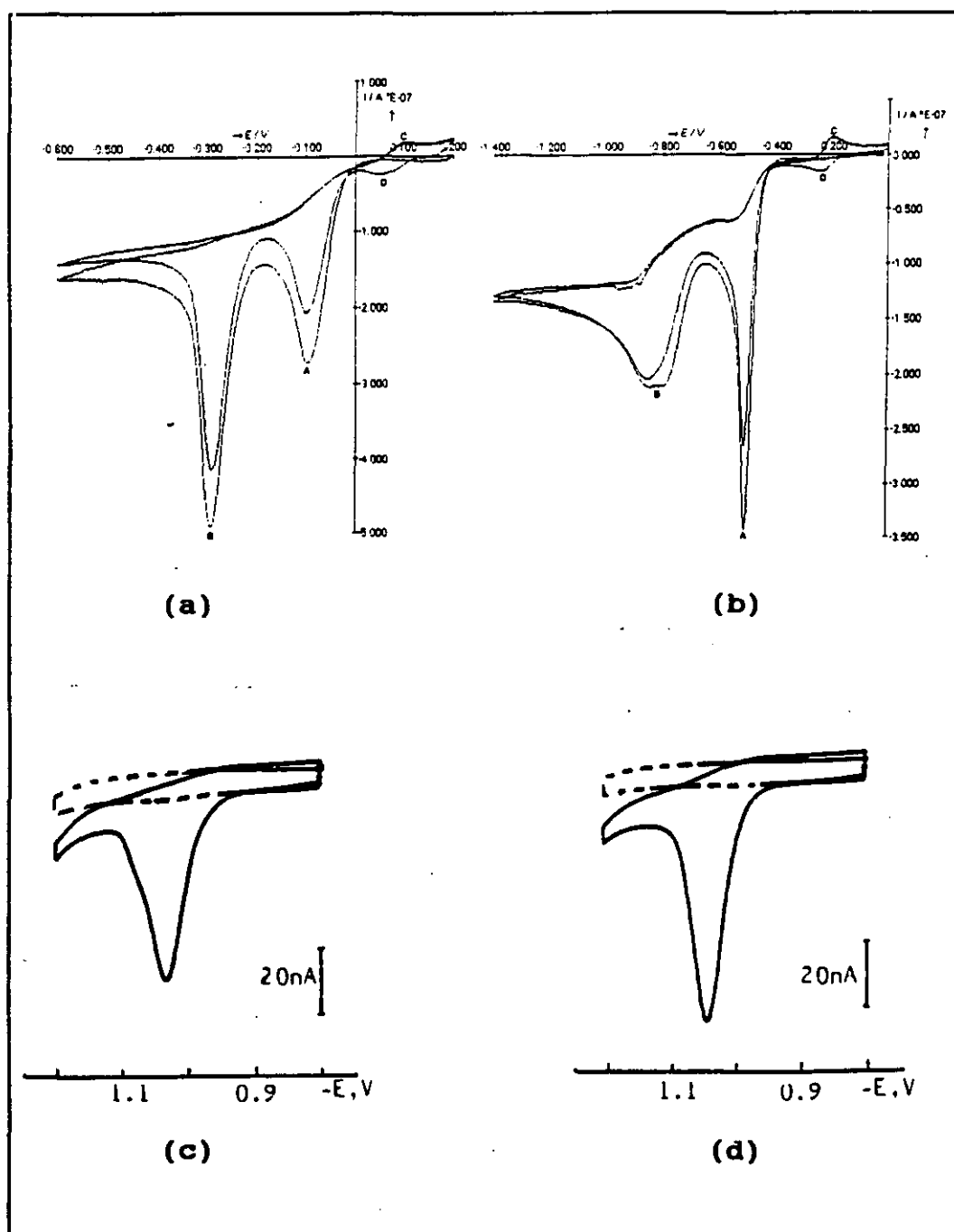


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos: (a) dinoseb 5.0×10^{-5} M pH 3.0, (b) dinoseb 5.0×10^{-5} M pH 10.0, (c) metoprotrina 1.0×10^{-5} M pH 3.0 y (d) terbutrina 1.0×10^{-5} M. Britton-Robinson 0.1 M. v 50 mV s^{-1} .

La reversibilidad del proceso en el que interviene la imina (picos C y D) se ha comprobado siguiendo dos criterios diferentes, utilizando los datos que aparecen en la Tabla XXVIII. Para un sistema reversible simple, sin reacciones químicas acopladas, la relación entre las intensidades de pico anódico y catódico es la unidad, mientras que la separación existente entre los potenciales de pico anódico y catódico a 25 °C es:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 0.059/n \text{ V,}$$

donde n es el número de electrones involucrados en el proceso redox.

TABLA XXVIII

Voltamperometría cíclica: valores anódicos y catódicos de los potenciales de pico y de las intensidades de pico del proceso redox que implican las picos C y D de la Figura 27-ab. Dinoseb 5.0×10^{-5} M.; Britton-Robinson 0.1 M.

pH	v , mV s^{-1}	$E_{p,a}$, V	$E_{p,c}$, V	$E_{p,a} - E_{p,c}$, V	$i_{p,a}$, μA	$i_{p,c}$, μA	$i_{p,a}/i_{p,c}$
3.0	50	0.082	0.052	0.030	11.5	11.5	1.00
	500	0.095	0.068	0.027	87.3	87.3	1.00
10.0	50	-0.202	-0.240	0.038	14.1	10.2	1.38
	500	-0.202	-0.240	0.038	53.6	55.6	0.964

Como puede observarse en la Tabla XXVIII, la relación existente entre las intensidades de pico anódica y catódica es, igual a la unidad a pH 3.0 mientras que en medio básico se acerca a dicho valor. En cuanto a la diferencia entre los potenciales anódico y catódico, los estudios realizados en compuestos de este tipo

(141) adjudican dos electrones a este proceso, con lo cual esta diferencia debería presentar un valor de 0.030 V, valor que se aproxima fuertemente a los experimentales obtenidos. Todo ello demuestra la reversibilidad del proceso considerado y sugiere que el proceso electroquímico se aleja ligeramente de la reversibilidad en medio básico.

La aceptación de un valor de $n = 2$ implica suponer que sólo uno de los grupos amino formados en la etapa de reducción inicial se oxida en el barrido inverso de potencial. Por otro lado, si se produjera la oxidación de los dos grupos amino ($n = 4$), la diferencia teórica entre los potenciales de pico anódico y catódico sería mucho menor que la observada experimentalmente, lo que implicaría la no reversibilidad del proceso electroquímico y, por tanto, una contradicción con las conclusiones obtenidas a partir de la relación entre las intensidades anódica y catódica, y con los datos existentes en la bibliografía sobre los mecanismos redox de algunos nitrocompuestos (141).

Otra posible explicación sería que se trate de un caso en el que $\Delta E = E_2^\circ - E_1^\circ = -(2RT/F)\ln 2 = -35.6 \text{ mV}$ a 25°C (donde E_2° y E_1° son los potenciales normales para las reacciones de reducción de los grupos imino a los grupos amino). Este valor de ΔE ocurre cuando no hay interacción entre los grupos electroactivos y la dificultad de que se produzca la segunda reacción electroquímica se origina únicamente a partir de factores estadísticos (142). En estas condiciones el pico observado tiene todas las características de una sola etapa de transferencia electrónica (una sola reacción electroquímica imina/amina) aunque realmente se trate del resultado de dos transferencias de dos electrones unidas.

En cuanto a las triazinas, barriendo el potencial desde -0.80 V hasta -1.20 V se observó un pico de reducción bien definido a -1.06 V, tanto para la metoprotrina como para la terbutrina. Como se muestra en la Figura 27 (c y d), no se observaron picos en el barrido inverso de potencial, lo que confirma la irre-

versibilidad de ambos procesos electródicos.

Los resultados de los estudios de la influencia de la velocidad de barrido sobre las señales de reducción del dinoseb en el barrido inicial (picos A y B) se recogen en la Tabla XXIXI, mientras que los datos obtenidos para la metoprotina y la terbutrina se encuentran en la Tabla XXX.

TABLA XXIX

**Influencia de la velocidad de barrido sobre i_p en voltamperometría cíclica
Dinoseb 5.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M.**

v, mVs ⁻¹	log v	pH 3.0				pH 10.0			
		ip1 nA	log i_{p1}	ip2 nA	log i_{p2}	ip1 nA	log i_{p1}	ip2 nA	log i_{p2}
10	1.00	58	1.76	108	2.03	103	2.01	45	1.65
20	1.30	86	1.93	164	2.21	159	2.20	66	1.82
30	1.48	110	2.04	214	2.33	222	2.35	87	1.94
40	1.60	132	2.12	254	2.40	272	2.43	102	2.01
50	1.70	152	2.18	292	2.46	318	2.50	116	2.06
60	1.78	171	2.23	328	2.52	342	2.53	122	2.09
70	1.84	187	2.27	363	2.56	381	2.58	135	2.13
80	1.90	204	2.31	396	2.60	444	2.65	157	2.20
90	1.95	220	2.34	429	2.63	458	2.66	159	2.20
100	2.00	250	2.40	490	2.69	524	2.72	181	2.26
200	2.30	505	2.70	902	2.96	876	2.94	293	2.47
300	2.48	683	2.83	1211	3.08	1198	3.08	392	2.59
400	2.60	852	2.93	1494	3.17	1505	3.18	491	2.69
500	2.70	1007	3.00	1741	3.24	1803	3.26	578	2.76
600	2.78	1159	3.06	1974	3.30	2075	3.32	670	2.83
700	2.84	1305	3.12	2187	3.34	2348	3.37	758	2.88
800	2.90	1441	3.16	2385	3.38	2620	3.42	847	2.93
900	2.95	1498	3.18	2447	3.39	2730	3.44	884	2.95
1000	3.00	1676	3.22	2672	3.43	2974	3.47	965	2.98

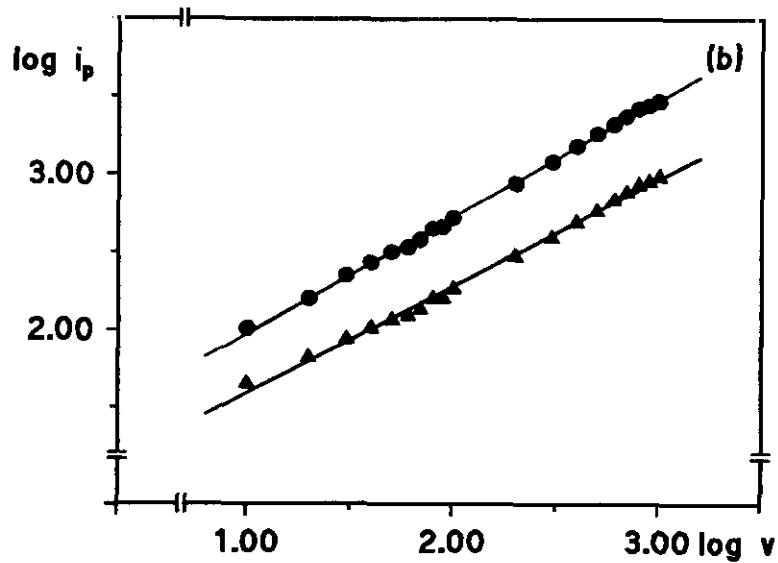
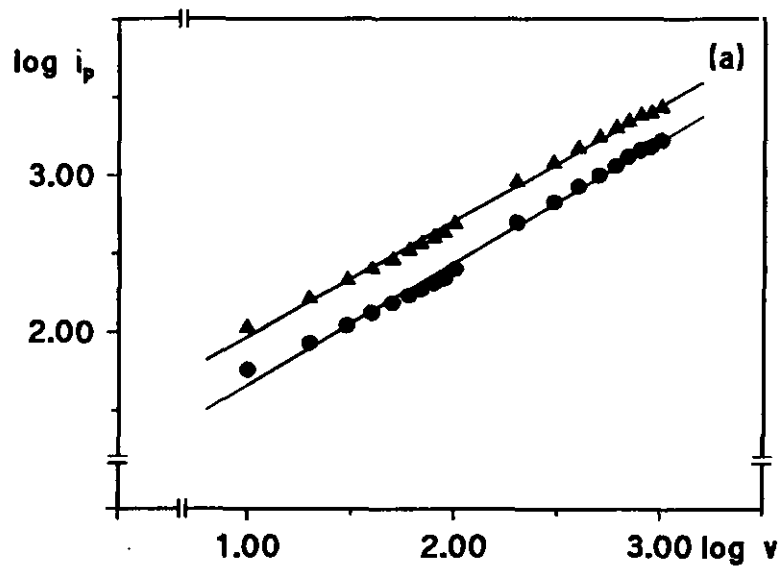


Figura 28. Influencia de la velocidad de barrido sobre i_p en forma logarítmica mediante voltamperometría cíclica. Dinoseb 5.0×10^{-5} M, (\bullet) 1^{er} pico y (\blacktriangle) 2^o pico; Britton-Robinson 0.1 M, (a) pH 3.0 y (b) pH 10.0.

TABLA XXX

Influencia de la velocidad de barrido sobre i_p en voltamperometría cíclica
 Triazinas 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0.

v, mV s ⁻¹	log v	Metoprotina		Terbutrina	
		i_p , nA	log i_p	i_p , nA	log i_p
10	1.00	1.4	0.146	2.4	0.380
20	1.30	1.9	0.279	3.3	0.519
30	1.48	2.2	0.342	4.4	0.643
40	1.60	2.5	0.398	5.6	0.748
50	1.70	3.1	0.484	6.0	0.778
60	1.78	3.5	0.544	7.0	0.845
70	1.85	3.9	0.591	8.0	0.903
80	1.90	4.3	0.633	9.5	0.978
90	1.95	4.8	0.681	10.5	1.021
100	2.00	5.4	0.732	12.0	1.079
200	2.30	10.0	1.000	20.0	1.301
300	2.48	15.0	1.176	28.0	1.447
400	2.60	18.0	1.255	39.0	1.591
500	2.70	23.0	1.362	45.0	1.653
600	2.78	27.0	1.431	54.0	1.732
700	2.85	32.0	1.505	61.0	1.785
800	2.90	37.0	1.568	68.0	1.833
900	2.95	40.0	1.602	72.5	1.860
1000	3.00	43.0	1.633	82.5	1.916

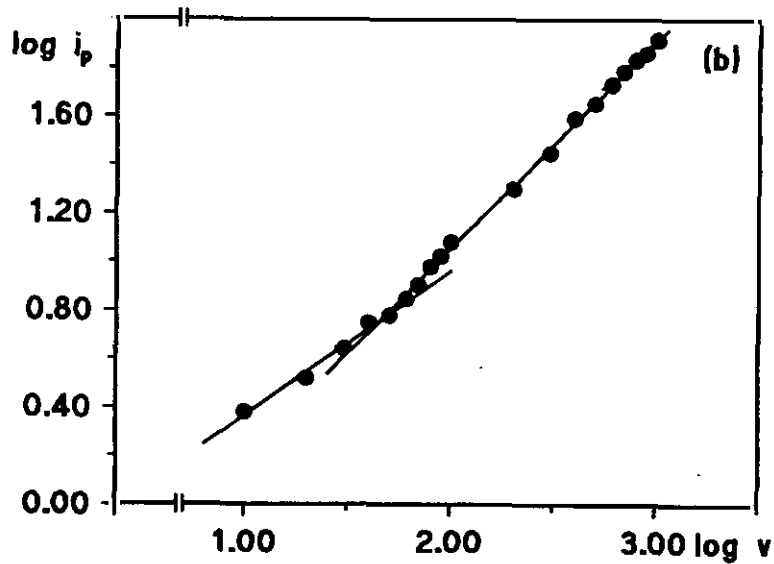
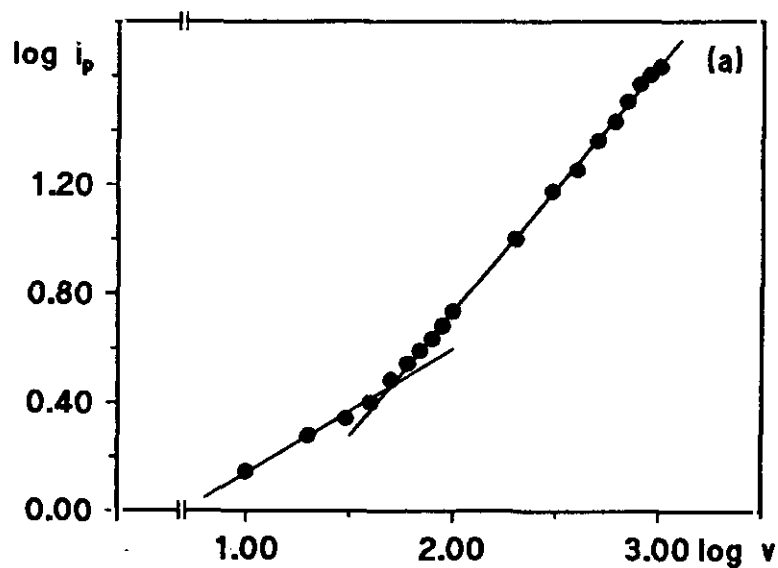


Figura 29. Influencia de la velocidad de barrido sobre i_p en forma logarítmica mediante voltamperometría cíclica: (a) metoprolol y (b) terbutalina. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0.

Por lo que se refiere al dinnoseb, las representaciones del $\log i_p$ frente al $\log v$ para los dos picos observados y a los dos valores de pH estudiados, se muestran en las Figuras 28 a y b. En todos los casos se obtienen representaciones lineales, cuyas ecuaciones son:

$$\begin{aligned} * \text{ pH } 3.0: \quad \log i_{p1} &= 0.883 + 0.778 \log v & r &= 0.997 \\ & \log i_{p2} = 1.23 + 0.737 \log v & r &= 0.998 \\ * \text{ pH } 10.0 \quad \log i_{p1} &= 1.22 + 0.751 \log v & r &= 0.999 \\ & \log i_{p2} = 0.901 + 0.689 \log v & r &= 0.998 \end{aligned}$$

Como puede observarse, los valores de las pendientes obtenidas no están próximos ni a los esperados teóricamente para corrientes controladas por difusión (0.5), ni a los encontrados para procesos donde hay adsorción en el electrodo (1.0), lo que sugiere un control mixto en todos los casos.

En cuanto a las representaciones del $\log i_p$ frente al $\log v$ de ambas triazinas (Figura 29), se aprecian, en cada una de ellas, dos tramos rectos bien diferenciados de pendientes -0.46 (hasta 50 mV s^{-1}) y -0.91 para la metoprotina y -0.59 (hasta 50 mV s^{-1}) y -0.86 para la terbutrina. Por tanto, para velocidades de barrido bajas, hasta 50 mV s^{-1} aproximadamente, se cumplen las previsiones para corrientes controladas por difusión. El cambio de pendiente observado a velocidades de barrido mayores parece indicar la existencia de otros mecanismos que controlen la intensidad de pico, como, por ejemplo, fenómenos de adsorción sobre la superficie del electrodo (143, 144). Este comportamiento es el esperado cuando el reactivo está débilmente adsorbido sobre la superficie del electrodo, siendo electroactivas, tanto la especie disuelta como la adsorbida (125).

III.1.4. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSION

El coeficiente de difusión de cada uno de los pesticidas en estudio se ha calculado aplicando la ecuación [11] a partir de las curvas de calibrado obtenidas mediante polarografía *tast* y recogidas en el apartado III.1.2.3. de esta Memoria.

En la Tabla XXXI se recogen los valores de los coeficientes de difusión de los tres herbicidas, donde P es el valor de la pendiente de los respectivos calibrados.

TABLA XXXI
Determinación de los coeficientes de difusión en polarografía *tast*

Herbicida	pH	P, $\mu\text{A L mmol}^{-1}$	$n^{\circ} e^{-}$	D, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Dinoseb	3.0	5.1	6	8.56×10^{-7}
(1ª onda)	10.0	6.0	6	1.18×10^{-6}
Dinoseb	3.0	6.3	6	1.30×10^{-6}
(2ª onda)	10.0	11.0	6	3.98×10^{-6}
Metoprotrina	3.0	7.1	2	6.72×10^{-6}
Terbutrina	3.0	11.7	2	1.81×10^{-6}

III.1.5. DETERMINACION DE αn_a Y k_f°

La determinación de los valores de αn_a y k_f° de los procesos de reducción del dinoseb y de las triazinas objeto de estudio se ha realizado aplicando los criterios descritos en el apartado I.4.4. de esta Memoria.

Los valores del parámetro αn_a se han calculado a partir de las pendientes obtenidas en el análisis logarítmico de los polarogramas de los herbicidas (apartado III.1.3.1.1.) y a partir de la diferencia $E_{3/4}-E_{1/4}$ (ecuación 14). En la Tabla XXXII se recogen los valores calculados para los tres herbicidas.

En el caso de la segunda reducción del dinoseb a pH 10.0, dada la forma del diagrama logarítmico obtenido (Figura 23b), éste parámetro se ha determinado a partir de los valores de la pendiente del primer tramo recto de dicha representación, ya que corresponde a la parte ascendente de la onda en que ésta se encuentra mejor definida. El parámetro así calculado sería, por tanto, el relativo a la "hipotética primera onda" (desarrollada a potenciales menos negativos) de reducción del segundo grupo nitro del dinoseb.

Por otro lado, la constante de velocidad heterogénea para la reducción a $E = 0$ en la escala de potencial utilizada se ha calculado mediante el método de las pendientes de Tafel (125) representando el $\log i$ frente a E para valores de i medidos al comienzo de la onda polarográfica, según se explicó en el apartado I.4.4. de esta Memoria. Estas representaciones se han recogido en las Figuras 30 y 31 para el dinoseb y en la Figura 32 para ambas triazinas. Los valores de k_f° calculados para cada uno de los herbicidas, así como también los correspondientes al parámetro αn_a , se han recogido en la Tabla XXXIII.

TABLA XXXII
Determinación de αn_a en polarografía tast

HERBICIDA	pH	ANALISIS	CRITERIO	
		LOGARITMICO	$E_{3/4}-E_{1/4}$	αn_a
Dinoseb (1ª onda)	3.0	αn_a	$E_{3/4}-E_{1/4}$	αn_a
	10.0	1.61	-0.034	1.52
Dinoseb (2ª onda)	3.0	1.64	-0.032	1.62
	10.0	1.72	-0.030	1.72
Metoprotrina	3.0	0.97	----	----
	3.0	1.20	-0.046	1.12
Terbutrina	3.0	1.50	-0.035	1.47

TABLA XXXIII
Determinación de αn_a y k_t° por polarografía tast
mediante el criterio de las pendientes de Tafel

Herbicida	pH	αn_a	k_t° cm s ⁻¹
Dinoseb (1ª onda)	3.0	1.66	6.0×10^{-6}
	10.0	1.55	1.5×10^{-13}
Dinoseb (2ª onda)	3.0	1.74	1.9×10^{-9}
	10.0	0.94	8.8×10^{-13}
Metoprotrina	3.0	1.07	8.0×10^{-19}
Terbutrina	3.0	1.38	4.5×10^{-25}

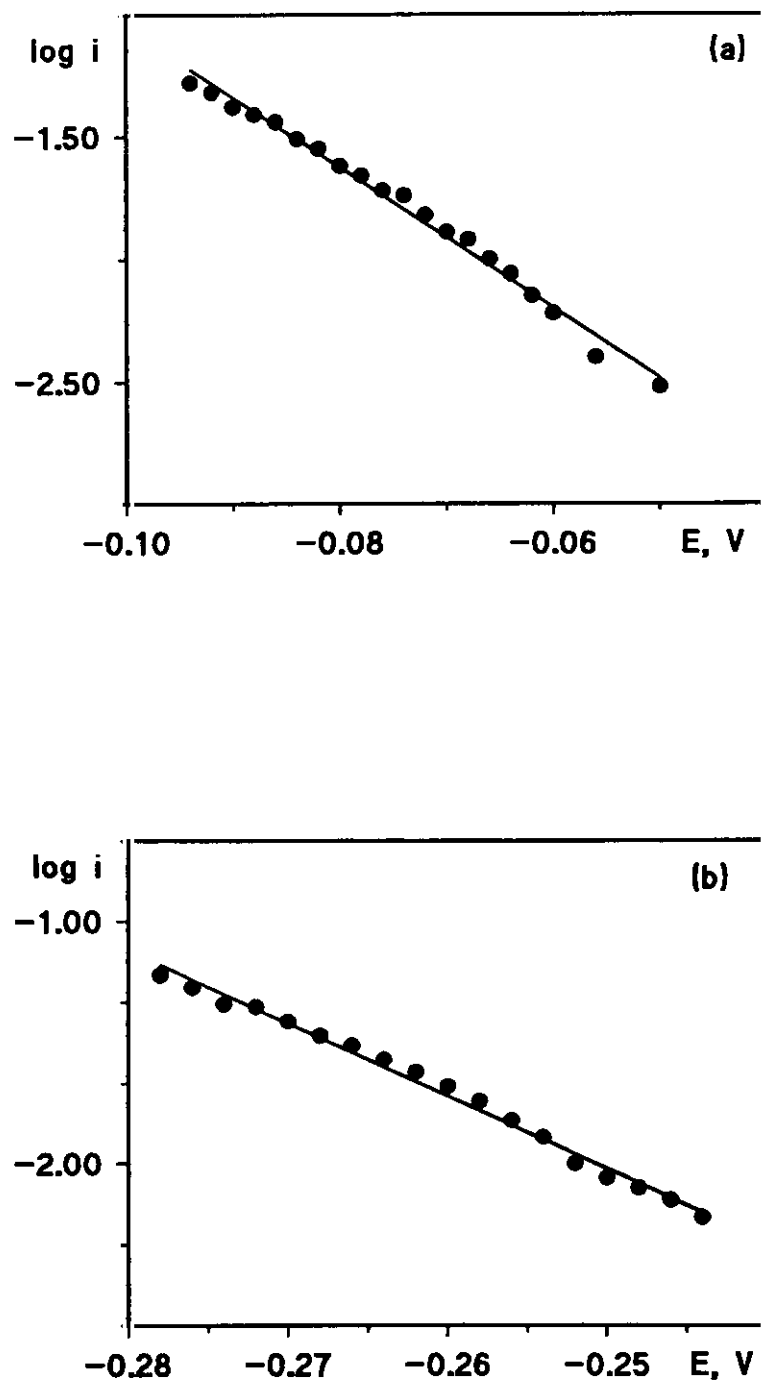


Figura 30. Dependencia del $\log i$ frente a E (pendientes de Tafel) del dinoseb 5.0×10^{-5} M en Britton-Robinson 0.1 M a pH 3.0: (a) 1ª onda y (b) 2ª onda. v 0.8 mV s^{-1} ; t_d 0.6 s.

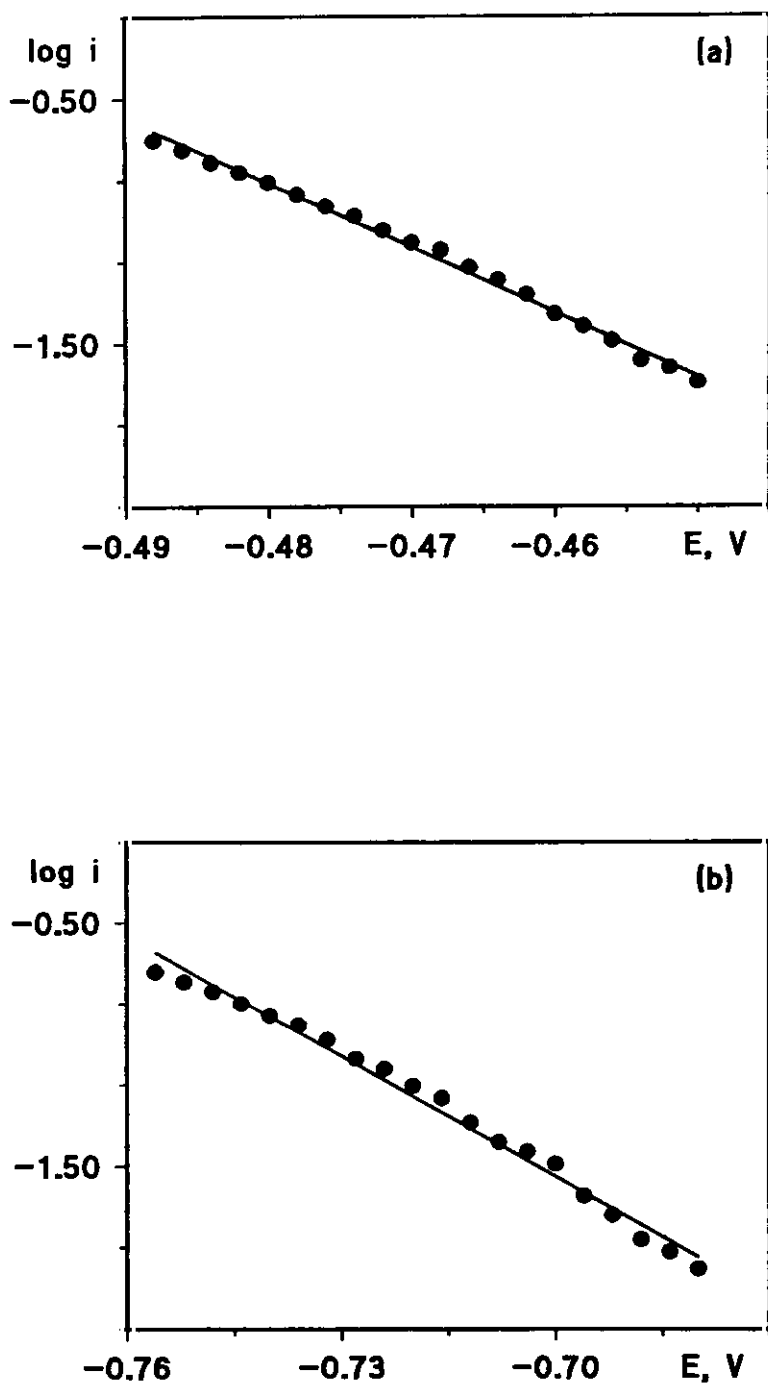


Figura 31. Dependencia del $\log i$ frente a E (pendientes de Tafel) del dinoseb 5.0×10^{-5} M en Britton-Robinson 0.1 M a pH 10.0: (a) 1ª onda y (b) 2ª onda. v 0.8 mV s^{-1} ; t_p 0.6 s.

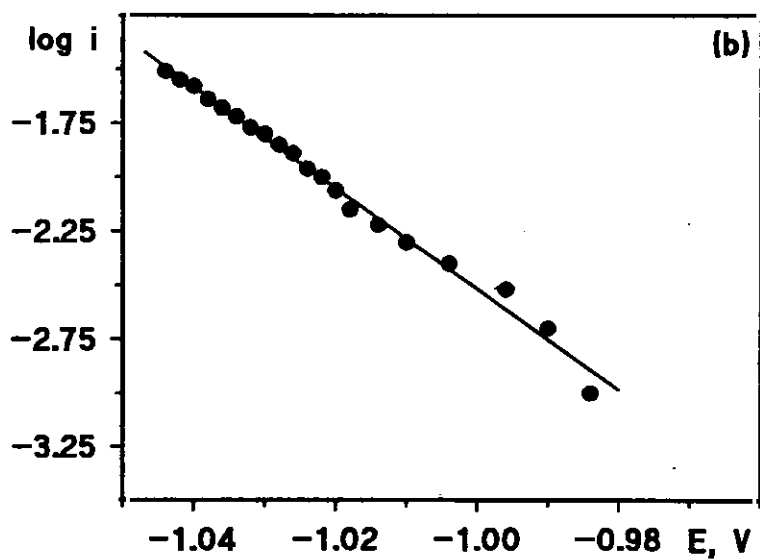
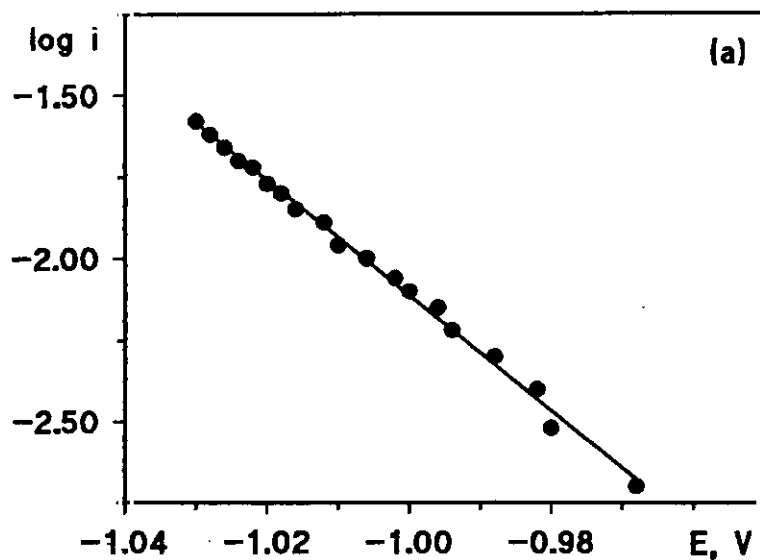


Figura 32. Dependencia del $\log i$ frente a E (pendientes de Tafel) de (a) metoprotina y (b) terbutrina. Concentración 1.0×10^{-5} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 0.8 mV s^{-1} ; t_p 0.6 s.

Como puede apreciarse, los valores de α_n calculados por los tres métodos aplicados concuerdan entre sí dentro del límite del error experimental. Por otro lado, se observa una disminución de los valores de k_f° con el pH, lo que indica una mayor dificultad en los procesos de reducción del dinoseb a medida que la acidez del medio es menor. Por otra parte, los valores de las constantes de velocidad demuestran, ahora cuantitativamente, que los procesos de reducción de los tres herbicidas son irreversibles en los medios estudiados.

III.1.6. MECANISMOS DE REDUCCION POLAROGRAFICA

En este apartado, teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos, así como los datos encontrados en la bibliografía, se propone un mecanismo de reducción para cada herbicida en los medios estudiados.

III.1.6.1. Dinoseb

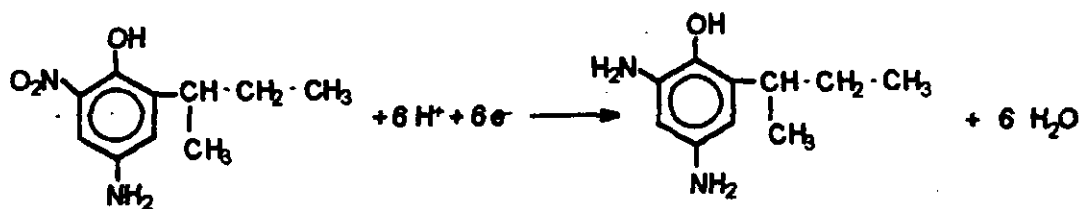
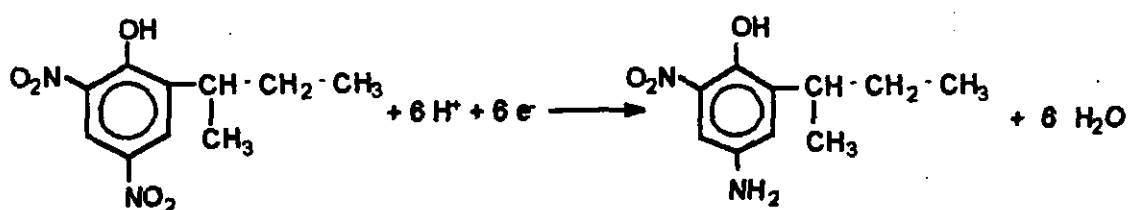
La reducción de nitrocompuestos aromáticos en medio acuoso puede representarse mediante las siguientes reacciones:



Este proceso puede dar origen a la presencia de dos ondas separadas en los polarogramas, una de cuatro electrones que da origen a la formación de la hidroxilamina aromática (reacción 1), y otra que involucra el intercambio de dos electrones, y que, en caso de producirse, lleva a la formación de la amina correspondiente como producto de la reacción 2. Sin embargo, la reducción electroquímica de algunos nitrocompuestos aromáticos, sustituidos con determina-

dos grupos en las posiciones orto y para, ocurre mediante una sola onda de seis electrones, debido a la deshidratación de la hidroxilamina aromática que lleva a la formación del intermediario imina, el cual, se reduce inmediatamente a la amina correspondiente (145).

Los polarogramas del dinoseb muestran dos ondas que corresponderán, cada una de ellas, a la reducción de uno de los grupos nitro de la molécula a los correspondientes grupos amino con un intercambio de seis electrones. Por tanto, la estequiometría de la reducción polarográfica del dinoseb vendrá representada por las siguientes ecuaciones químicas:

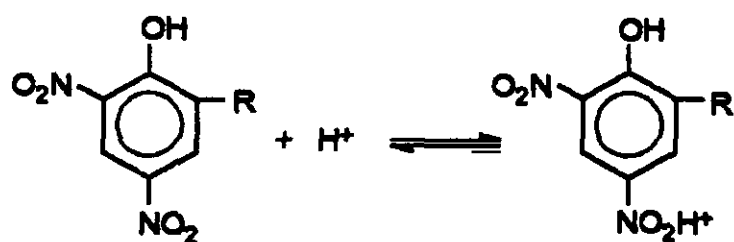


Los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del pH del medio sobre los potenciales de onda media de la reducción del dinoseb llevaron a suponer que la primera onda obtenida se debe a la reducción del grupo nitro situado en posición para con respecto al grupo fenólico (apartado III.1.1.1.1.). Esto es debido, probablemente, a que, además de los efectos inductivos y de resonancia, existe un efecto estérico entre el grupo fenólico y el grupo nitro situa-

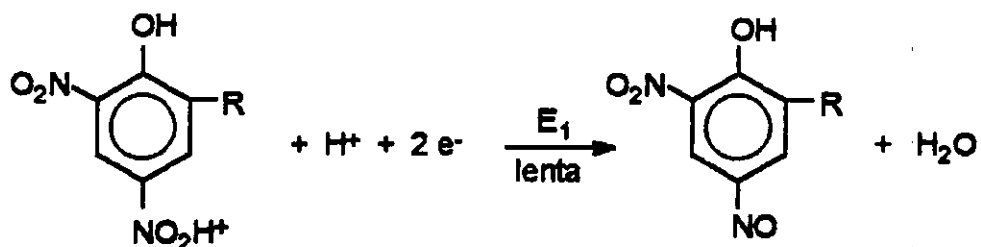
do en posición orto a causa de su proximidad. Dicho efecto dificultaría la reducción de este grupo nitro y, por lo tanto, originaría un desplazamiento en los valores de su potencial de reducción hacia valores más negativos.

Por otra parte, ya se ha demostrado la existencia de fenómenos de adsorción, de carácter débil, del dinoseb sobre la superficie del electrodo de mercurio. Por consiguiente, en el mecanismo pueden intervenir dos tipos de reacciones: por un lado la reducción del dinoseb adsorbido, y por otro, la reducción del dinoseb en disolución sobre el electrodo (el cual puede estar previamente modificado por la capa del reactivo adsorbido). Además, la dependencia del $E_{1/2}$ con el pH observada muestra que los protones están implicados en la etapa determinante de la velocidad que suele ser, para los nitrocompuestos aromáticos, la reducción irreversible del grupo nitro a nitroso, facilitada por la protonación previa del $-NO_2$ (146, 147). La elucidación completa del mecanismo implicando la adsorción del dinoseb, así como, la protonación previa de esta especie adsorbida, precisan de estudios más complejos que los llevados a cabo en esta Memoria (por ejemplo, mediante polarografía normal de impulsos o cronocoulombimetría) por lo que tan solo se propondrán las reacciones electroquímicas sucesivas del dinoseb que difunde, a partir de los datos obtenidos mediante polarografía dc y voltamperometría cíclica.

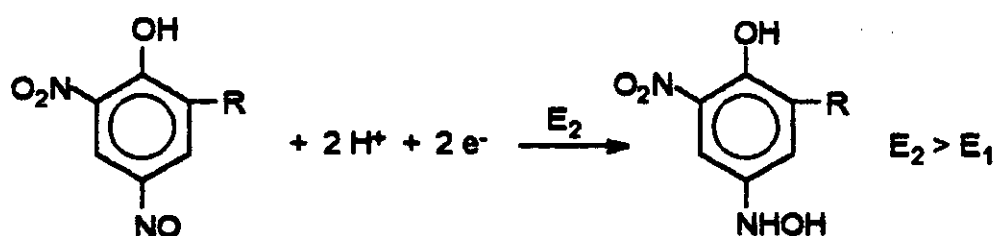
Así, en medio ácido y para la primera onda de reducción, el primer paso, probablemente, consiste en una protonación rápida del grupo nitro situado en posición para con respecto al grupo fenólico:



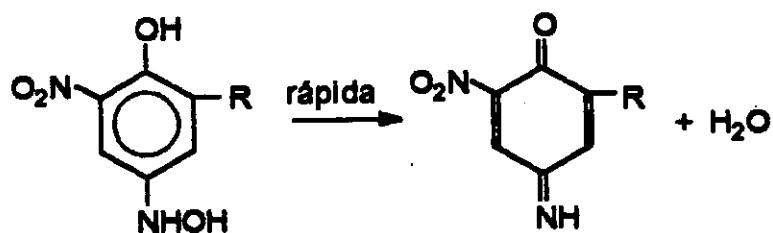
seguida de la reducción lenta al derivado nitroso:

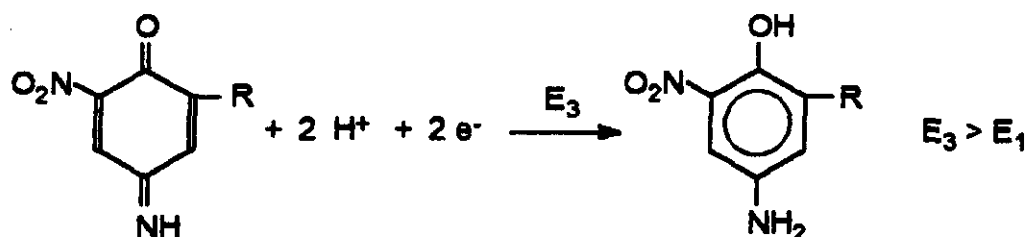


La posterior reducción del grupo nitroso hasta grupo amino tiene lugar a través de dos etapas electroquímicas cuyos potenciales son menos negativos que el de reducción del grupo nitro (146). En la primera etapa se forma un grupo hidroxilamina:



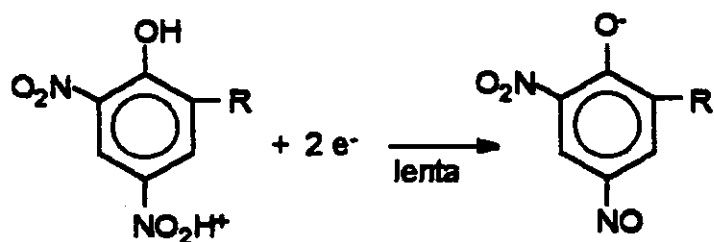
inestable, cuya rápida transformación en imina permite la reducción de este grupo hasta la amina final:





La segunda onda consistiría en una serie análoga de pasos, pero con el grupo nitro situado en posición orto con respecto al grupo fenólico.

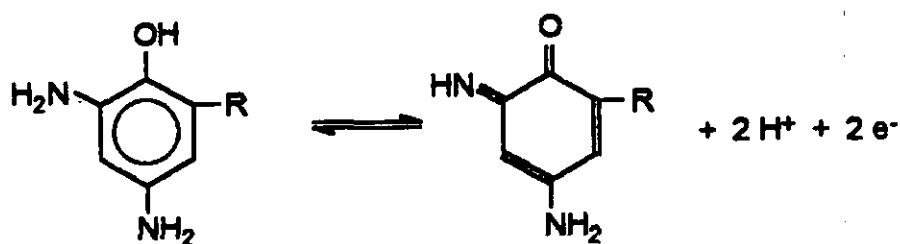
Por lo que se refiere a pH 10.0, el valor de la pendiente en el tramo de pH superior a 4.7 indica que el número de protones implicados es de uno, lo que podría explicarse mediante un equilibrio de protonación previo del grupo nitro, seguido de la reducción lenta del grupo nitro protonado (etapa determinante) a grupo nitroso, pero ahora sin participación de los protones, por estar dissociado el grupo fenólico ($\text{p}K_a = 4.7$):



El resto de las etapas transcurriría siguiendo los mismos pasos que se han comentado para pH 3.0. Consideraciones análogas pueden hacerse para la segunda onda, si bien la aparición de dos ondas muy juntas en el polarograma que se realizó para el análisis logarítmico de esta reducción (apartado III.1.3.1.1.) parece indicar que alguna de las etapas de reducción subsiguientes al paso del grupo nitro a nitroso puede desplazarse a potenciales más negativos que E_1 para

este medio básico.

Adicionalmente, los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica concuerdan con los mecanismos propuestos. Los picos C y D que aparecen en los voltamperogramas del herbicida a los dos pHs estudiados (Figura 27 a y b) se deben a un proceso de oxidación-reducción entre la pareja amina/imina:



De esta forma, el grupo amino que se obtuvo en último lugar (más fácilmente oxidable) en el primer barrido de potencial hacia valores negativos se oxida al grupo imino, dando lugar a la aparición del pico C, en el barrido inverso de potencial. Este grupo imino se reduce nuevamente, dando lugar a la amina original, cuando se realiza el segundo barrido hacia valores negativos (pico D).

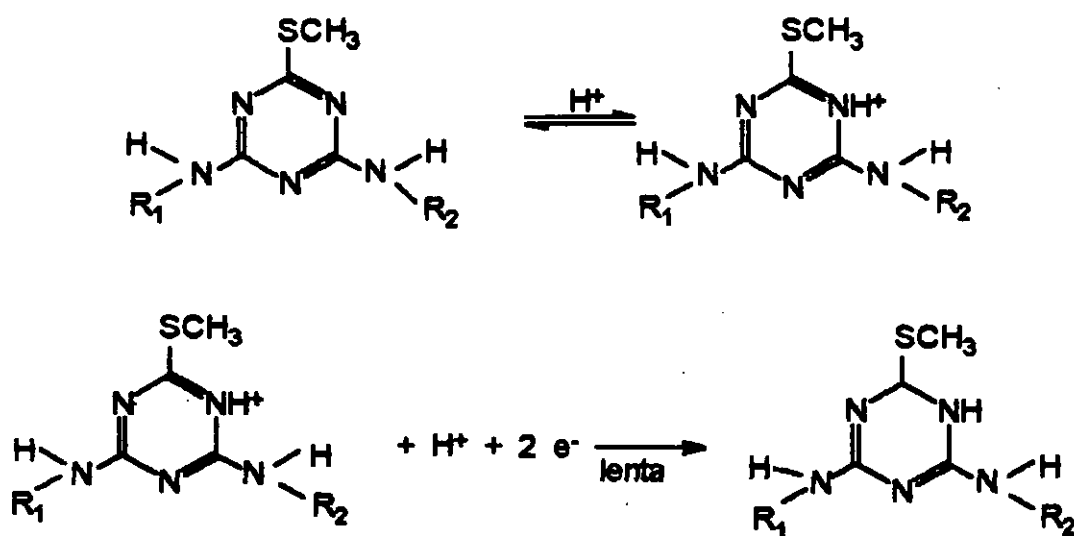
III.1.6.2. Metoprotrina y terbutrina

Los mecanismos de reducción de las dos triazinas objeto de estudio en esta Memoria involucran dos electrones y un protón.

No se ha encontrado en la bibliografía ninguna descripción del mecanismo de reducción electroquímica de las s-triazinas, por lo que se ha sugerido que dicha

reacción transcurra de un modo similar a la propuesta por Janda y Holy (148) para la piridina y los derivados pirimidínicos, donde la reacción concierne al anillo solamente. Dado que estos estudios se han hecho a pH 3.0 y que los valores de pK_a calculados para la metoprotrina y la terbutrina son de 4.1 y 4.2, respectivamente, es lógico suponer que estas reducciones se han llevado a cabo sobre la triazina protonada. Además, el desplazamiento hacia potenciales más negativos del $E_{1/2}$ a medida que aumenta el pH indica la existencia de una reacción de protonación acoplada a los procesos de reducción de los dos herbicidas.

Por consiguiente, se propone el siguiente mecanismo de reducción, tanto para la metoprotrina como para la terbutrina:



Aunque la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el azufre es muy pequeña, parece más probable la protonación en uno de los nitrógenos situados en posición orto con respecto al grupo mercapto debido a su mayor basicidad. Sin embargo, dada la gran similitud entre los dos nitrógenos en orto, es difícil asegurar cual de ellos será el que se protone, no pudiéndose descartar la posibilidad de que se forme un mezcla de ambos productos.

La subsiguiente reducción del grupo $-C=N-$ propuesta es la del átomo de nitrógeno donde se ha producido la protonación, si bien, y por razones análogas a las indicadas anteriormente, ésta puede producirse en el carbono unido al nitrógeno amínico o en el carbono unido al grupo mercapto.

III.1.7. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

En este apartado se han calculado las características analíticas de los métodos de determinación de dinoseb, metoprotrina y terbutrina, basados en su reducción polarográfica sobre el electrodo gotero de mercurio mediante la técnica diferencial de impulsos. Así, se han obtenido los intervalos de linealidad para los tres herbicidas, se ha calculado la precisión, en términos de desviación estándar relativa, y la sensibilidad, expresada en función de las pendientes de los calibrados, así como los límites de detección y determinación.

A continuación se indican los intervalos de concentración en los que se han obtenido calibrados lineales para cada herbicida en las condiciones óptimas de trabajo, así como sus ecuaciones. Los polarogramas se registraron a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , con amplitud del impulso de -50 mV y un tiempo de goteo de 0.5 s .

Intervalos lineales de concentración:

Dinoseb

pH 3.0

$6.0 \times 10^{-7} - 10.0 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$i_{p1} (\text{nA}) = (-1 \pm 1) + (4.5 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r = 0.999$$

$$i_{p2} (\text{nA}) = (-1 \pm 1) + (5.7 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r = 0.999$$

1.0×10^{-5} - 10.0×10^{-5} M

$$i_{p1} \text{ (nA)} = (-22 \pm 32) + (7.6 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

$$i_{p2} \text{ (nA)} = (-27 \pm 43) + (9.4 \pm 0.7) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.998$$

pH 10.0

4.0×10^{-7} - 10.0×10^{-6} M

$$i_{p1} \text{ (nA)} = (-0.1 \pm 2) + (9.6 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.998$$

$$i_{p2} \text{ (nA)} = (-0.1 \pm 3) + (6.6 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.996$$

1.0×10^{-5} - 10.0×10^{-5} M

$$i_{p1} \text{ (nA)} = (-10 \pm 42) + (10.4 \pm 0.7) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

$$i_{p2} \text{ (nA)} = (31 \pm 21) + (4.5 \pm 0.3) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.998$$

Metoprotina (*pH 3.0*)

2.0×10^{-7} - 10.0×10^{-7} M

$$i_p \text{ (nA)} = (0.4 \pm 0.1) + (6.4 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

1.0×10^{-6} - 10.0×10^{-6} M

$$i_p \text{ (nA)} = (7 \pm 1) + (6.4 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

1.0×10^{-5} - 6.0×10^{-5} M

$$i_p \text{ (nA)} = (9 \pm 24) + (6.1 \pm 0.6) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

Terbutrina (*pH 3.0*)

1.0×10^{-7} - 10.0×10^{-7} M

$$i_p \text{ (nA)} = (0.8 \pm 0.5) + (14 \pm 1) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

1.0×10^{-6} - 10.0×10^{-6} M

$$i_p \text{ (nA)} = (5 \pm 3) + (12 \pm 1) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

1.0×10^{-5} - 4.0×10^{-5} M

$$i_p \text{ (nA)} = (13 \pm 2) + (11 \pm 7) \times 10^6 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

Como puede apreciarse, existe, en todos los casos, una relación lineal entre la intensidad de pico y la concentración de cada uno de los herbicidas estudiados en los intervalos indicados. Las curvas de calibrado obtenidas se encuentran representadas en las Figuras 33, 34 y 35 para el dinoseb y 36, 37 y 38 para la metoprotina y la terbutrina. Cuando se intentaron obtener las curvas de calibrado del dinoseb a concentraciones mayores de 10.0×10^{-5} mol L⁻¹ se observó que la linealidad no se mantenía, curvándose la línea de calibrado (Figura 35), efecto que en el caso de la terbutrina se observaba a partir de una concentración 4.0×10^{-5} mol L⁻¹, y en el de la metoprotina cuando la concentración era mayor de 6.0×10^{-5} mol L⁻¹. Este efecto es típico de procesos en los que intervienen fenómenos de adsorción en la superficie del electrodo.

Con objeto de estudiar la precisión de los métodos polarográficos desarrollados, se ha calculado la desviación estándar, s , y la desviación estándar relativa, RSD ($(s/C_m) \times 100$). Para ello se han llevado a cabo las medidas correspondientes a diez alícuotas de cada pesticida a los siguientes niveles de concentración: dinoseb 5.0×10^{-6} mol L⁻¹, metoprotina 6.0×10^{-7} mol L⁻¹ y terbutrina 5.0×10^{-7} mol L⁻¹.

Como criterio para establecer el límite de determinación se ha aplicado el sugerido por la IUPAC (149):

$$\text{Límite de determinación} = 10 s \quad [20]$$

donde s es la desviación estándar, en concentración, obtenida para el blanco. Debido a que los polarogramas registrados para el blanco no presentan ninguna señal medible de pico de reducción, los límites de determinación se han calculado tomando como estimador del valor de s el obtenido para la concentración menor del intervalo de linealidad más bajo de cada herbicida.

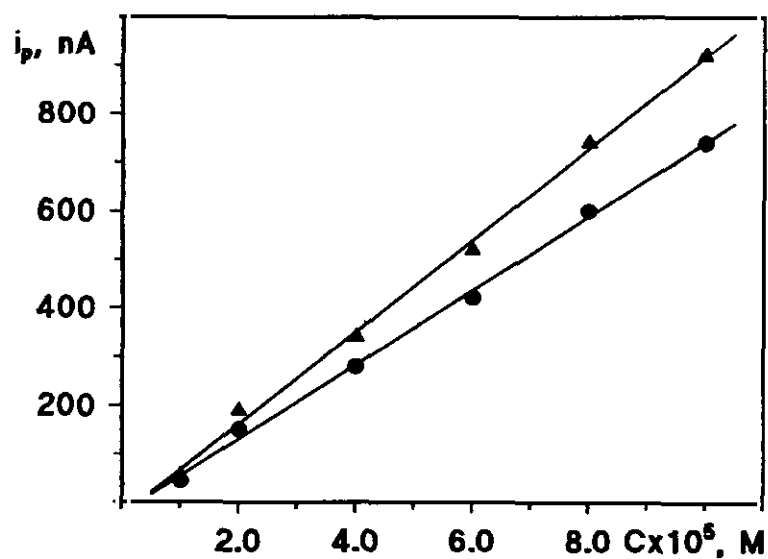
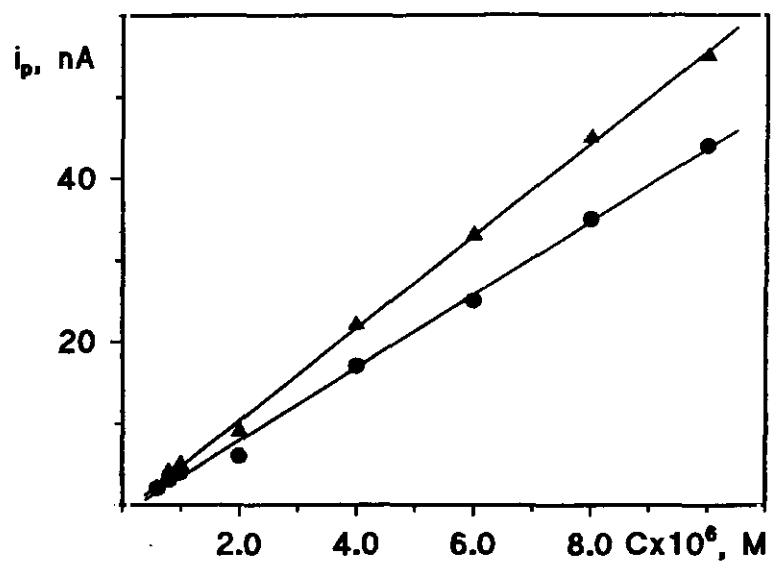


Figura 33. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por polarografía diferencial de impulsos. Britton-Robinson 0.1 M pH 3.0; (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico; v 10 mV s⁻¹; t_g 0.5 s.

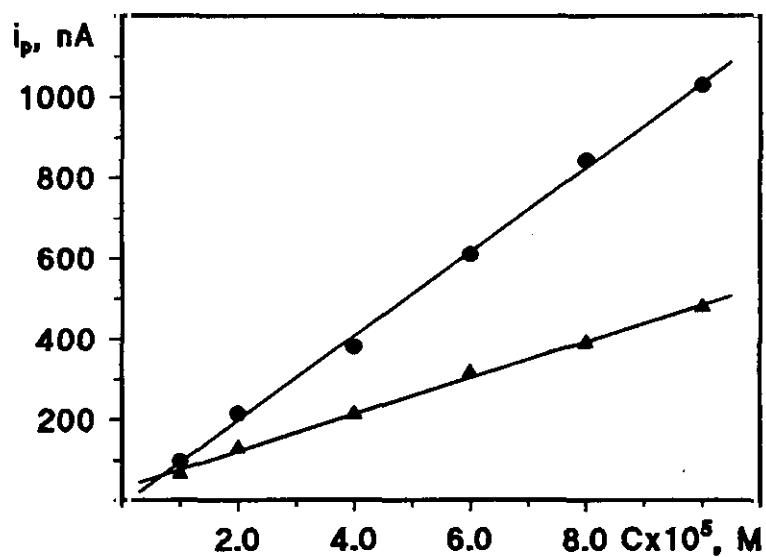
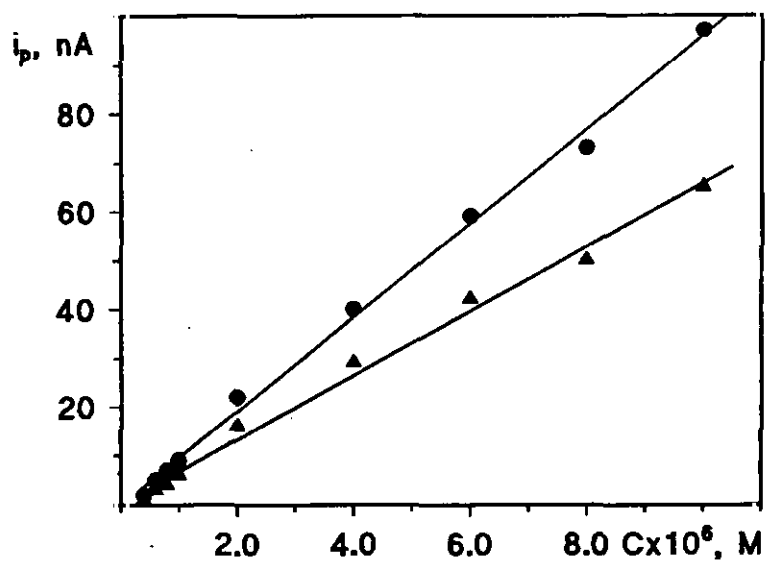


Figura 34. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por polarografía diferencial de impulsos. Britton-Robinson 0.1 M pH 10.0; (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico; v 10 mV s⁻¹; t_p 0.5 s.

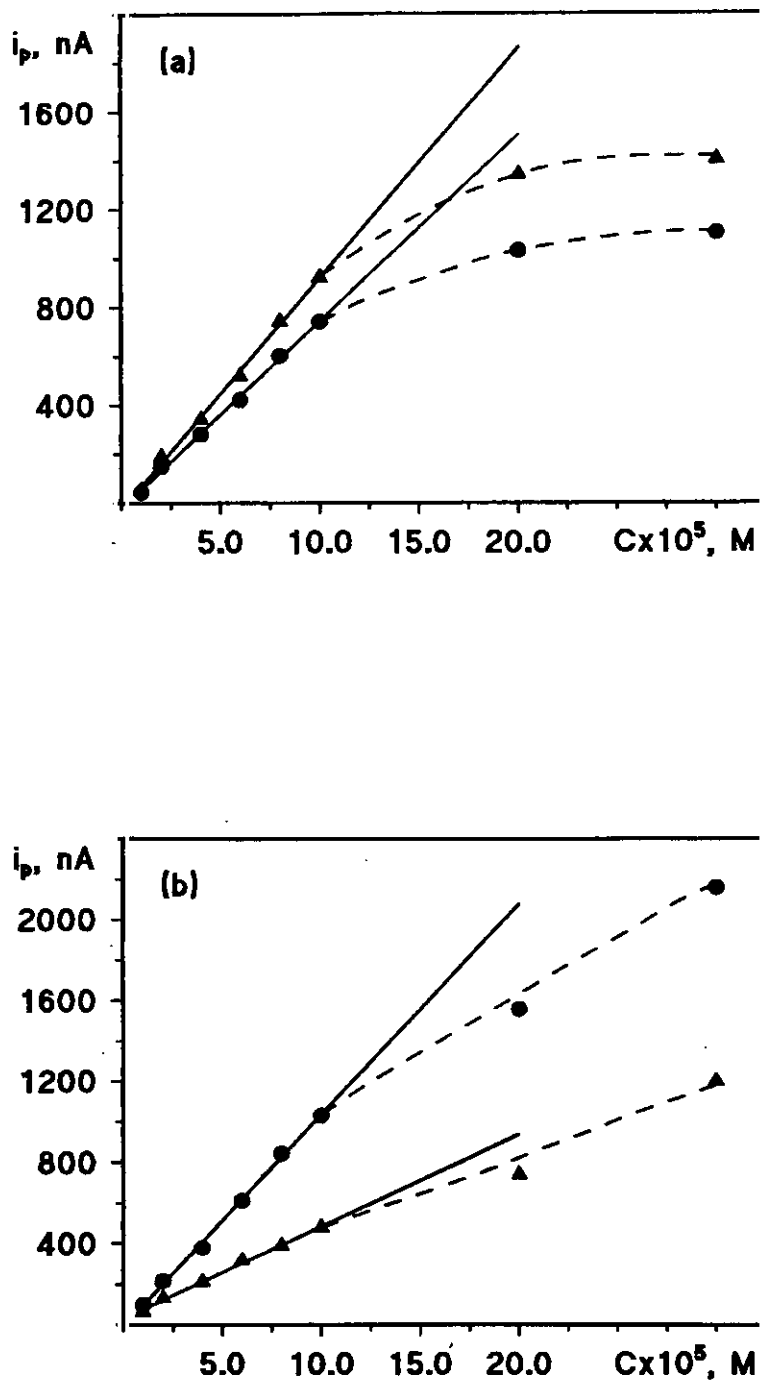


Figura 35. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por polarografía diferencial de impulsos. Britton-Robinson 0.1 M, (a) pH 3.0 y (b) pH 10.0; (●) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico; v 10 mV s⁻¹; t_g 0.5 s.

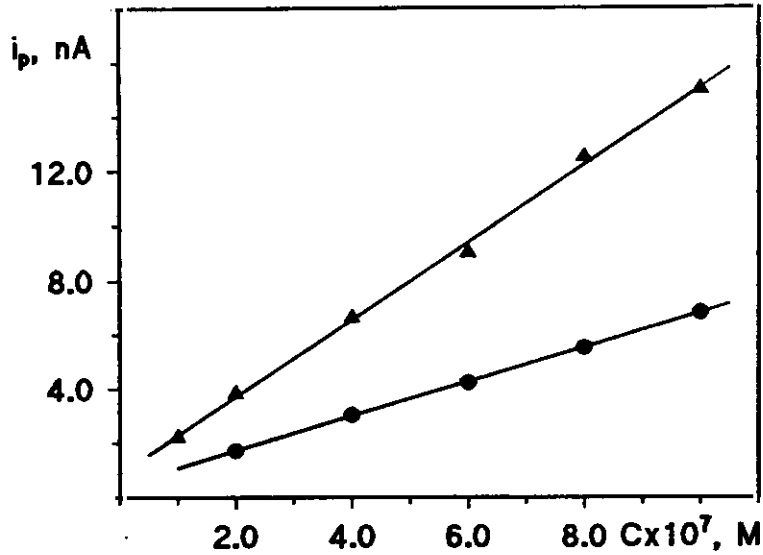


Figura 36. Curvas de calibrado para la determinación de metoprolol (•) y terbutalina (▲) por polarografía diferencial de impulsos. Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s^{-1} ; t_g 0.5 s.

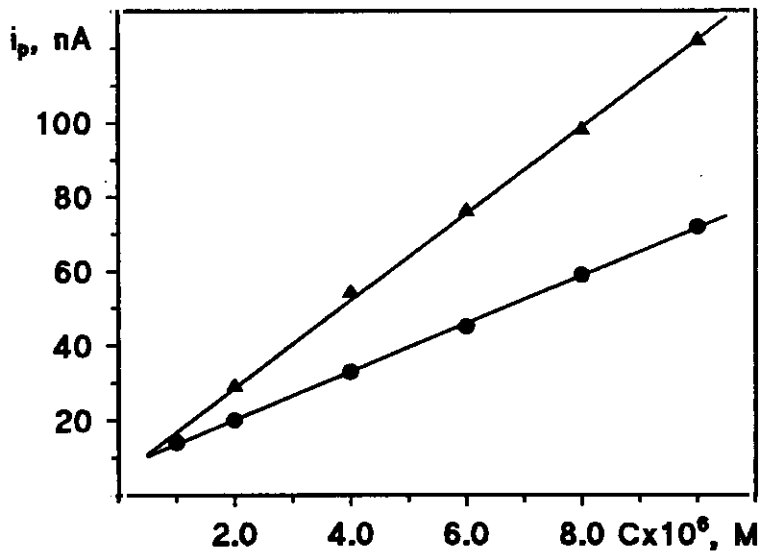


Figura 37. Curvas de calibrado para la determinación de metoprolol (•) y terbutalina (▲) por polarografía diferencial de impulsos. Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s^{-1} ; t_g 0.5 s.

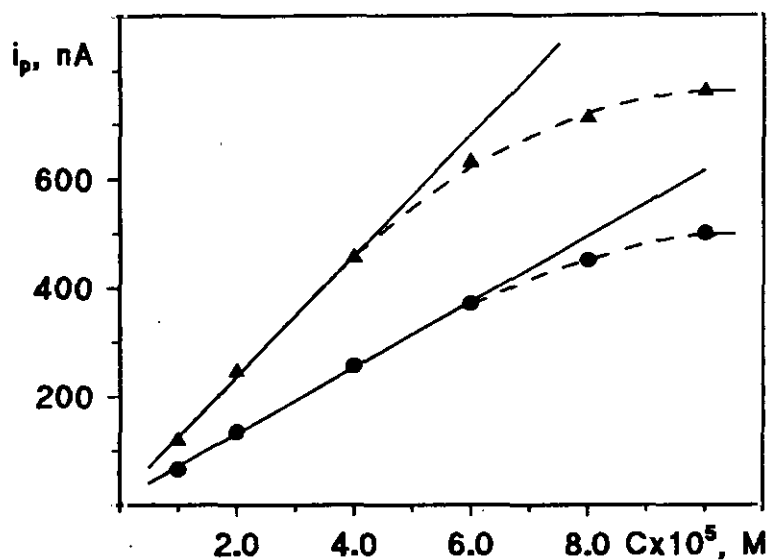


Figura 38. Curvas de calibrado para la determinación de metoprotrina (•) y terbutrina (▲) por polarografía diferencial de impulsos. Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s⁻¹; t_e 0.5 s.

Por último, el límite de detección se ha calculado a partir de la expresión (150):

$$\text{Límite de detección} = 3s_b/m \quad [21]$$

donde m es la pendiente respectiva del calibrado inferior del compuesto considerado y s_b es la desviación estándar del blanco (en intensidades).

Los valores obtenidos para todos estos parámetros están recogidos en la Tabla XXXIV. En el caso del dinoseb, se dan las características analíticas obtenidas a partir del pico más sensible, que a pH 3.0 resultó ser el segundo, mientras que a pH 10.0 fue el primer pico de reducción obtenido.

TABLA XXXIV
Características del método d.p.p. para la determinación
de los tres herbicidas

HERBICIDA	pH	RSD %	LIMITE DE DETERMINACION mol L ⁻¹	LIMITE DE DETECCION mol L ⁻¹
Dinoseb	3.0*	2.8	6.2x10 ⁻⁷	1.9x10 ⁻⁷
	10.0**	2.4	4.7x10 ⁻⁷	1.4x10 ⁻⁷
Metoprotrina	3.0	4.6	2.3x10 ⁻⁷	6.9x10 ⁻⁸
Terbutrina	3.0	4.7	9.4x10 ⁻⁸	2.8x10 ⁻⁸

*, 2º pico

** , 1º pico

Para enjuiciar el valor del correspondiente RSD obtenido se ha tomado el criterio establecido por Currie (151) que fija el valor límite en el 10 %. Como puede apreciarse, todos los valores obtenidos son menores del 5 %, lo que pone de manifiesto la considerable precisión del método empleado.

Por lo que respecta a los límites de determinación y de detección obtenidos, puede observarse que son apreciablemente menores para las dos triazinas que para el dinoseb, así como para la terbutrina en comparación con la metoprotrina.

III.1.8. ESTUDIOS DE INTERFERENCIAS

En este apartado se ha procedido a estudiar, mediante polarografía diferencial de impulsos, la influencia de la presencia de diversos pesticidas sobre los valores de i_p y E_p de cada uno de los tres herbicidas estudiados. Para ello, se han formado todas las parejas posibles entre los tres herbicidas y, además, se ha estudiado la influencia que ejerce sobre ellos la presencia de otro nitrofenol, el DNOC (4,6-dinitroortocresol), y de dos s-triazinas pertenecientes a la familia de las clorotriazinas, la simazina y la propazina.

El estudio de interferencias sobre el dinoseb se ha realizado fijando su concentración en 5.0×10^{-6} mol L⁻¹ y variando la concentración del pesticida considerado como interferente en el intervalo 1.0×10^{-7} - 1.0×10^{-5} mol L⁻¹. En el caso de la metoprotina y la terbutrina, su concentración se fijó en 6.0×10^{-7} mol L⁻¹, aproximadamente en la zona central del intervalo de linealidad más bajo de los estudiados, y se varió la concentración del pesticida considerado como interferente en el intervalo 6.0×10^{-8} - 1.0×10^{-6} mol L⁻¹. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: velocidad de barrido de potencial 10 mV s⁻¹, tiempo de goteo 0.5 s y amplitud del impulso -50 mV; se ha trabajado a los dos valores de pH elegidos con anterioridad (3.0 y 10.0 para el dinoseb y 3.0 para las triazinas).

El DNOC presenta dos picos de reducción a los mismos potenciales (-0.09 V y -0.29 V a pH 3.0 y -0.50 V y -0.82 V a pH 10.0) que el dinoseb, lo que es lógico si se tiene en cuenta que dichos picos corresponden a la reducción de los dos grupos nitro en ambas moléculas. En cuanto a las dos clorotriazinas ensayadas, ninguna de ellas presenta pico de reducción cuando se trabaja a pH 10.0, mientras que a pH 3.0 se observa un pico a -1.00 V para la propazina y a -0.99 V para la simazina.

La separación entre los potenciales de pico del dinoseb a pH 3.0 y los de la propazina y la simazina es suficientemente grande como para que, cuando se registran polarogramas de dinoseb en presencia de estas triazinas, no se produzca interferencia; es decir, no se ha observado variación ni en la intensidad ni en los potenciales de pico del dinoseb con la concentración de triazina añadida en todo el intervalo ensayado. Como era de esperar, se extraen conclusiones similares cuando se estudia el efecto de la presencia de metoprotrina y de terbutrina sobre la respuesta del dinoseb.

Por otra parte, la presencia de DNOC da lugar, como era previsible, a un aumento en la intensidad de los dos picos del dinoseb a partir de relaciones molares dinoseb:interferente de 1:0.1 a pH 3.0 (midiendo el segundo pico debido a su mayor sensibilidad) y de 1:0.02 a pH 10.0 (utilizando el primer pico por la misma razón), como se muestra en la Tabla XXXV.

Por lo que se refiere al efecto de los demás compuestos ensayados sobre la respuesta de reducción de la metoprotrina y de la terbutrina, no se ha apreciado ningún cambio significativo en el valor del potencial de pico de ambas cuando se encuentran en presencia de alguno de los demás herbicidas. Además, y por la misma razón expuesta anteriormente, los nitrofenoles no muestran interferencia sobre la intensidad de la señal de ambas triazinas. Sin embargo, y como es lógico dados los valores de los potenciales de pico, todas las triazinas ensayadas provocan un aumento de la intensidad de pico de la triazina considerada como interferente. La anchura de los picos estudiados también aumenta con dicha concentración de interferente, observándose en algunos casos pequeños "hombros" solapados al pico principal.

Los valores de la intensidad de pico para la metoprotrina y para la terbutrina en presencia de distintas concentraciones de las demás triazinas se hallan recogidos en las Tablas XXXVI y XXXVII. Así, para la metoprotrina pro-

TABLA XXXV

Estudio de interferencias sobre dinoseb
en polarografía diferencial de impulsos

Dinoseb 5.0×10^{-6} M; Britton-Robinson 0.1 M; v 10 mV s⁻¹; t_g 0.5 s.

Interferente	pH	$C_{\text{Interferente}}$, M	i_p^* , nA	ϵ^{**} , %
DNOC	3.0	-	28	---
		1.0×10^{-7}	28	---
		6.0×10^{-7}	29	3.6
		8.0×10^{-7}	31	10.7
		1.0×10^{-6}	32	14.3
		2.0×10^{-6}	37	32.1
		10.0	10.0	-
1.0×10^{-7}	48			2.1
4.0×10^{-7}	50			6.4
6.0×10^{-7}	52			10.6
1.0×10^{-6}	54			14.9
2.0×10^{-6}	60			27.7

*, intensidad del segundo pico a pH 3.0 y del primer pico a pH 10.0.

** , error relativo referido a la intensidad

TABLA XXXVI

Estudio de interferencias sobre metoprotina
en polarografía diferencial de impulsos

Metoprotina 6.0×10^{-7} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s⁻¹; t_p 0.5 s.

Interferente	$C_{\text{interferente}}$, M	i_p , nA	ϵ^* , %
Simazina	-	3.0	---
	6.0×10^{-8}	3.0	---
	8.0×10^{-8}	3.0	---
	1.0×10^{-7}	3.1	3.3
	1.2×10^{-7}	3.2	6.7
	1.4×10^{-7}	3.3	10.0
Propazina	-	4.0	---
	4.5×10^{-7}	4.0	---
	5.5×10^{-7}	4.1	2.5
	6.5×10^{-7}	4.2	7.5
	7.5×10^{-7}	4.2	7.5
	8.5×10^{-7}	4.4	10.0
Terbutrina	-	4.0	---
	6.0×10^{-8}	4.2	5.0
	8.0×10^{-8}	4.2	5.0
	1.0×10^{-7}	4.5	13.3

*, error relativo referido a la intensidad

TABLA XXXVII

Estudio de interferencias sobre terbutrina
en polarografía diferencial de impulsos

Terbutrina 6.0×10^{-7} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 3.0; v 10 mV s⁻¹; t_r 0.5 s.

Interferente	$C_{\text{Interferente}}$, M	i_p , nA	ϵ^* , %
Simazina	-	5.5	---
	1.0×10^{-7}	5.5	---
	1.2×10^{-7}	6.0	8.3
	1.4×10^{-7}	6.0	8.3
	1.6×10^{-7}	6.0	8.3
	1.8×10^{-7}	6.0	8.3
	2.0×10^{-7}	6.3	13.3
Propazina	-	5.5	---
	4.0×10^{-7}	5.5	---
	6.0×10^{-7}	5.5	---
	8.0×10^{-7}	6.0	8.3
	9.0×10^{-7}	6.3	13.3
Metoprotrina	-	6.5	---
	1.4×10^{-7}	6.5	---
	1.6×10^{-7}	6.8	3.3
	1.8×10^{-7}	7.0	8.3
	2.0×10^{-7}	7.5	15.0

*, error relativo referido a la intensidad

duce un error relativo en la intensidad inferior al 10 %, aproximadamente, cuando se encuentra en presencia de simazina, hasta un nivel de concentración de ésta de 1.4×10^{-7} mol L⁻¹, de propazina hasta 8.5×10^{-7} mol L⁻¹ y de terbutrina hasta un nivel de 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, lo que supone una relación molar metoprotrina:interferente de 1:0.2, 1:1.4 y 1:0.2, para la simazina, propazina y terbutrina, respectivamente.

Por lo que respecta a la terbutrina, el error relativo en la intensidad de pico es inferior al 10 %, aproximadamente, en presencia de simazina hasta un nivel 2.0×10^{-7} mol L⁻¹, de propazina hasta 9.0×10^{-7} mol L⁻¹ y de metoprotrina hasta 2.0×10^{-7} mol L⁻¹, lo que supone relaciones molares terbutrina:interferente de 1:0.3, 1:1.5 y 1:0.3, para simazina, propazina y metoprotrina, respectivamente.

III.2. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION SOBRE EL ELECTRODO DE GOTA COLGANTE DE MERCURIO

Una vez efectuado el estudio polarográfico de los tres herbicidas, se pretende, en este capítulo poner a punto métodos para su determinación a bajos niveles de concentración, basados en su preconcentración por adsorción sobre la superficie del electrodo de gota colgante de mercurio. Para ello, y como es lógico, en una primera etapa se aplicaron técnicas electroquímicas que permiten verificar si dichos procesos de adsorción se producen y si lo hacen de forma adecuada para ser aprovechables desde un punto de vista analítico. Con este objetivo se han utilizado dos tipos de experimentos: la obtención de curvas electrocapilares sobre el electrodo gotero de mercurio y el registro de voltamperogramas cíclicos sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, tanto sin aplicar ningún período de acumulación como aplicándolo.

III.2.1. CURVAS ELECTROCAPILARES

Con el fin de comprobar si el dinoseb, la metoprotrina y la terbutrina presentan propiedades de adsorción sobre el electrodo de gota de mercurio, como ocurre con otros nitrofenoles y otras triazinas sustituidas que contienen átomos de azufre (61), se obtuvo la curva electrocapilar de cada uno de estos herbicidas, así como la del electrolito fondo utilizado en cada caso.

Se llama curva electrocapilar a la curva que muestra la variación de la tensión superficial con el potencial del electrodo, tensión fácilmente medible con el electrómetro de Lippmann y que depende de los fenómenos de adsorción sobre el electrodo de mercurio (140). En vez de determinar tensiones superficiales, se pueden determinar valores relativos midiendo el tiempo de caída de la gota de mercurio, que es aproximadamente proporcional a la tensión superficial.

Para una disolución de un electrolito, ninguno de cuyos iones presente adsorción específica, la curva es una parábola, mientras que cuando se añade a esta disolución una sustancia susceptible de adsorberse sobre la superficie del electrodo indicador se observa un descenso en la curva entre los potenciales a los cuales dicha sustancia se adsorbe.

Este estudio se realizó a diferentes valores de pH, recogiéndose en la Tabla XXXVIII los datos obtenidos en aquel medio que resultó más favorable para la adsorción, Britton-Robinson 0.1 M a pH 5.0 para el dinoseb y HClO₄ 0.1 M para las dos triazinas objeto de estudio en esta Memoria, así como los de los fondos respectivos. Las curvas electrocapilares correspondientes se representan en las Figuras 39, 40 y 41.

Como puede observarse, la curva electrocapilar del dinoseb se encuentra por debajo de la del electrolito fondo, y por tanto con menores tiempos de goteo para igual potencial. Esto indica la existencia de adsorción del dinoseb sobre el electrodo de gota de mercurio, que cae antes por su mayor peso en presencia del pesticida. La adsorción ocurre principalmente a potenciales mayores de -0.1 V, donde existe una mayor diferencia entre las curvas electrocapilares del fondo y del herbicida. A la vista de estos resultados, se eligió un potencial de 0.0 V para llevar a cabo, en estudios posteriores, la preconcentración del dinoseb sobre el electrodo de gota colgante de mercurio.

En cuanto a la metoprotrina y la terbutrina, sus curvas electrocapilares presentan un hábito muy similar, encontrándose siempre por debajo de la del electrolito fondo, lo que indica la existencia de un proceso de adsorción de ambos herbicidas, quizá algo mayor en el caso de la terbutrina, donde se observa una separación más acusada entre su curva electrocapilar y la del fondo, sobre el electrodo gotero de mercurio. En ambos casos, la adsorción ocurre principalmente en el intervalo de potencial comprendido entre -0.40 y -0.90 V, aproximadamente,

TABLA XXXVIII

Influencia del potencial aplicado al electrodo de trabajo sobre el tiempo de goteo. Concentración herbicidas, 5.0×10^{-5} M; fondo dinoseb: Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; fondo triazinas: HClO₄ 0.1 M, pH 1.0.

E, V	t_{gota} , s		
	B-R pH 5.0	Dinoseb	
0.2	2.91	2.86	
0.1	3.09	2.93	
0.0	3.14	2.99	
-0.1	3.21	3.06	
-0.2	3.26	3.24	
-0.3	3.25	3.24	
-0.4	3.26	3.23	
-0.5	3.21	3.18	
-0.6	3.17	3.14	
-0.7	3.12	3.10	
-0.8	3.08	3.05	
-0.9	2.99	2.98	
-1.0	2.93	2.89	
	HClO ₄ 0.1 M	Metoprotrina	Terbutrina
0.0	2.95	2.83	2.92
-0.1	3.10	3.07	2.99
-0.2	3.19	3.11	3.03
-0.3	3.20	3.14	3.04
-0.4	3.23	3.16	3.04
-0.5	3.25	3.12	3.01
-0.6	3.25	3.08	2.99
-0.7	3.22	3.07	2.92
-0.8	3.12	3.06	2.91
-0.9	3.09	3.04	2.89
-1.0	2.99	2.96	2.84
-1.1	2.90	2.81	2.74
-1.2	2.75	2.70	2.67

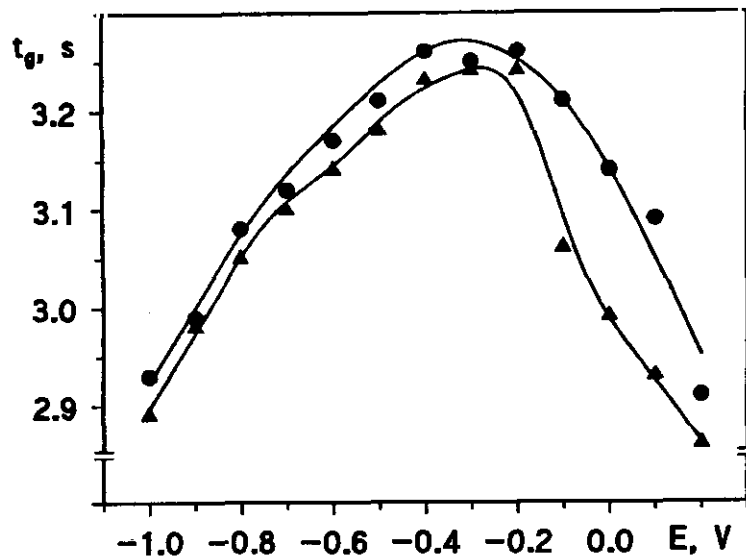


Figura 39. Curvas electrocapilares del dinoseb (\blacktriangle) 5×10^{-5} M en Britton-Robinson 0.1 M (pH 5.0) y del fondo (\bullet).

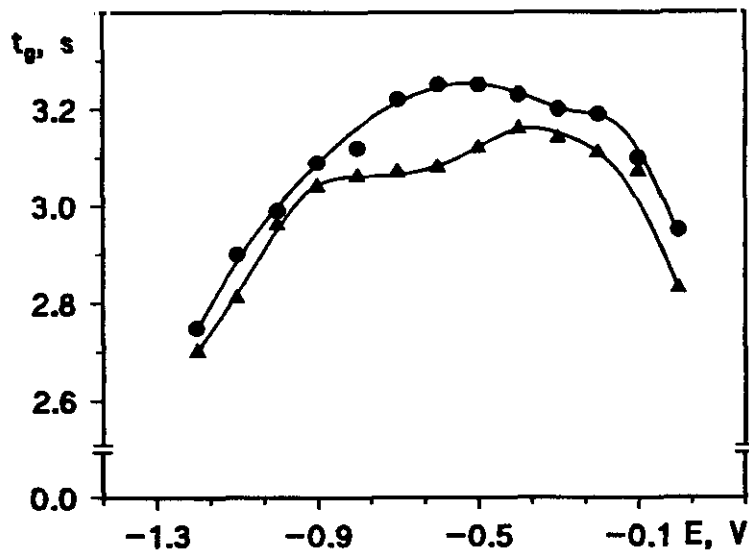


Figura 40. Curvas electrocapilares de la metoprolol (\blacktriangle) 5×10^{-5} M en HClO_4 0.1 M y del fondo (\bullet).

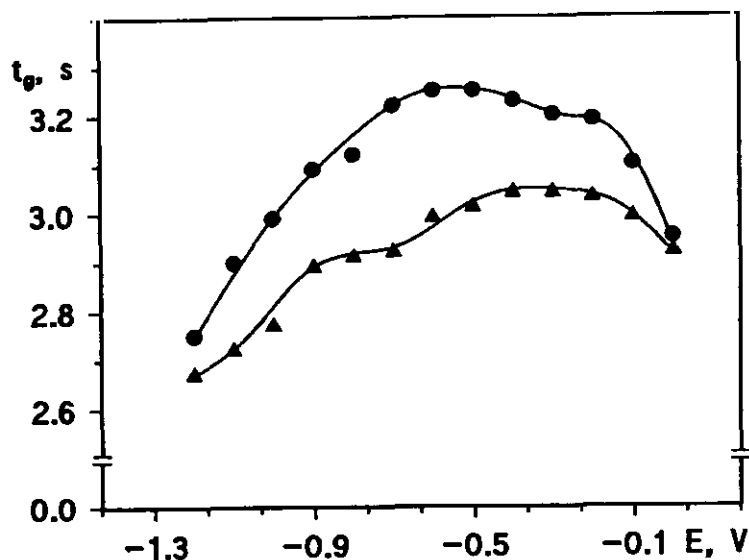


Figura 41. Curvas electrocapilares de la terbutrina (\blacktriangle) 5×10^{-5} M en HClO_4 0.1 M y del fondo (\bullet).

siendo máxima la diferencia entre las curvas electrocapilares del fondo y de las disoluciones de las triazinas a -0.7 V. Por otra parte, el tiempo de vida de la gota se mantiene prácticamente constante entre -0.7 y -0.9 V, en los dos casos, lo que probablemente indica una menor dependencia de la adsorción con el potencial en ese intervalo. Como consecuencia de estos resultados, se eligió un potencial de acumulación de -0.7 V para ambas triazinas para llevar a cabo estudios posteriores.

III.2.2. VOLTAMPEROMETRIAS CICLICA

Con objeto de confirmar la existencia de adsorción de los tres pesticidas sobre el electrodo de gota de mercurio, se realizaron experiencias por voltamperometría cíclica con y sin acumulación de los tres herbicidas, en el medio de pH

seleccionado con las curvas electrocapilares. Además se comprobó la influencia de la velocidad de barrido sobre la señal voltamperométrica obtenida.

En el caso del dinoseb, cuando se llevó a cabo un barrido de potencial entre 0.00 V y -0.60 V, en medio Britton-Robinson 0.1 M a pH 5.0 sin ningún período de acumulación, se observaron dos picos de reducción bien definidos, a -0.21 y -0.36 V, cuya altura disminuía en barridos sucesivos sin que sus potenciales variaran significativamente (Figura 42a). Sin embargo, cuando se aplicó un tiempo de acumulación de 15 segundos de acumulación a un potencial de 0.00 V, los dos picos catódicos eran significativamente mayores que los obtenidos sin acumulación (Figura 42b), como resultado de la adsorción del compuesto inicial (dinoseb) y de su producto de reducción intermediario, los cuales al depositarse en la superficie del electrodo dan lugar a un aumento importante de su concentración superficial y por lo tanto de las subsiguientes intensidades de reducción. La altura del primer pico aumentó en un factor de 10, mientras que la del segundo pico sólo lo hizo en un factor de 7.5, sugiriendo que, probablemente, el dinoseb se adsorbe más fuertemente que su primer producto de reducción. Los potenciales de pico no cambiaron significativamente, lo que indica que la adsorción del herbicida sobre el electrodo no es fuerte (125). Un segundo barrido de potencial mostró una disminución de 20 y de 10 veces para las alturas del primer y del segundo pico, respectivamente, sugiriendo la rápida desorción de la superficie del electrodo de ambos compuestos adsorbidos.

En cuanto a la metoprotrina (Figura 43) y a la terbutrina (Figura 44), sus voltamperogramas cíclicos se obtuvieron en medio HClO₄ 0.1 M barriendo el potencial entre -0.70 y -1.10 V. Sin aplicar ningún período de acumulación, se observó, en cada caso, un pico de reducción bien definido, a -0.87 V y -0.92 V para la metoprotrina y la terbutrina, respectivamente. La altura de estos picos disminuía en barridos sucesivos sin que sus potenciales variaran significativamente (Figuras 43a y 44a). Cuando se aplicó un período de acumulación a -0.70 V, las

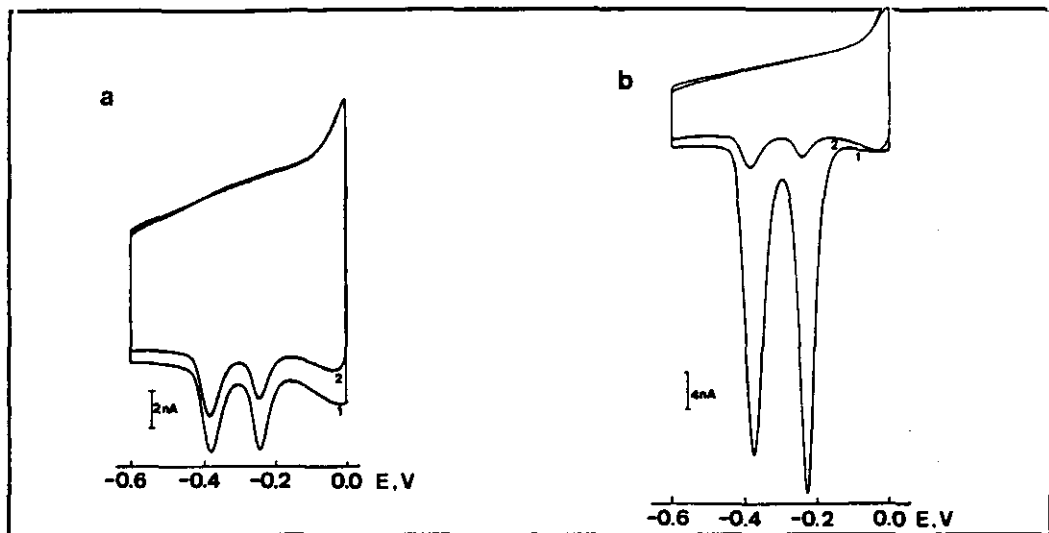


Figura 42. Voltamperogramas cíclicos del dinoseb 5.0×10^{-7} M en medio Britton-Robinson 0.1 M (pH 5.0). Tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} ; (1) 1^{er} barrido y (2) 2^o barrido; (a) sin período de acumulación y (b) con período de acumulación: t_{ac} 15 s, E_{ac} 0.00 V, $t_{reposito}$ 15 s, velocidad de agitación 3000 r.p.m..

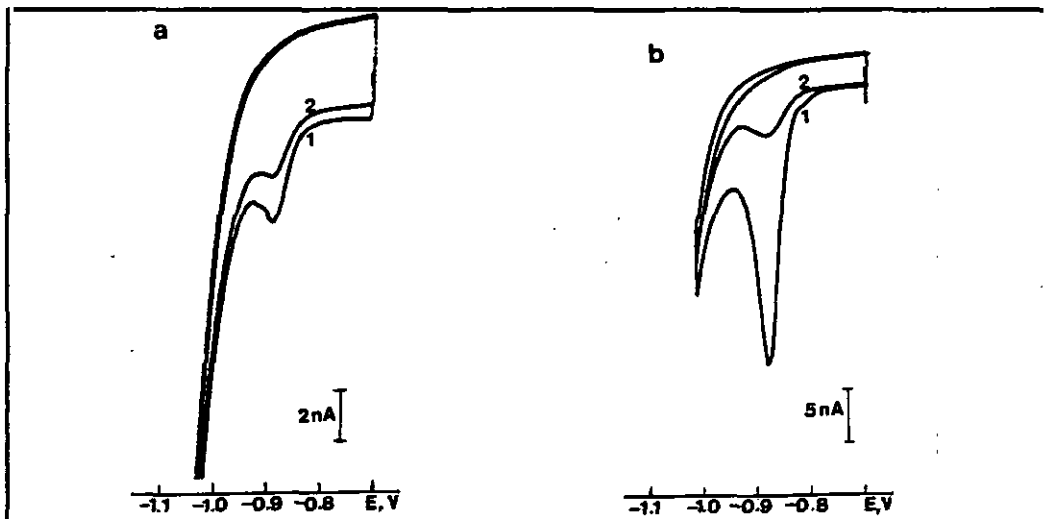


Figura 43. Voltamperogramas cíclicos de la metoprolol 1.0×10^{-6} M en medio HClO_4 0.1 M. Tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} ; (1) 1^{er} barrido y (2) 2^o barrido; (a) sin período de acumulación y (b) con período de acumulación: t_{ac} 30 s, E_{ac} -0.70 V, $t_{reposito}$ 15 s, velocidad de agitación 3000 r.p.m..

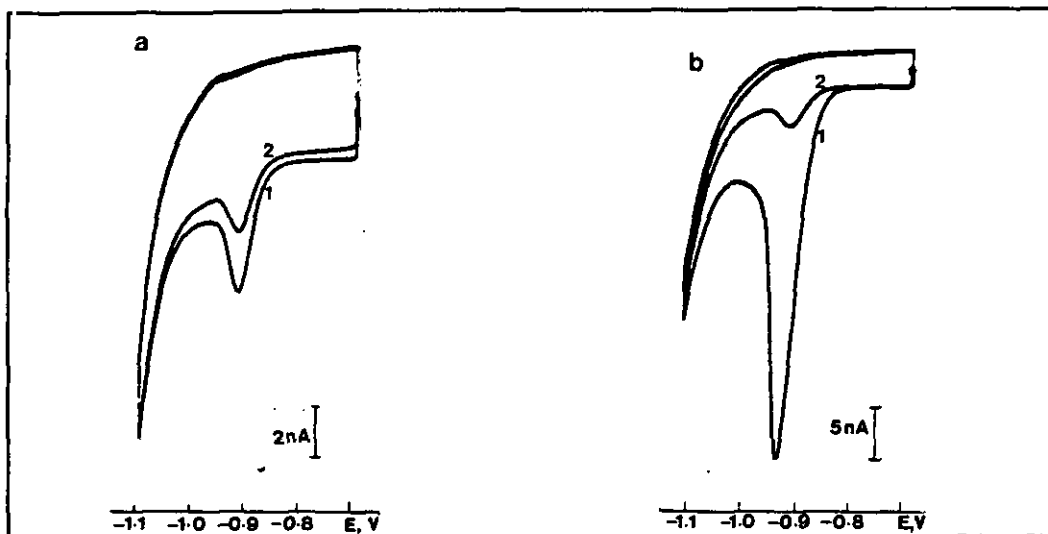


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos de la terbutrina 1.0×10^{-6} M en medio HClO₄ 0.1 M. Tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 50 mV s^{-1} ; (1) 1^{er} barrido y (2) 2^o barrido; (a) sin período de acumulación y (b) con período de acumulación: t_{ac} 60 s, E_{ac} -0.70 V, t_{reposo} 15 s, velocidad de agitación 3000 r.p.m..

alturas de los picos de reducción de ambas s-triazinas eran significativamente mayores que los obtenidos sin período de acumulación (Figuras 43b y 44b), lo que confirma la adsorción de ambos herbicidas sobre el electrodo de gota de mercurio, puesta de manifiesto con las curvas electrocapilares. Se observó un aumento por un factor de 10 para la metoprotina con un tiempo de deposición de 30 segundos y un aumento en un factor de 8 para la terbutrina con un tiempo de acumulación de 60 segundos. En ambos casos, los potenciales de pico no variaron significativamente, indicando que estos herbicidas tampoco experimentan una fuerte adsorción sobre el electrodo de mercurio, pues de ocurrir ésta se observarían desplazamientos o desdoblamientos de los picos. En el segundo barrido de potencial se observó una fuerte disminución de las intensidades de pico de lo que se deduce que los compuestos se desorbían rápidamente de la superficie del electrodo.

Se ha estudiado a continuación la influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre la intensidad de los picos de reducción de los tres herbicidas objeto de estudio en esta Memoria. Los resultados obtenidos se han recogido en las Tablas XXXIX y XL, mientras que en las Figuras 45 y 46 se ha representado el $\log i_p$ frente el $\log v$. Las ecuaciones obtenidas para estas representaciones se indican a continuación:

- Sin acumulación:

$$\text{Dinoseb:} \quad \log i_{p1} = -0.36 + 0.53 \log v \quad r = 0.994$$

$$\log i_{p2} = 0.06 + 0.45 \log v \quad r = 0.999$$

$$\text{Metoprotrina:} \quad \log i_p = -0.54 + 0.67 \log v \quad r = 0.997$$

$$\text{Terbutrina:} \quad \log i_p = 0.02 + 0.58 \log v \quad r = 0.993$$

- Con acumulación:

$$\text{Dinoseb: (15 s)} \quad \log i_{p1} = 0.08 + 0.86 \log v \quad r = 0.999$$

$$\log i_{p2} = -0.39 + 1.05 \log v \quad r = 0.997$$

$$\text{Metoprotrina: (60 s)} \quad \log i_p = -0.84 + 1.07 \log v \quad r = 0.998$$

$$\text{Terbutrina: (60 s)} \quad \log i_p = 0.12 + 0.96 \log v \quad r = 0.999$$

Como puede observarse, cuando no se produce acumulación de los herbicidas sobre el electrodo de mercurio se obtienen valores de las pendientes, para dichas representaciones logarítmicas, próximos a los esperados teóricamente (0.5) para sistemas controlados por difusión (125). No obstante, al pendiente para

TABLA XXXIX

Influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre los voltamperogramas cíclicos. Dinoseb 1.0×10^{-6} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; t_{ac} 15 s, t_{rep} 15 s, E_{ac} 0.00 V, velocidad de agitación 3000 r.p.m.; tamaño de gota 0.52 mm².

v mV s ⁻¹	log v	SIN ACUMULACION				CON ACUMULACION			
		i _{p1} nA	log i _{p1}	i _{p2} nA	log i _{p2}	i _{p1} nA	log i _{p1}	i _{p2} nA	log i _{p2}
10	1.00	1.6	0.20	3.5	0.54	8.0	0.90	5.8	0.76
20	1.30	2.4	0.38	4.6	0.66	17.0	1.23	10.0	1.00
30	1.48	2.8	0.45	5.6	0.74	23.0	1.36	13.0	1.11
40	1.60	3.2	0.50	6.0	0.78	29.0	1.46	18.0	1.25
50	1.70	3.5	0.54	7.0	0.84	36.0	1.56	24.0	1.38
60	1.78	3.6	0.56	7.2	0.86	42.0	1.62	27.5	1.44
70	1.84	4.0	0.60	7.6	0.88	46.0	1.66	30.0	1.48
80	1.90	4.2	0.62	8.4	0.92	52.0	1.72	36.0	1.56
90	1.95	4.8	0.68	9.0	0.95	56.0	1.75	44.0	1.64
100	2.00	5.0	0.70	9.0	0.95	66.0	1.82	66.0	1.82
200	2.30	6.0	0.78	13.0	1.11	110	2.04	120	2.08
300	2.48	8.0	0.90	16.0	1.20	160	2.20	170	2.23
400	2.60	10.0	1.00	18.0	1.25	200	2.30	240	2.38
500	2.70	12.0	1.08	20.0	1.30	250	2.40	290	2.46
600	2.78	13.0	1.11	22.0	1.34	300	2.48	350	2.54
700	2.84	15.0	1.18	23.0	1.36	330	2.52	380	2.58
800	2.90	16.0	1.20	24.0	1.38	380	2.58	480	2.68
900	2.95	18.0	1.26	25.0	1.40	420	2.62	530	2.72
1000	3.00	20.0	1.30	26.0	1.41	480	2.68	580	2.76

TABLA XL

Influencia de la velocidad de barrido de potencial sobre los voltamperogramas cíclicos. Metoprotina y terbutrina 1.0×10^{-6} M; HClO_4 0.1 M; t_{ac} 60 s, t_{rep} 15 s, E_{ac} -0.70 V, velocidad de agitación 3000 r.p.m.; tamaño de gota 0.52 mm^2 .

v mVs^{-1}	log v	SIN ACUMULACION				CON ACUMULACION			
		Metoprotina		Terbutrina		Metoprotina		Terbutrina	
		i_p nA	log i_p	i_p nA	log i_p	i_p nA	log i_p	i_p nA	log i_p
10	1.00	1.6	0.20	5.0	0.70	2.0	0.30	15.0	1.18
20	1.30	2.0	0.30	6.6	0.82	3.8	0.57	23.0	1.36
30	1.48	2.8	0.45	8.0	0.90	6.0	0.78	37.0	1.57
40	1.60	3.2	0.50	8.8	0.94	7.0	0.84	46.0	1.66
50	1.70	4.0	0.60	10.0	1.00	8.0	0.90	56.0	1.75
60	1.78	4.4	0.64	10.8	1.03	11.0	1.04	68.0	1.83
70	1.84	5.2	0.72	11.6	1.06	13.0	1.11	76.0	1.88
80	1.90	5.2	0.72	12.6	1.10	16.0	1.20	78.0	1.89
90	1.95	6.0	0.78	13.8	1.14	16.0	1.20	98.0	1.99
100	2.00	6.0	0.78	14.4	1.16	18.0	1.25	108	2.03
200	2.30	10.0	1.00	22.0	1.34	34.0	1.53	204	2.31
300	2.48	14.0	1.15	26.5	1.42	64.0	1.81	330	2.52
400	2.60	16.0	1.20	32.5	1.51	90.0	1.95	440	2.64
500	2.70	16.0	1.20	36.0	1.56	110	2.04	540	2.73
600	2.78	20.0	1.30	45.0	1.65	140	2.15	670	2.83
700	2.84	23.0	1.36	55.0	1.74	170	2.23	760	2.88
800	2.90	25.0	1.40	60.0	1.78	190	2.28	860	2.93
900	2.95	31.0	1.49	58.0	1.76	200	2.30	980	2.99
1000	3.00	34.0	1.53	70.0	1.84	240	2.38	1040	3.02

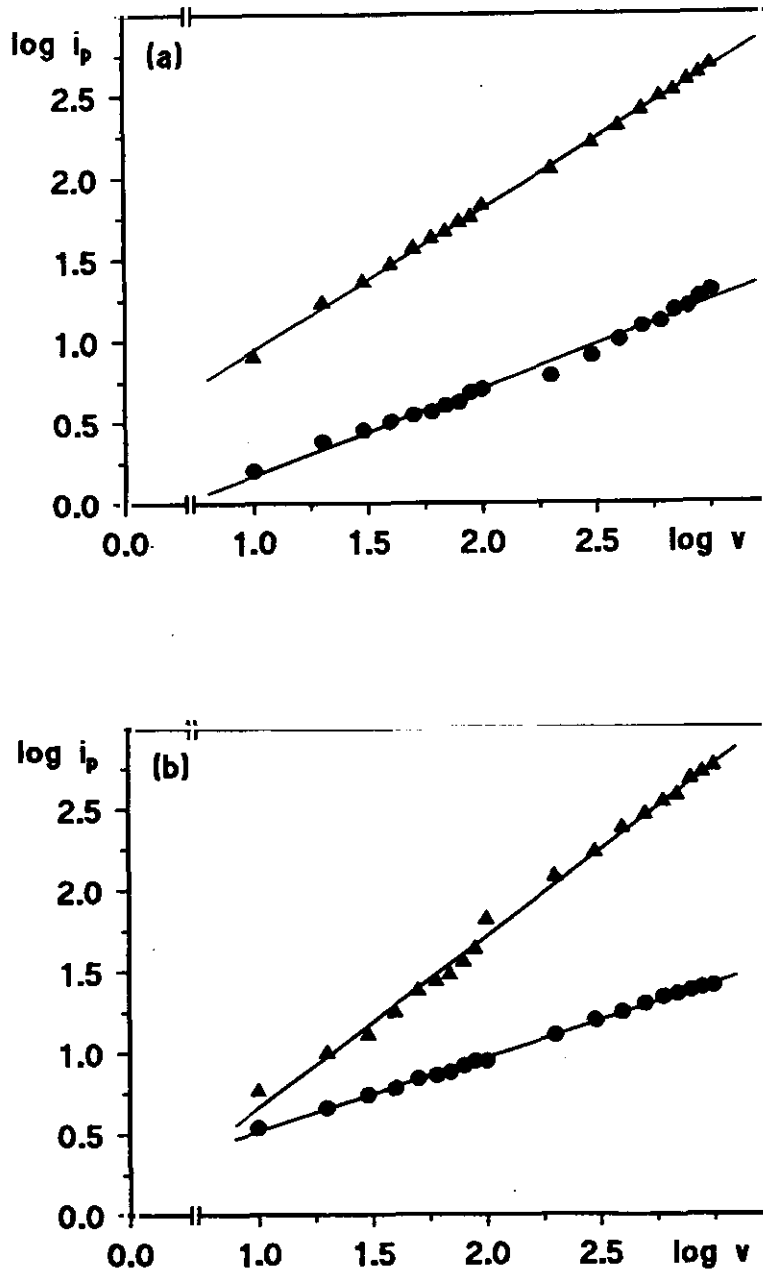


Figura 45. Representación logarítmica de la influencia de la velocidad de barrido sobre la intensidad de pico. Dinoseb 1.0×10^{-6} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico; (●) sin acumulación y (▲) con acumulación: t_{ac} 15 s, t_{rep} 15 s, E_{ac} 0.00 V, velocidad de agitación 3000 r.p.m.; tamaño de gota 0.52 mm^2 .

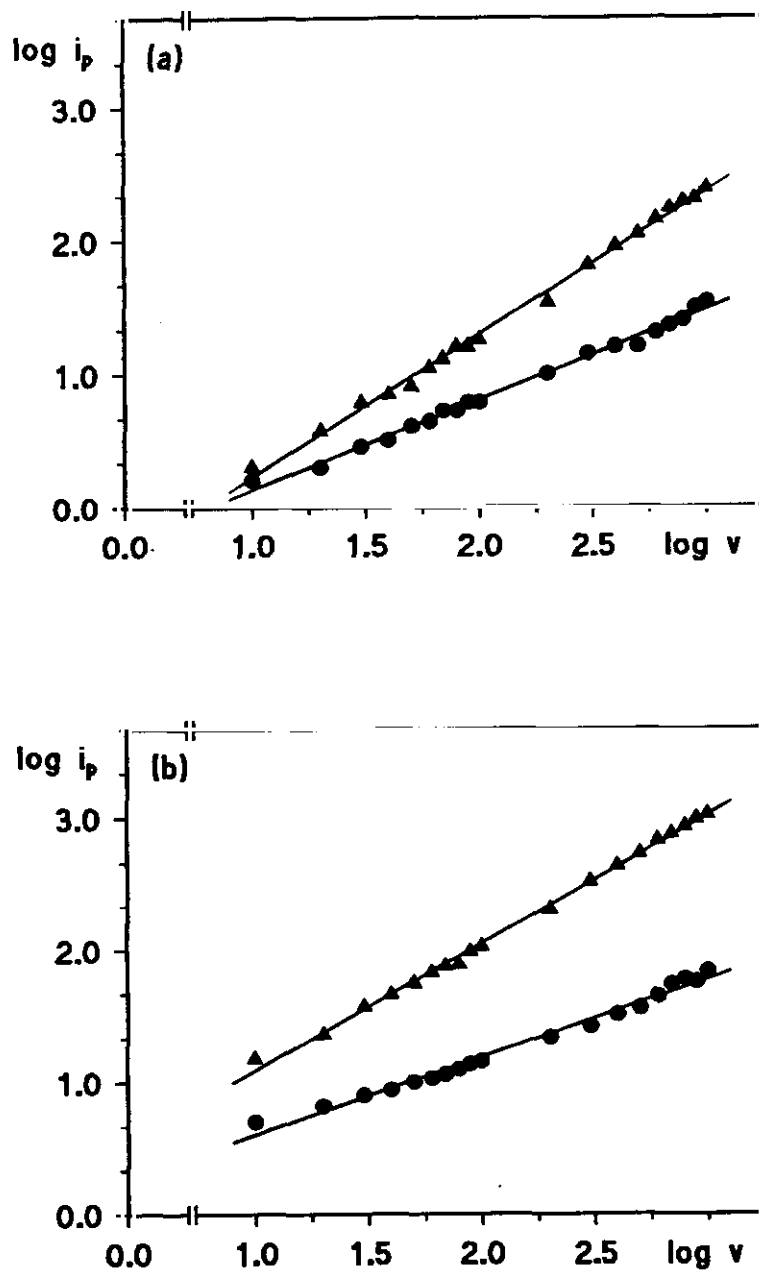


Figura 46. Representación logarítmica de la influencia de la velocidad de barrido sobre la intensidad de pico. (a) Metoprotina y (b) terbutrina; concentración 1.0×10^{-6} M; HClO_4 , 0.1 M; (•) sin acumulación y (▲) con acumulación: t_{ac} 60 s, t_{rep} 15 s, E_{ac} -0.70 V, velocidad de agitación 3000 r.p.m.; tamaño de gota 0.52 mm^2 .

la metoprotrina se desvía ya significativamente de dicho valor teórico. Sin embargo, aplicando períodos de acumulación se obtienen valores de las pendientes cercanos a la unidad, como era de esperar teóricamente cuando se produce adsorción sobre el electrodo (125, 144).

La adsorción del dinoseb, de la metoprotrina y de la terbutrina sobre el electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), puede, en consecuencia, utilizarse como etapa de preconcentración efectiva de estos compuestos antes de llevar a cabo las medidas cuantitativas, siendo éste el principio del método de determinación de estos herbicidas por voltamperometría de adsorción-redisolución cuyo desarrollo se describe en este apartado.

En la etapa de redisolución se ha utilizado en todos los casos la técnica diferencial de impulsos, debido a las mejores características analíticas que ofrece.

III.2.3. ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES QUE AFECTAN A LA SEÑAL OBTENIDA

Existen una serie de variables de tipo experimental que afectan a la respuesta de adsorción-redisolución de los compuestos que se adsorben en el HMDE; por ello, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de dichas variables experimentales con el fin de establecer las condiciones óptimas de medida.

Las variables estudiadas se pueden clasificar en dos grupos diferentes:

- 1.- Variables físico-químicas, que afectan principalmente a la eficacia del proceso de adsorción del compuesto sobre la superficie de la gota de mercurio. Estas son el potencial y el tiempo de acumulación empleados, así como, el tamaño de la gota (que puede afectar a la intensidad de pico con independencia de los

procesos de adsorción y la velocidad de agitación de la disolución, utilizada en la etapa de preconcentración. También se puede incluir en este grupo de variables el pH de la disolución, si bien, cabe señalar, que éste influye en todo el proceso de adsorción-redisolución.

2.- Variables de tipo instrumental, que afectan principalmente a la etapa voltamperométrica de redisolución del analito, no influyendo de manera crítica en el proceso de preconcentración. Este tipo de variables incluye la velocidad de barrido de potencial y la amplitud del impulso aplicado.

Para llevar a cabo el estudio se fijaron todas las variables, excepto aquella cuya influencia particular sobre la señal de redisolución era objeto de estudio. Como valores iniciales se tomaron aquellos que se utilizan normalmente en esta técnica y que, por tanto, se encuentran referidos en la bibliografía. El tiempo de acumulación empleado inicialmente fue el necesario para poner de manifiesto el fenómeno adsorptivo sin alargar excesivamente el experimento. El potencial de acumulación se eligió a partir de los resultados encontrados para las curvas electrocapilares.

III.2.3.1. Efecto del pH

El efecto del pH sobre la respuesta voltamperométrica de los herbicidas objeto de estudio en esta Memoria es importante ya que éste condiciona la especie que se encuentra en disolución, y, por tanto, el proceso de reducción que tiene lugar en el electrodo. En consecuencia, el pH modifica la señal voltamperométrica del analito de manera cualitativa (influencia sobre el valor del potencial de pico) y de manera cuantitativa (influencia sobre el valor de la corriente de pico).

Para llevar a cabo este estudio se ha utilizado como electrolito fondo una disolución reguladora de pH. En medios muy ácidos se utilizó como electrolito soporte HClO₄ en concentraciones 1 M, 0.5 M y 0.1 M. A partir de pH 1.5 se utilizó como regulador y electrolito soporte una disolución Britton-Robinson de concentración 0.1 M en cada componente ácido. El ajuste de pH para este regulador se realizó añadiendo las cantidades adecuadas de una disolución de NaOH 2 M hasta el pH deseado.

Para el fondo y para el pesticida en estudio se realizaron barridos sin aplicar tiempo de acumulación, y con tiempos de acumulación a circuito cerrado (aplicando un potencial constante durante la etapa de acumulación), en el intervalo de pH entre el que proporciona el medio HClO₄ 1 M y pH 12.5.

Los valores de intensidad de las señales voltamperométricas debidas a cada herbicida se han medido con respecto al fondo que muestran las disoluciones que sólo contenían el electrolito soporte, con objeto de discriminar el valor de la intensidad de corriente que correspondía únicamente al analito.

III.2.3.1.1. Dinoseb

Para hacer este estudio, se registraron los voltamperogramas de las disoluciones del fondo y del dinoseb, a una concentración de 5.0×10^{-7} mol L⁻¹, sin acumulación y tras aplicar un potencial de acumulación de 0.00 V, frente a Ag/AgCl, durante un período de 40 segundos. Con fines comparativos, también se registraron los voltamperogramas, tanto del fondo como del herbicida, sin aplicar período de acumulación.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XLI y se representan en las Figuras 47 y 48.

TABLA XLI

Influencia del pH sobre las señales de redisolución del dinoseb

Dinoseb 5.0×10^{-7} M; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; velocidad de barrido 10 mVs^{-1} ; amplitud del impulso -50 mV.

pH	E_{p1} V	E_{p2} V	SIN ACUMULACION		CON ACUMULACION	
			i_{p1} nA	i_{p2} nA	i_{p1} nA	i_{p2} nA
1.5	0.02	-0.16	3.4	2.3	3.8	2.6
2.0	-0.01	-0.19	4.7	3.9	5.3	4.3
2.5	-0.03	-0.20	5.0	5.6	8.7	7.9
3.0	-0.07	-0.24	6.4	7.9	14.3	13.7
3.5	-0.10	-0.27	6.6	8.6	31.5	27.5
4.0	-0.14	-0.30	6.1	9.5	44.9	42.4
4.5	-0.17	-0.33	8.2	11.1	50.0	48.5
5.0	-0.21	-0.36	9.6	13.0	54.0	51.9
5.5	-0.25	-0.40	10.6	13.4	53.5	50.0
6.0	-0.28	-0.42	13.0	14.2	51.2	45.2
6.5	-0.31	-0.47	13.4	16.2	52.6	41.5
7.0	-0.33	-0.49	14.2	17.7	52.5	39.1
7.5	-0.36	-0.54	16.0	18.8	50.3	32.0
8.0	-0.38	-0.57	17.1	19.8	48.7	19.7
8.5	-0.40	-0.62	18.7	17.5	47.5	22.5
9.0	-0.42	-0.65	20.1	13.2	45.6	18.2
9.5	-0.43	-0.69	19.7	9.0	44.5	13.5
10.0	-0.46	-0.76	18.1	6.0	43.9	7.3
10.5	-0.49	-0.83	19.1	4.0	41.3	5.5
11.0	-0.50	-0.88	19.4	2.5	39.9	2.4
11.5	-0.53	-0.89	18.3	1.7	36.7	1.8
12.0	-0.55	-0.90	17.9	1.2	32.5	1.4
12.5	-0.56	-0.90	15.0	1.2	27.5	1.2

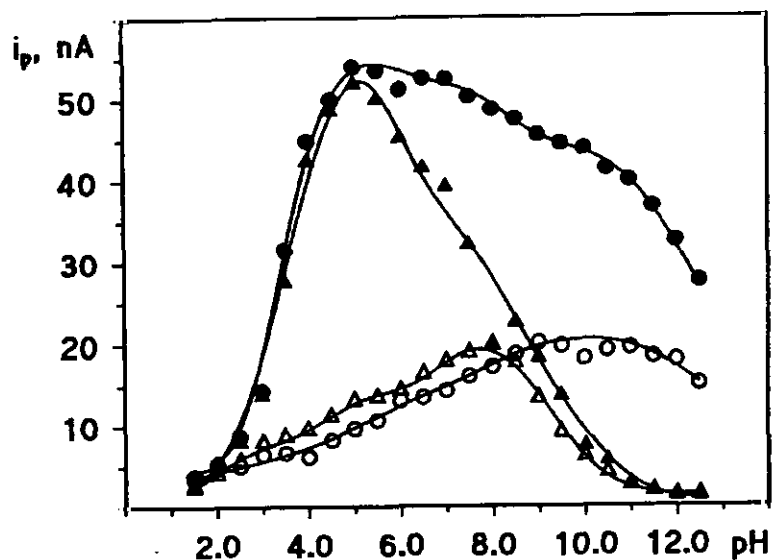


Figura 47. Efecto del pH en la intensidad de pico en AdSV. Dinoseb 5.0×10^{-7} M; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 10 mVs^{-1} ; amplitud del impulso -50 mV ; sin acumulación: (\circ) 1^{er} pico y (Δ) 2^o pico; con acumulación: (\bullet) 1^{er} pico y (\blacktriangle) 2^o pico; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; velocidad de agitación 3000 r.p.m..

Como puede observarse en la Figura 47, las intensidades de los dos picos de reducción del dinoseb sufren un aumento brusco con el pH hasta un valor de 5.0, donde se obtienen los valores máximos. La disminución observada a valores de pH mayores que 5.0 es mucho más acusada para el segundo pico, que casi desaparece a pH 11.0, que para el primer pico. Como se puede observar, desde pH 8.0 las intensidades del segundo pico tienen el mismo valor con y sin etapa de acumulación, lo que indica que a estos valores de pH no se da la adsorción del producto intermediario de la reducción.

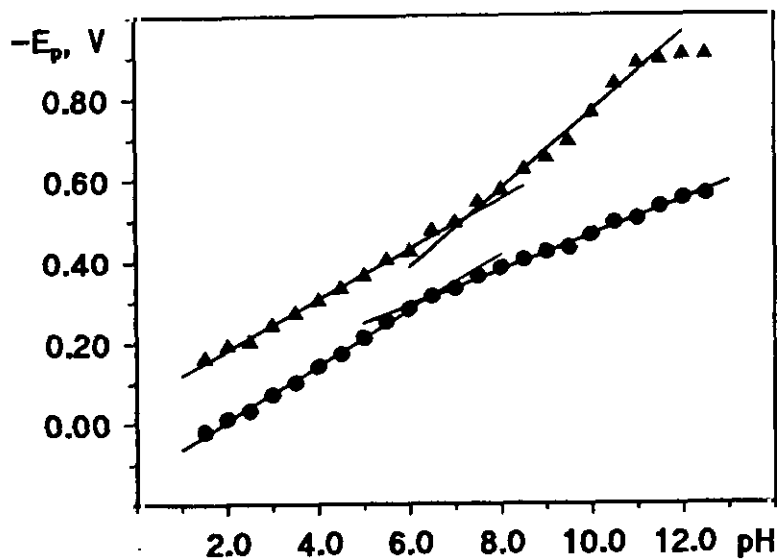


Figura 48. Efecto del pH sobre el potencial de pico en AdSV. Dinoseb 5.0×10^{-7} M; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 10 mVs^{-1} ; amplitud del impulso -50 mV ; (●) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; velocidad de agitación 3000 r.p.m..

En cuanto a los potenciales de pico, no se observaron diferencias con el tiempo de acumulación. Como puede verse en la Figura 48, se desplazan hacia valores más negativos a medida que aumenta el pH. El primer pico presenta dos tramos lineales que se cortan a pH 6.4, con pendientes de -0.068 V hasta dicho valor de pH y de -0.043 V a partir de pH 6.4. Para el segundo pico, sin embargo, se observan tres tramos lineales. El punto de corte de los dos primeros se encuentra a pH 7.2, con pendientes de -0.061 V para el tramo a valores más ácidos de pH y de -0.096 V desde pH 7.2 hasta pH 11.0; a partir de este valor de pH el potencial del segundo pico se estabiliza indicando que, a estos valores básicos de pH, no intervienen los protones en la reducción del producto intermedio, el cual, como se comentó anteriormente ya no se adsorbe sobre el electrodo. Comparando los valores de los puntos de corte obtenidos utilizando esta técnica con los obtenidos cuando se utilizó la polarografía de muestreo de

corriente (apartado III.1.1.1.1), se observa que los valores del pK_a y del pK' polarográfico son mayores en el caso de los compuestos adsorbidos en el HMDE que cuando predomina la difusión del analito hacia el electrodo.

Como pH de trabajo para estudios posteriores se eligió pH 5.0 por ser donde se obtienen mayores intensidades de pico. A este pH los potenciales de pico son -0.21 V y -0.36 V, respectivamente.

III.2.3.1.2. Metoprotina y terbutrina

Con objeto de realizar este estudio se registraron los voltamperogramas de las disoluciones del fondo, de la metoprotina, a una concentración 1.0×10^{-7} mol L^{-1} , y de la terbutrina, a una concentración 5.0×10^{-7} mol L^{-1} , tras la aplicación de un potencial de acumulación de -0.7 V, frente a Ag/AgCl, durante un período de 30 segundos para ambas triazinas, y también de 60 segundos para la metoprotina. También, con fines comparativos, se registraron los voltamperogramas sin aplicar período de acumulación. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla XLII y en las Figuras 49 y 50.

Como se puede observar, cuando se aplica un período de acumulación, las intensidades de pico mayores se obtienen, tanto en el caso de la metoprotina como en el de la terbutrina, en medio perclórico, obteniéndose un máximo en medio $HClO_4$ 0.1 M. En el caso de la metoprotina se pudo observar, además, una mayor efectividad de la adsorción al aumentar el tiempo de acumulación. A valores de pH mayores que 5.0 se observa una disminución brusca de las intensidades de pico de ambos herbicidas, que prácticamente desaparecen a pH 6.0.

TABLA XLII

Influencia del pH sobre las señales de redisolución de las triazinas
 Metoprotina 1.0×10^{-7} M; terbutrina 5.0×10^{-7} M; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm²; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; velocidad de barrido 10 mVs⁻¹; amplitud del impulso -50 mV.

Herbicida	pH	E_p , V	i_p , nA ($t_{ac} = 0$ s)	i_p , nA ($t_{ac} = 30$ s)	i_p , nA ($t_{ac} = 60$ s)
Metoprotina	0.1	-0.82	0.4	7.0	12.0
	0.5	-0.84	0.7	7.9	14.0
	1.0	-0.87	0.8	8.1	14.5
	1.5	-0.90	0.6	5.7	10.0
	2.0	-0.92	1.1	5.6	8.5
	2.5	-0.95	1.3	5.9	8.0
	3.0	-1.00	1.7	5.8	6.5
	3.5	-1.03	1.6	5.9	5.0
	4.0	-1.06	1.6	5.9	6.0
	4.5	-1.08	1.7	6.5	7.0
	5.0	-1.11	2.0	6.7	6.5
	5.5	-1.16	0.9	4.1	2.5
	6.0	-1.20	—	1.4	2.0
Terbutrina	0.1	-0.84	5.0	27.5	
	0.5	-0.84	6.0	36.0	
	1.0	-0.88	6.5	42.5	
	1.5	-0.93	7.5	37.0	
	2.0	-0.95	7.0	32.5	
	2.5	-0.99	8.0	32.5	
	3.0	-1.00	9.0	32.5	
	3.5	-1.04	9.0	32.5	
	4.0	-1.05	9.0	32.5	
	4.5	-1.08	9.0	26.0	
	5.0	-1.14	4.0	27.5	
	5.5	-1.17	2.5	4.0	
	6.0	-1.22	2.5	5.5	

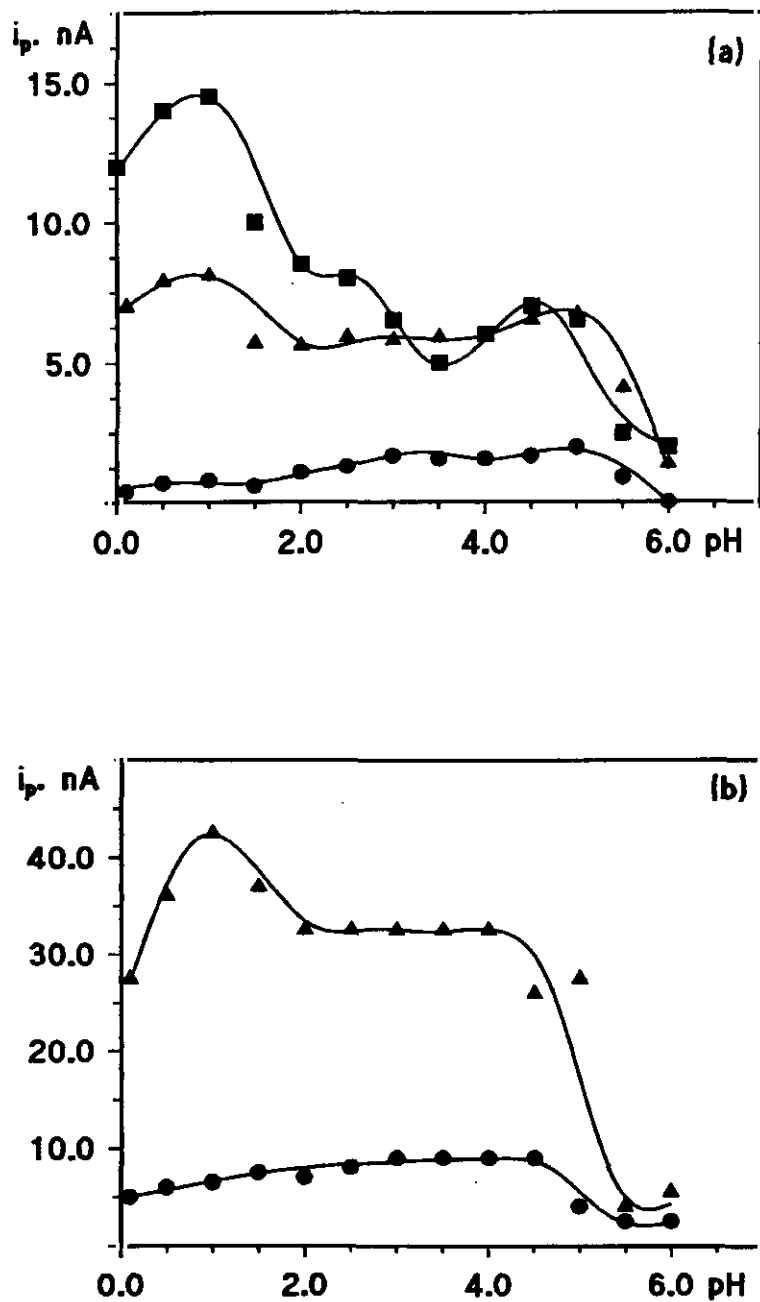


Figura 49. Efecto del pH sobre la intensidad de pico de (a) metoprolol 1.0×10^{-7} M y (b) terbutalina 5.0×10^{-7} M. Tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 10 mV s^{-1} ; amplitud del impulso -50 mV ; $E_{ac} -0.70 \text{ V}$; t_{ex} (\bullet) 0 s, (Δ) 30 s y (\blacksquare) 60 s; t_{rep} 15 s; velocidad de agitación 3000 r.p.m.

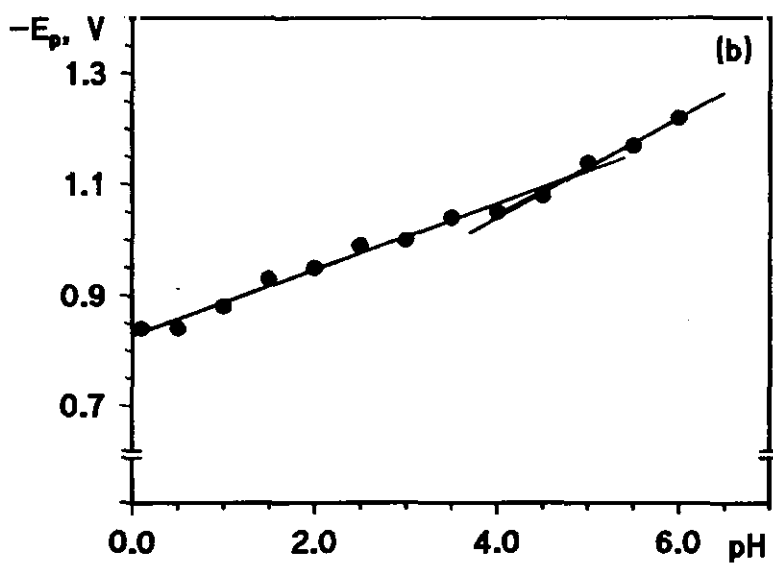
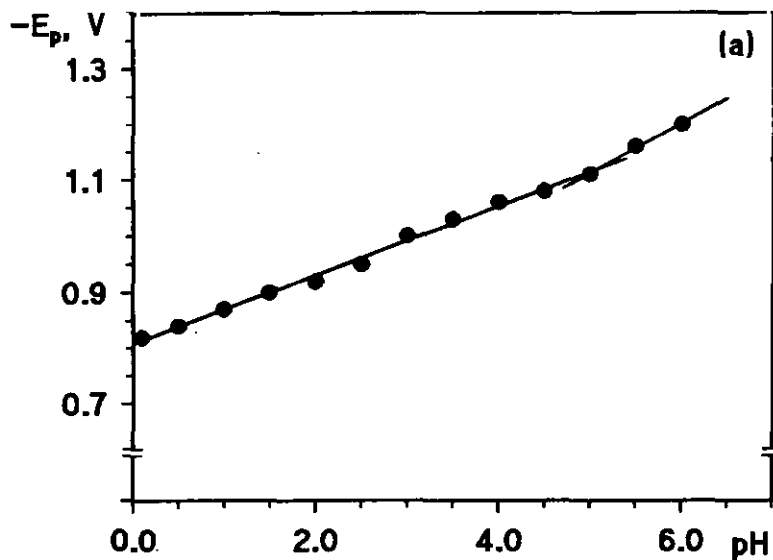


Figura 50. Efecto del pH sobre el potencial de pico en AdSV. (a) Metoprolol 1.0×10^{-7} M y (b) terbutalina 5.0×10^{-7} M; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de barrido 10 mVs^{-1} ; amplitud del impulso -50 mV ; t_{ac} 30 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V ; velocidad de agitación 3000 r.p.m..

Los potenciales de pico presentan una variación similar con el pH para cada tiempo de acumulación estudiado para ambos herbicidas (Figura 50). Se observó un desplazamiento hacia valores más negativos al aumentar el pH con dos intervalos lineales cuyos puntos de intersección se encuentran a pH 5.1 para la metoprotina y a pH 4.6 para la terbutrina, algo mayores que los encontrados mediante polarografía de muestreo de corriente, y que se ha supuesto que corresponden a los valores del pK_a de los herbicidas adsorbidos. Estos resultados sugieren que la forma protonada de los herbicidas es la especie electroactiva que se adsorbe en el HMDE.

Para llevar a cabo los estudios posteriores se eligió como medio de trabajo $HClO_4$ 0.1 M, dado que cuando se utiliza este ácido como electrolito soporte se obtienen las mejores relaciones entre la señal debida a los herbicidas y la señal debida al fondo. En este medio los valores de los potenciales de pico son de -0.87 V para la metoprotina y -0.88 V para la terbutrina.

III.2.3.2. Efecto del potencial de acumulación

El potencial aplicado a la gota de mercurio durante la etapa de preconcentración influye sobre la adsorción del compuesto, como se ha puesto de manifiesto en el estudio de las curvas electrocapilares.

La dependencia de las corrientes de pico de redisolución con el potencial de acumulación se evaluó en el intervalo de potencial comprendido entre 0.00 V y -0.10 V, para el dinoseb 5.0×10^{-7} mol L^{-1} a pH 5.0 con un tiempo de acumulación de 40 segundos, y entre -0.20 V y -0.80 V, para una concentración de metoprotina 1.0×10^{-7} mol L^{-1} y de terbutrina 5.0×10^{-7} mol L^{-1} con tiempos de acumulación de 30 y 60 segundos para ambas triazinas. Con fines comparativos, se evaluó también la respuesta que daba cada herbicida manteniendo el potencial

a circuito abierto durante el mismo período de tiempo. En las Tablas XLIII y XLIV se recogen los resultados obtenidos para los tres herbicidas, representándose estos datos en las Figuras 51 y 52.

TABLA XLIII

Efecto del potencial de acumulación sobre la señal de redisolución del dinoseb 5.0×10^{-7} M. t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

E_{ac} , V	CIRCUITO CERRADO		CIRCUITO ABIERTO	
	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
0.00	56.0	53.6	50.3	54.5
-0.01	55.4	56.1	48.3	55.0
-0.02	56.9	55.0	55.4	53.6
-0.03	56.4	55.5	54.4	53.6
-0.04	57.4	55.6	53.9	55.0
-0.05	55.4	54.1	55.9	56.9
-0.06	55.4	54.5	54.4	55.0
-0.07	55.9	55.0	51.9	55.0
-0.08	57.4	56.9	48.8	55.0
-0.09	55.4	55.0	49.8	56.0
-0.10	52.4	55.0	47.8	55.5

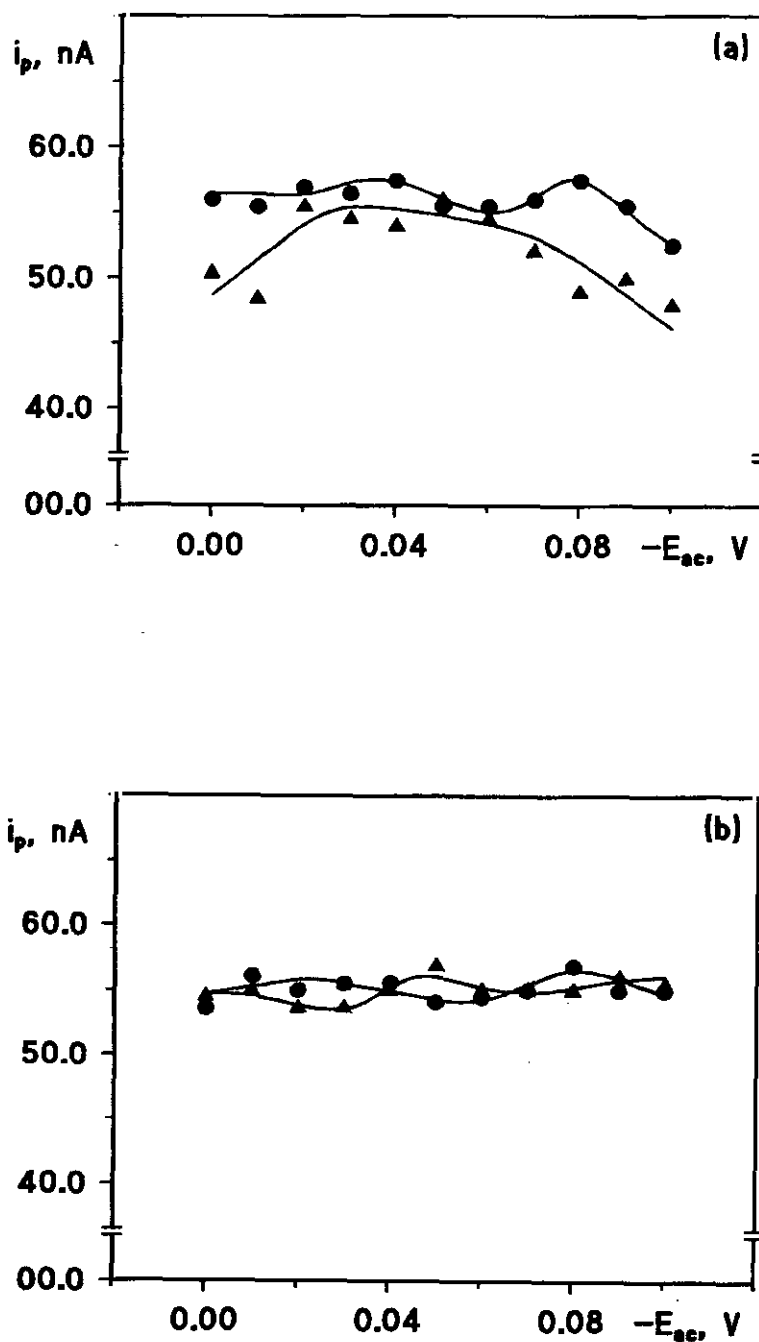


Figura 51. Efecto del potencial de acumulación sobre la señal AdSV del dinoseb 5.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0. (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico; (•) circuito cerrado y (▲) circuito abierto; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

Como puede observarse, en el caso del dinoseb, la adsorción es prácticamente independiente del potencial de acumulación, aunque a circuito abierto es algo menor. Para estudios posteriores se eligió el valor de 0.00 V porque era más fácil medir las intensidades de pico y porque, al ser un valor de potencial más positivo, es de esperar una mayor selectividad.

En cuanto a la metoprotina y a la terbutrina, las intensidades de pico que se obtuvieron a circuito abierto eran mucho menores que las obtenidas a circuito cerrado y comparables con aquellas que se consiguen sin aplicar ningún tiempo de acumulación, de lo que puede deducirse que estos herbicidas no se adsorben sobre la superficie del HMDE de a circuito abierto.

TABLA XLIV

Efecto del potencial de acumulación sobre la señal de redisolución de la metoprotina 1.0×10^{-7} M y de la terbutrina 5.0×10^{-7} M. t_{rep} 15 s; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

E_{ac} , V	METOPROTRINA		TERBUTRINA	
	i_p , nA	i_p , nA	i_p , nA	i_p , nA
	(t_{ac} 30 s)	(t_{ac} 60 s)	(t_{ac} 30 s)	(t_{ac} 60 s)
-0.20	7.8	5.0	26.0	38.0
-0.30	8.4	6.5	34.0	54.0
-0.40	8.4	7.5	38.0	64.0
-0.50	8.6	11.0	43.0	66.0
-0.60	8.8	12.5	45.0	66.0
-0.70	9.2	13.0	45.0	66.0
-0.80	3.6	6.0	40.0	66.0

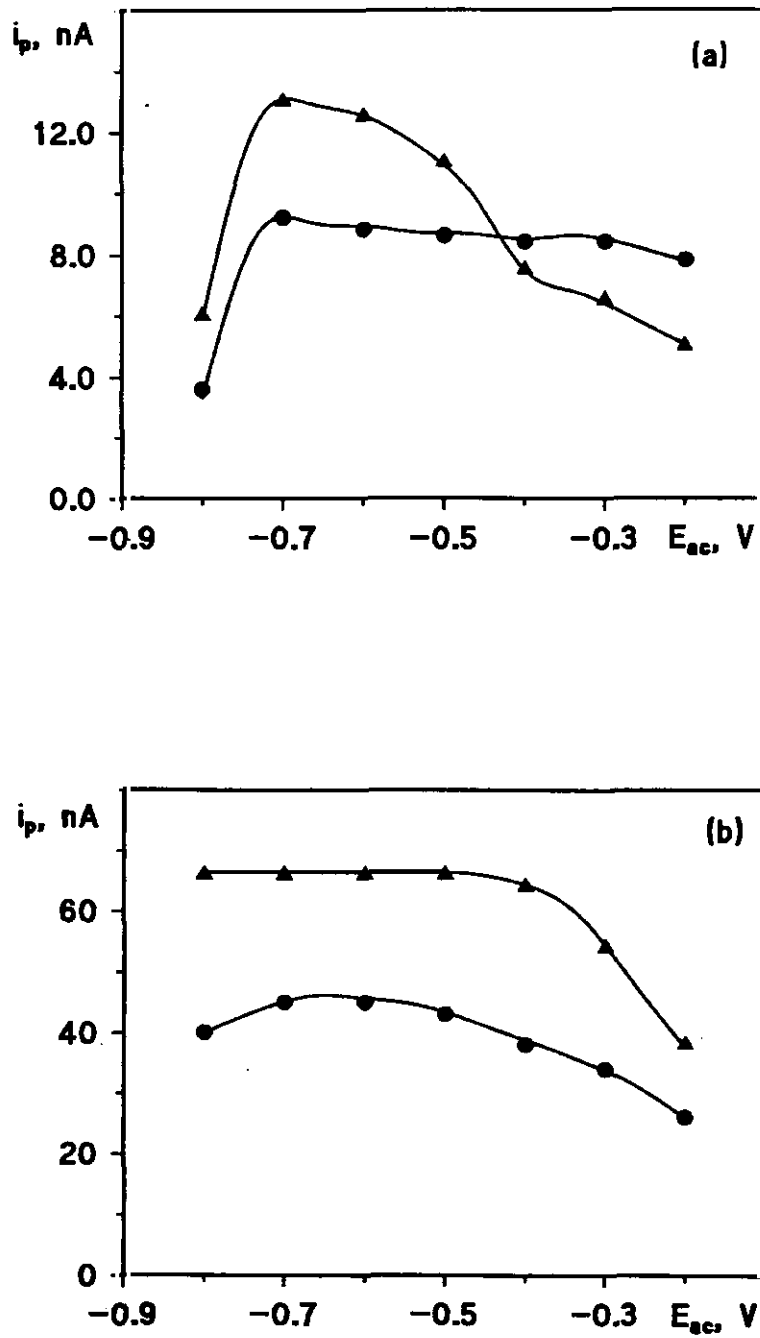


Figura 52. Efecto del potencial de acumulación en la señal de redisolución de (a) metoprolol 1.0×10^{-7} M y (b) terbutalina 5.0×10^{-7} M en HClO_4 , 0.1 M. t_{ac} (●) 30 s y (▲) 60 s; t_{rep} 15 s; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

Como se puede observar en la Figura 52, los valores de la intensidad de pico de la metoprotina son máximos cuando se aplica un potencial de acumulación de -0.70 V, mientras que para la terbutrina la dependencia de la corriente de pico con el potencial de acumulación es menos pronunciada, aunque la intensidad de pico mayor también se obtuvo con un potencial de acumulación de -0.70 V.

Estos resultados, tanto para el dinoseb, como para las dos triazinas, concuerdan perfectamente con los obtenidos a partir de las curvas electrocapilares de estos herbicidas (apartado III.2.1.).

III.3.2.3.3. Efecto del tiempo de acumulación

El tiempo de acumulación influye sobre la señal de redisolución ya que éste facilita la adsorción de la especie electroactiva, y por tanto, su preconcentración en el electrodo, afectando a la medida cuantitativa del mismo. En voltamperometría de adsorción-redisolución la corriente de redisolución medida es proporcional al tiempo de acumulación empleado, hasta un límite para el cual se produce el recubrimiento total de la superficie del electrodo. El tiempo al que se produce este recubrimiento depende del nivel de concentración del analito y a partir de dicho tiempo la corriente de pico se estabiliza o incluso puede disminuir debido a la desorción prematura del compuesto y a otros fenómenos que pueden ocurrir cuando se utilizan períodos de deposición muy largos (129) y concentraciones altas. Por todo ello, es necesario el estudio de la influencia del período de acumulación sobre la señal de redisolución a fin de establecer el tiempo o tiempos a los cuales la corriente de redisolución medida es máxima para una concentración de analito dada.

III.2.3.3.1. Dinoseb

La dependencia de las intensidades de pico del dinoseb con el tiempo de acumulación se estudió a dos niveles de concentración en medio Britton-Robinson 0.1 M a pH 5.0. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XLV y se representan en la Figura 53.

Al nivel de concentración 5.0×10^{-7} mol L⁻¹ las intensidades de los dos picos aumentan linealmente con el tiempo de acumulación hasta 15 segundos, siendo máximas para valores de 35-40 segundos (Figura 53a).

Para una concentración de dinoseb 6.0×10^{-9} mol L⁻¹, la representación de la intensidad de pico frente al tiempo de acumulación es lineal, para el primer pico, hasta los 2 minutos, haciéndose prácticamente constante después de 3 minutos (Figura 53b). En cuanto al segundo pico de redisolución del dinoseb, su intensidad también aumenta con el tiempo de acumulación, siendo este aumento lineal hasta 1 minuto; la intensidad máxima de este pico se obtuvo a los 3-4 minutos, tendiendo a disminuir a partir de los 4 minutos.

Los tiempos de acumulación elegidos para estudios posteriores fueron 40 segundos, que proporciona la intensidad más elevada al nivel más alto de concentración y está situado en la zona media del intervalo lineal para el nivel más bajo de concentración, y 120 segundos, al final del intervalo lineal para el primer pico, más sensible, cuando se trabaja en el nivel de concentración más bajo.

TABLA XLV

Efecto del tiempo de acumulación sobre las señales de redisolución mediante voltamperometría diferencial de impulsos del dinoseb Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm²; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

Dinoseb 5.0×10^{-7} M			Dinoseb 6.0×10^{-9} M		
t_{ac} , s	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA	t_{ac} , s	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
0	9.0	12.8	0	0.1	0.3
15	47.1	44.7	20	0.4	0.5
30	57.5	54.4	40	0.7	0.8
35	59.4	55.7	60	1.0	1.1
40	59.4	55.7	80	1.2	1.3
45	58.0	52.2	100	1.6	1.5
60	58.0	54.0	120	1.9	1.6
75	54.7	48.7	150	2.1	1.8
90	53.7	49.1	180	2.3	1.9
			240	2.4	1.9
			300	2.6	1.8
			360	2.5	1.4
			420	2.4	1.2

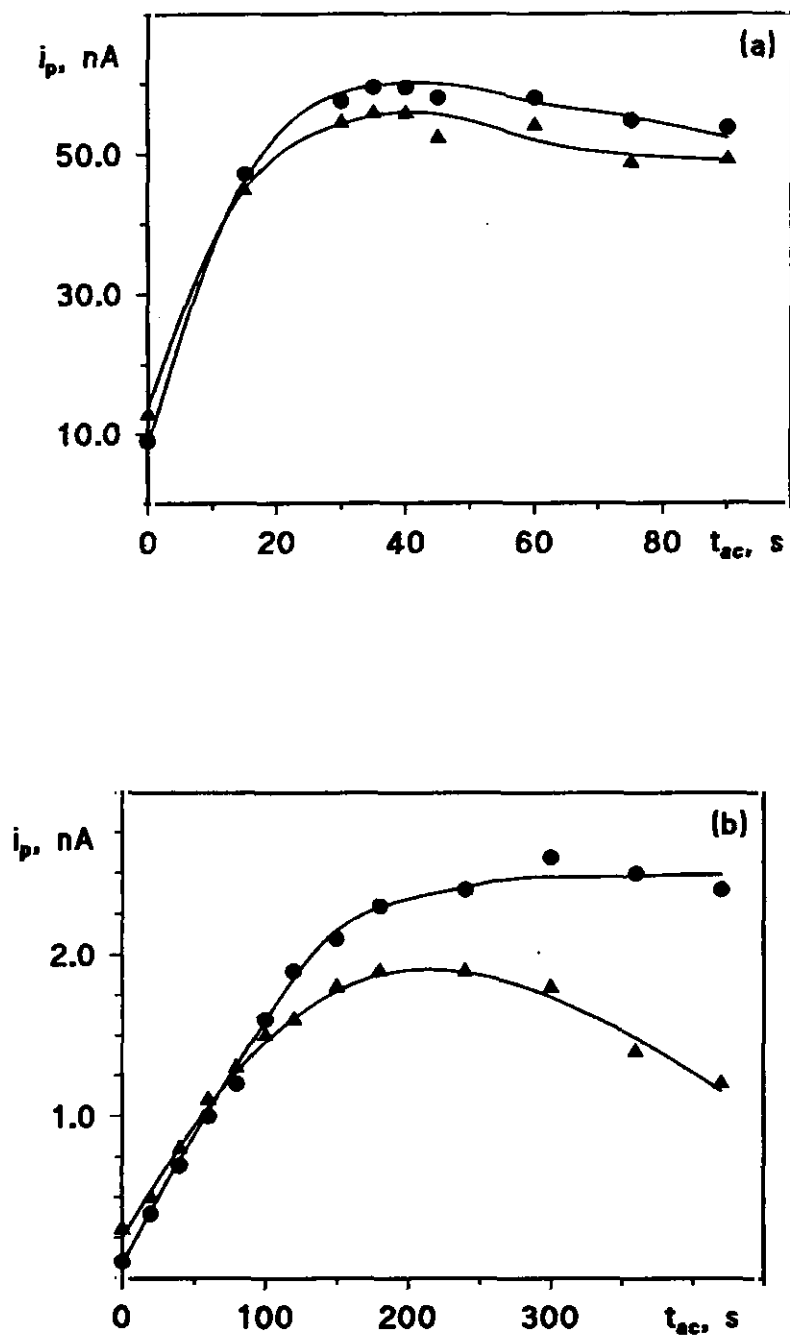


Figura 53. Efecto del tiempo de acumulación sobre las señales de redisolución del dinoseb (a) 5.0×10^{-7} M y (b) 6.0×10^{-9} M. (●) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

III.2.3.3.2. Metoprotina y terbutrina

La dependencia de la intensidad del pico de redisolución con el tiempo de acumulación se estudió, en el caso de estos herbicidas, a tres niveles de concentración en medio HClO_4 0.1 M: $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, en el caso de la metoprotina y $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, cuando se trabajó con terbutrina.

Los resultados obtenidos se recogen en las Tabla XLVI y XLVII y se representan en las Figuras 54 y 55.

La metoprotina muestra un aumento lineal de su intensidad de pico con el tiempo de acumulación hasta aproximadamente 60 segundos para un nivel de concentración de $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, 90 segundos al nivel $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y 180 segundos cuando se trabajó con una concentración $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Teniendo en cuenta estos resultados se eligieron los tiempos de 60, 90 y 180 segundos para llevar a cabo el estudio de las características analíticas del método desarrollado para la determinación de este herbicida.

En cuanto a la terbutrina, para las concentraciones $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ se alcanzan máximos en las intensidades de pico para 60 y 120 segundos, respectivamente, a partir de los cuales se observa un decrecimiento de la corriente de pico, probablemente debido a los fenómenos anteriormente indicados. Por otra parte, para la concentración $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ la intensidad alcanza un valor máximo para 180 segundos, aproximadamente, a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se eligieron los tiempos de 30 segundos, que se encuentra aproximadamente en la zona media de los tramos lineales ascendentes, así como 60, 120 y 180 segundos, correspondientes a los máximos de intensidad obtenidos para cada nivel de concentración ensayado, para evaluar las características analíticas del método

desarrollado.

TABLA XLVI

Efecto del tiempo de acumulación sobre la señal de redisolución mediante voltamperometría diferencial de impulsos de la metoprotina HClO₄ 0.1 M; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm²; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

Metoprotina 5.0x10 ⁻⁷ M		Metoprotina 1.0x10 ⁻⁷ M		Metoprotina 1.0x10 ⁻⁸ M	
t_{ac} , s	i_p , nA	t_{ac} , s	i_p , nA	t_{ac} , s	i_p , nA
0	8	0	1.5	30	0.2
10	23	10	4.5	60	0.4
20	36	20	6.5	90	0.8
30	39	30	8.5	100	0.9
40	44	40	10.5	110	1.0
45	46	50	12.0	120	1.2
50	48	60	13.5	130	1.3
55	51	70	14.5	140	1.4
60	52	80	14.5	150	1.5
65	52	90	14.5	160	1.6
70	51	100	14.5	170	1.6
75	51	110	14.0	180	1.6
80	50	120	12.0	190	1.6
90	49	130	10.5	200	1.6
120	42	150	6.5	210	1.6
				240	1.2
				300	0.2

TABLA XLVII

Efecto del tiempo de acumulación sobre la señal de redisolución mediante voltamperometría diferencial de impulsos de la terbutrina HClO_4 0.1 M; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Terbutrina 5.0×10^{-7} M		Terbutrina 1.0×10^{-7} M		Terbutrina 5.0×10^{-8} M	
t_{ac} s	i_p nA	t_{ac} s	i_p nA	t_{ac} s	i_p nA
0	7.0	0	—	0	0.6
10	19.5	10	3.4	10	2.2
20	25.5	20	5.4	20	3.2
30	35.5	30	7.2	30	4.8
40	39.5	40	9.4	40	5.2
50	42.5	50	11.0	50	6.2
60	45.0	60	12.2	60	7.4
70	45.0	70	13.8	70	8.0
80	44.0	80	14.4	80	9.0
90	43.0	90	15.0	90	9.6
100	41.0	100	15.8	100	10.6
120	39.0	120	15.8	120	11.8
140	34.0	140	14.2	140	13.8
160	31.5	160	12.2	160	13.6
180	28.0	180	9.6	180	14.8
210	24.0	210	5.6	210	14.8
240	20.5	240	3.0	240	14.6
300	14.0	300	1.8	300	12.6

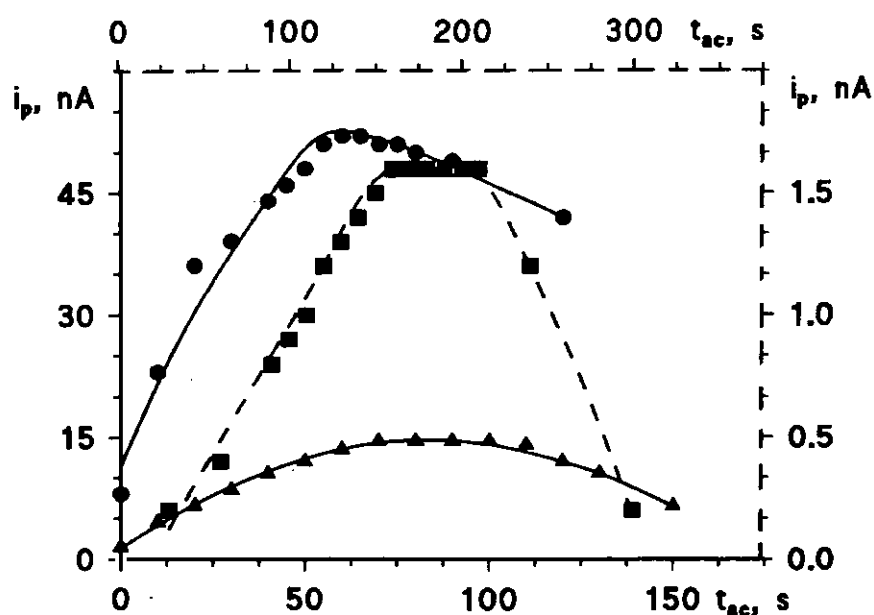


Figura 54. Efecto del tiempo de acumulación sobre la señal de redisolución de la metoprolina (\bullet) 5.0×10^{-7} M, (\blacktriangle) 1.0×10^{-7} M y (\blacksquare) 1.0×10^{-8} M. HClO_4 , 0.1 M; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

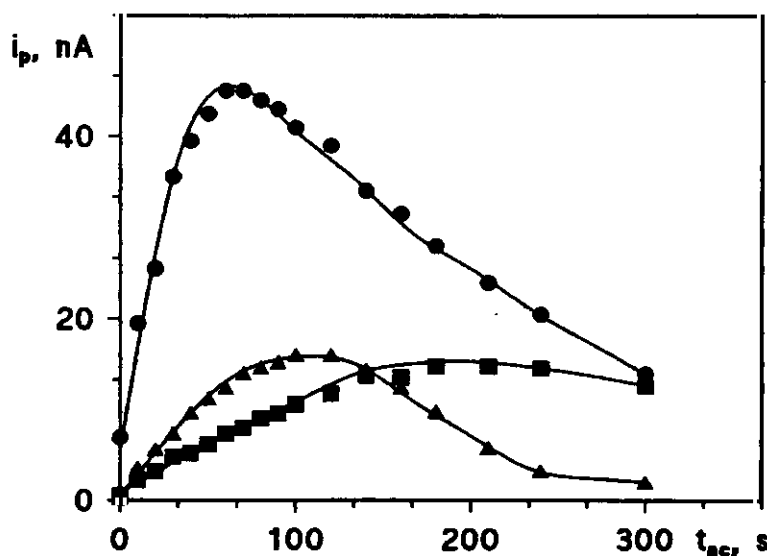


Figura 55. Efecto del tiempo de acumulación sobre la señal de redisolución de la terbutrina (\bullet) 5.0×10^{-7} M, (\blacktriangle) 1.0×10^{-7} M y (\blacksquare) 5.0×10^{-8} M. HClO_4 , 0.1 M; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como se verá posteriormente, los tiempos de acumulación más bajos, entre los elegidos, proporcionan suficiente adsorción permitiendo, a la vez, que el tiempo de análisis no sea muy elevado. En cuanto a los tiempos de acumulación más altos, dan lugar a una mejora importante en los límites de determinación y detección obtenidos con los métodos propuestos.

III.2.3.4. Efecto del tiempo de reposo

Entre la etapa de preconcentración y la de redisolución es necesario que exista un período de reposo, sin agitación de la disolución, especialmente cuando se trabaja con electrodos de gota colgante, a fin de permitir que la disolución esté quiescente y la homogeneización de la concentración del analito sobre el electrodo de mercurio.

La influencia del tiempo de reposo sobre la corriente de redisolución se estudió utilizando una disolución de cada herbicida de concentración 5.0×10^{-7} mol L^{-1} , en el caso del dinoseb y de la terbutrina y 1.0×10^{-7} mol L^{-1} cuando se trabajó con metoprotrina, para un tiempo de acumulación de 40 segundos en el caso del dinoseb y de 60 segundos cuando se trabajó con las triazinas. El potencial de acumulación aplicado fue de 0.00 V para el dinoseb y de -0.70 V para las triazinas, ensayándose distintos tiempos en el intervalo comprendido entre 5 y 30 segundos. Como puede observarse en las Figuras 56 y 57, la intensidad de pico prácticamente no se ve modificada con el tiempo de reposo empleado, lo que indica que sólo es necesario un pequeño intervalo de tiempo entre la etapa de preconcentración y la de redisolución, para permitir la formación de una concentración uniforme de los analitos en la gota de mercurio y para asegurar que la etapa de redisolución subsiguiente se lleva a cabo en una disolución quiescente.

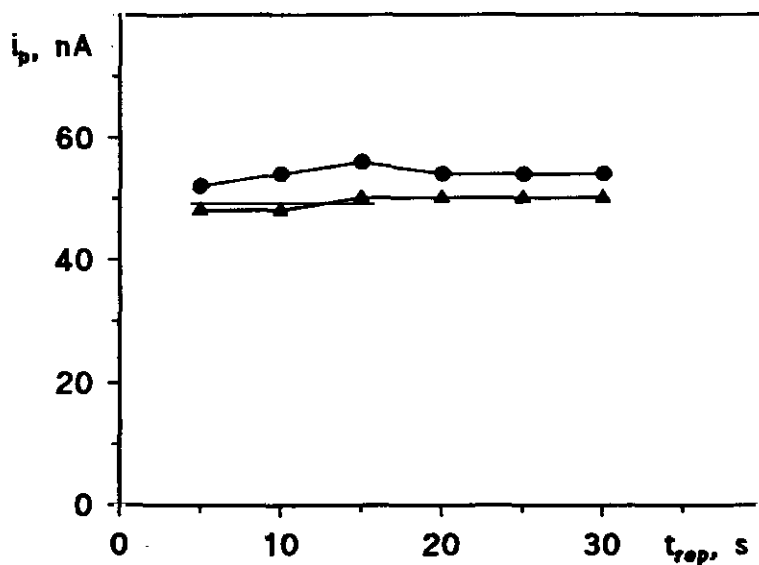


Figura 56. Influencia del tiempo de reposo sobre la intensidad de pico de redisolución. Dinoseb 5.0×10^{-7} M (•) 1º pico y (▲) 2º pico; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{ac} 40 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

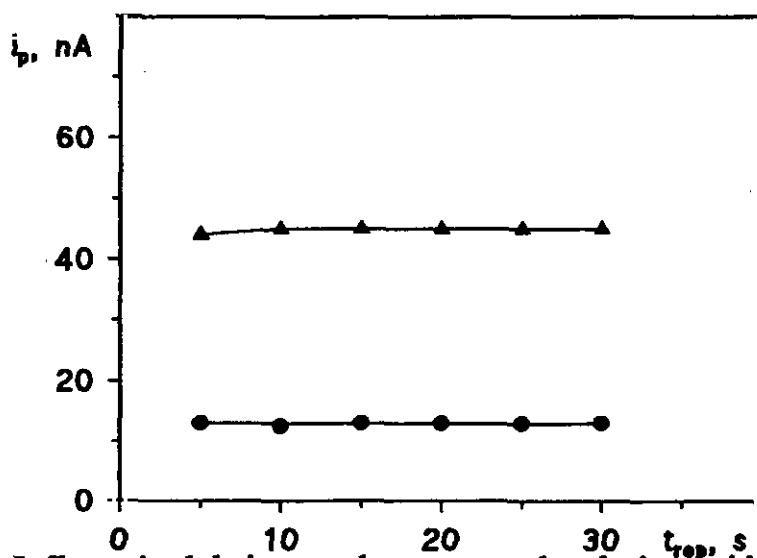


Figura 57. Influencia del tiempo de reposo sobre la intensidad de pico de redisolución. (•) Metoprotina 1.0×10^{-7} M y (▲) terbutrina 5.0×10^{-7} M; HClO_4 0.1 M; t_{ac} 60 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

III.2.3.5. Efecto del tamaño de gota

El tamaño de la gota influye sobre la señal de redisolución de los herbicidas estudiados, ya que afecta al área superficial del electrodo, y con ello a la superficie de adsorción de que se dispone. Por tanto, es de esperar que el valor de la corriente de pico de redisolución de los pesticidas sea directamente proporcional al tamaño de gota empleado.

Este estudio se llevó a cabo empleando disoluciones de dinoseb y terbutrina 5.0×10^{-7} mol L⁻¹ y de metoprotrina 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ aplicando períodos de acumulación de 40 segundos para el dinoseb y de 60 segundos para las triazinas a un potencial de 0.00 V y de -0.70 V, respectivamente. El tamaño de gota se varió en el intervalo comprendido entre 0.25 y 0.52 mm².

En las Figuras 58 y 59 se representa la variación de la intensidad de pico con el tamaño de gota empleado. Como se puede observar, el valor de la corriente de redisolución es directamente proporcional al tamaño de la gota. La anchura de los picos, por el contrario, no se ve afectada significativamente por el tamaño de la gota.

En conclusión, se ha elegido como valor óptimo para la superficie de la gota de mercurio 0.52 mm², para el que se obtienen las mayores intensidades de pico.

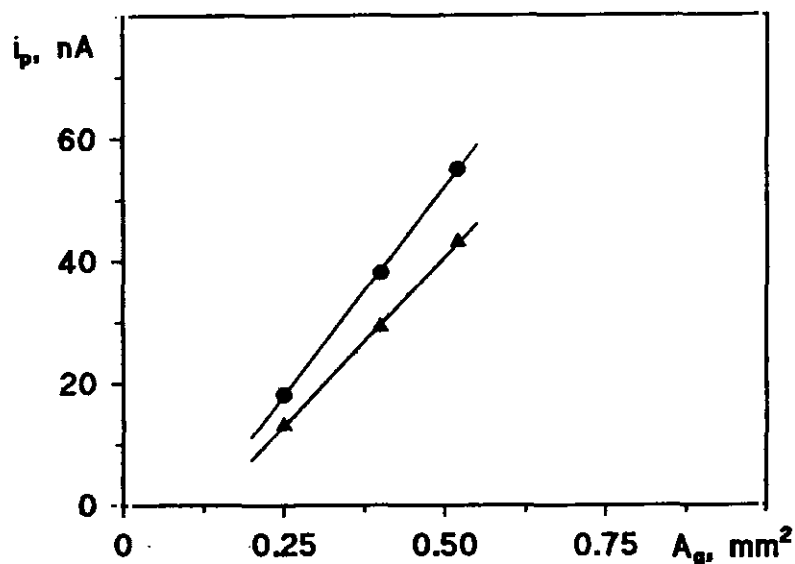


Figura 58. Influencia del tamaño de gota sobre la intensidad de pico de redisolución. Dinoseb 5.0×10^{-7} M (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mVs⁻¹; ΔE -50 mV.

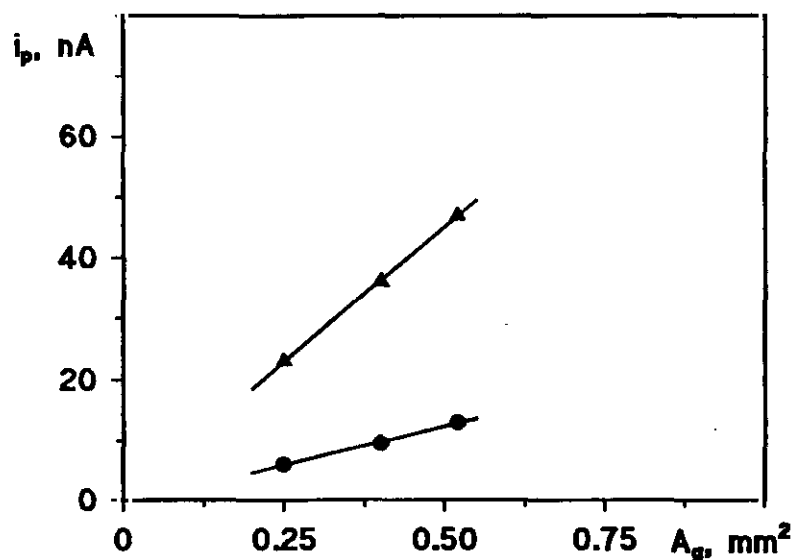


Figura 59. Influencia del tamaño de gota sobre la intensidad de pico de redisolución. (•) Metoprotina 1.0×10^{-7} M y (▲) terbutrina 5.0×10^{-7} M; HClO₄ 0.1 M; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70V; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

III.2.3.6. Efecto de la velocidad de agitación

La agitación de la disolución durante la etapa de acumulación asegura que la especie alcanza la superficie del electrodo y facilita, por tanto, el proceso de adsorción. Es de esperar que a mayores velocidades de agitación de la disolución, sea necesario menos tiempo para que la especie alcance la superficie del electrodo y se produzca, por tanto, la adsorción de manera más efectiva.

Para comprobar este efecto se varió la velocidad de agitación desde 500 hasta 3000 r.p.m., utilizando disoluciones de dinoseb y terbutrina 5.0×10^{-7} mol L⁻¹, y de metoprotrina 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, aplicando tiempos de acumulación de 40 segundos para el dinoseb y de 60 segundos para las triazinas a un potencial de 0.00 V y -0.70 V, respectivamente, y un tiempo de reposo de 15 segundos. Los valores de i_p en función de la velocidad de agitación se muestran en la Tabla XLVIII y la representación gráfica correspondiente en las Figuras 60 y 61.

Como se puede apreciar, la intensidad de pico de los tres herbicidas aumenta con la velocidad de agitación, especialmente en el tramo inicial, siendo el incremento menos acusado cuanto mayor es la velocidad, y estabilizándose prácticamente a partir de 2000 r.p.m., aproximadamente. A la vista de los resultados obtenidos se ha utilizado para posteriores estudios una velocidad de 3000 r.p.m.

TABLA XLVIII

Efecto de la velocidad de barrido sobre la señal de redisolución

(Condiciones experimentales en Figuras 60 y 61)

v_{ag} , r.p.m.	i_p , nA			
	dinoseb	metoprotina	terbutrina	
	5.0×10^{-7} M	1.0×10^{-7} M	5.0×10^{-7} M	
500	36.5*	38.0**	6.0	32.0
1000	42.0	42.5	10.5	42.0
1500	46.5	44.0	11.5	45.0
2000	50.0	48.0	12.5	47.0
2500	54.0	48.5	13.5	47.0
3000	54.5	50.0	13.5	48.0

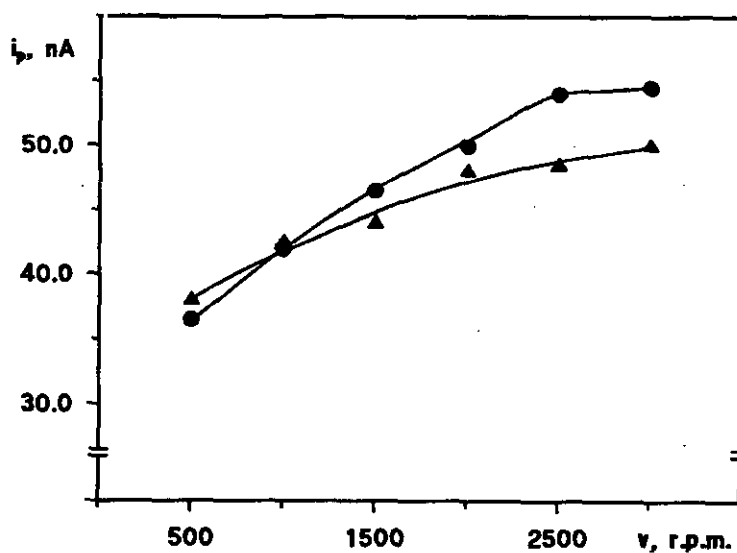
*, 1^{er} pico y **, 2^o pico

Figura 60. Influencia de la velocidad de agitación sobre la intensidad de pico de redisolución. Dinoseb 5.0×10^{-7} M (●) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

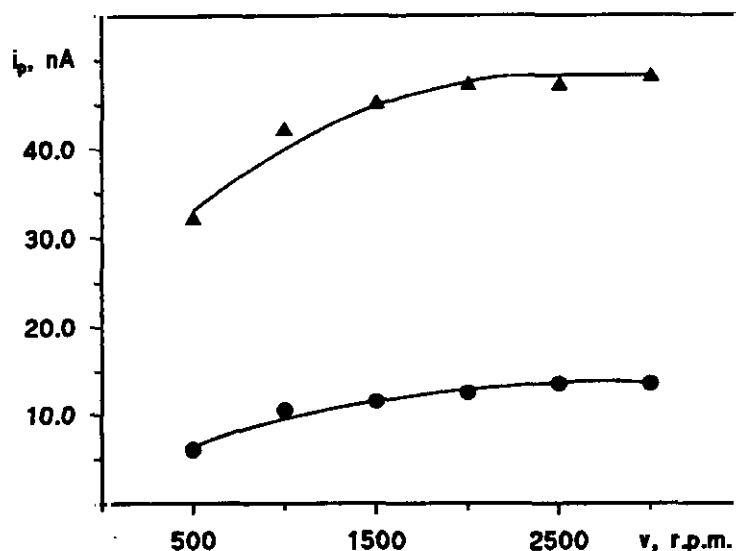


Figura 61. Influencia de la velocidad de agitación sobre la intensidad de pico de redisolución. (●) Metoprotina 1.0×10^{-7} M y (▲) terbutrina 5.0×10^{-7} M; HClO_4 0.1 M; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

III.2.3.7. Efecto de la velocidad de barrido de potencial

En las técnicas voltamperométricas la velocidad de barrido de potencial juega un papel esencial en la intensidad registrada (143). En general, se utilizan velocidades de barrido bajas, porque permiten que en cada momento se alcance un equilibrio para la especie que sufre el proceso electroquímico.

El estudio de la influencia de la velocidad de barrido se llevó a cabo utilizando velocidades en el intervalo comprendido entre 2 y 50 mV s^{-1} . Se utilizaron disoluciones de dinoseb y terbutrina $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de metoprotina aplicando tiempos de acumulación de 40 segundos para el dinoseb y de 60 segundos para las triazinas a potenciales de 0.00 V y -0.70 V, res-

pectivamente.

Los resultados obtenidos, tanto de altura como de anchura de pico, se recogen en las Tablas XLIX y L y se representan en las Figuras 62 y 63.

Como puede observarse, mientras que para el dinoseb las intensidades de pico aumentan con la velocidad de barrido en todo el intervalo estudiado, las intensidades de pico de las dos triazinas lo hacen tan sólo para velocidades bajas, para posteriormente estabilizarse alcanzando un valor máximo cuando la velocidad de barrido está comprendida entre 10 y 25 mV s^{-1} .

Por otra parte, la anchura de pico también es función de la velocidad de barrido de potencial. Como se puede observar, en los tres casos, la anchura de pico aumenta considerablemente con la velocidad de barrido, disminuyendo, con ello la selectividad de las medidas.

Por tanto, teniendo en cuenta ambos efectos así como el ligero desplazamiento del potencial de pico hacia la barrera al aumentar la velocidad que se observó en el caso de las dos triazinas, lo que dificulta la medida de los picos, se adoptó un compromiso entre la sensibilidad (intensidad de pico) y la selectividad (anchura de pico), eligiéndose como velocidad óptima para los estudios posteriores 10 mV s^{-1} , ya que era la que mejor relación ofrece entre la intensidad y la anchura de pico.

TABLA XLIX

Influencia de la velocidad de barrido sobre las señales de redisolución
 Dinoseb 5.0×10^{-7} M; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; ΔE -50 mV.

v, mV s^{-1}	PRIMER PICO		SEGUNDO PICO	
	i_p , nA	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	$W_{1/2}$, mV
2	15.0	50	14.5	50
5	31.5	55	33.0	55
10	55.0	60	55.5	60
25	87.0	75	79.0	75
50	127.5	100	125.0	100

TABLA L

Influencia de la velocidad de barrido sobre las señales de redisolución
 Metoprotina 1.0×10^{-7} M; terbutrina 5.0×10^{-7} M; HClO_4 0.1 M; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; ΔE -50 mV.

v, mV s^{-1}	METOPROTRINA		TERBUTRINA	
	i_p , nA	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	$W_{1/2}$, mV
2	7.0	40	22.5	40
5	11.0	60	37.0	50
10	13.0	70	49.5	60
25	13.0	90	52.0	90
50	10.5	100	44.0	100

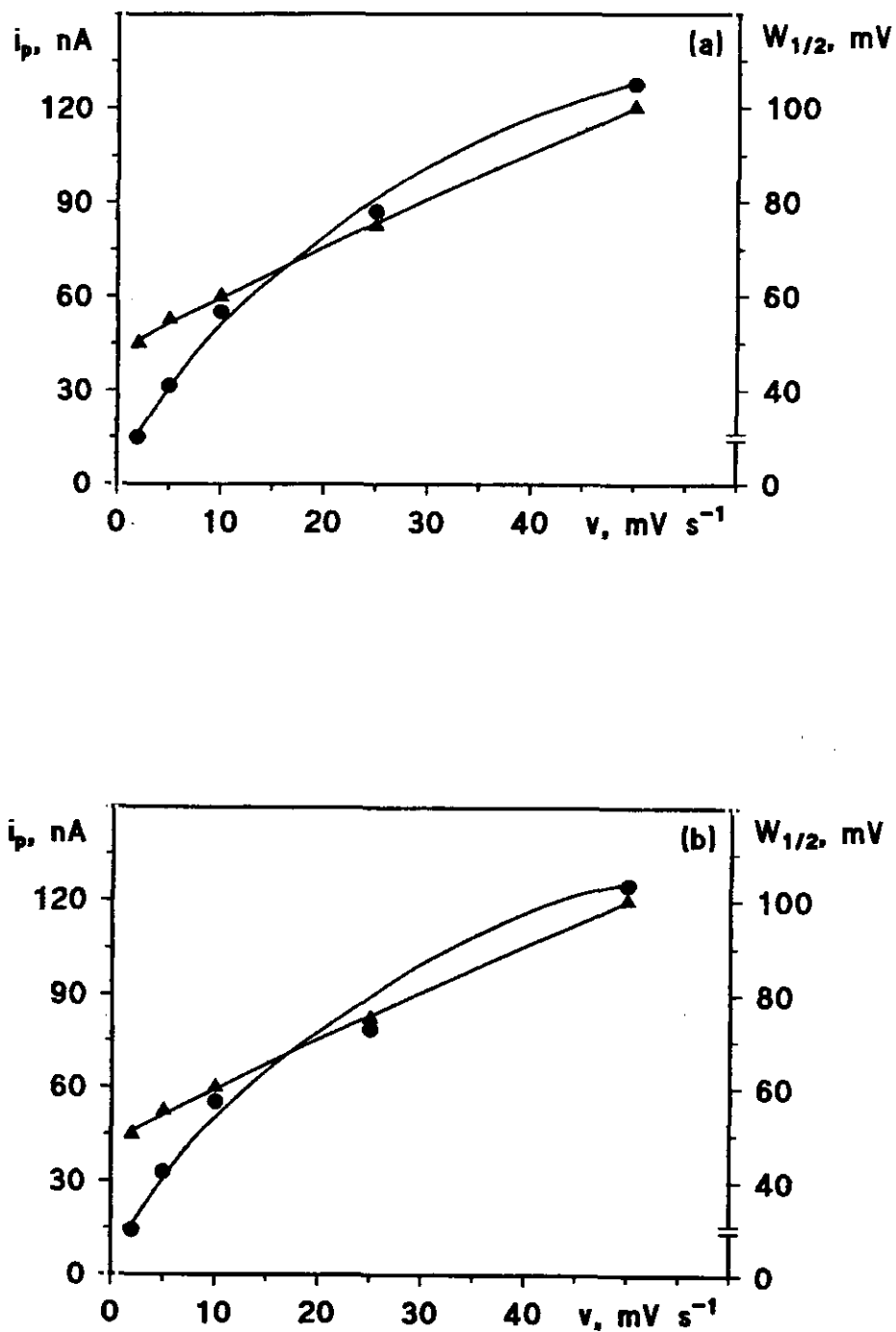


Figura 62. Influencia de la velocidad de barrido en la intensidad (\bullet) y la anchura (\blacktriangle) de pico del dinoseb 5.0×10^{-7} M; (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} 0.00 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; ΔE -50 mV.

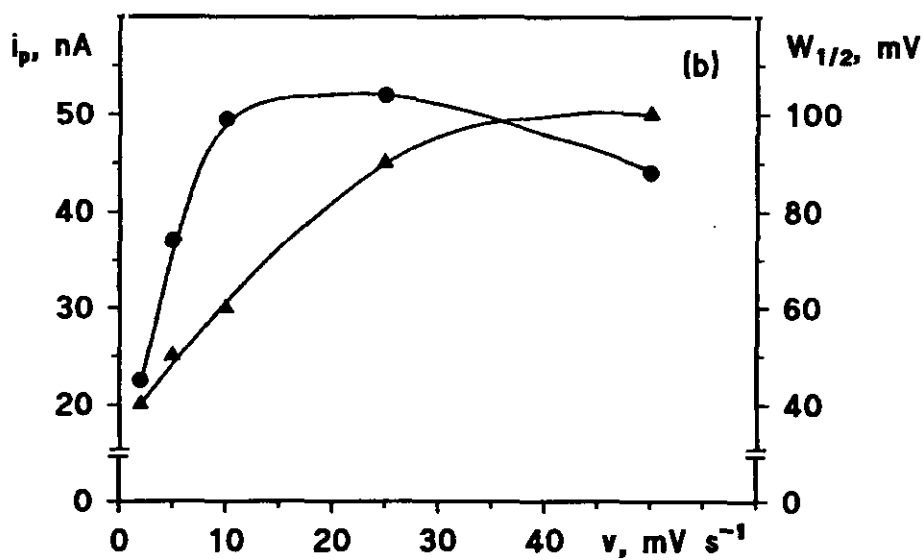
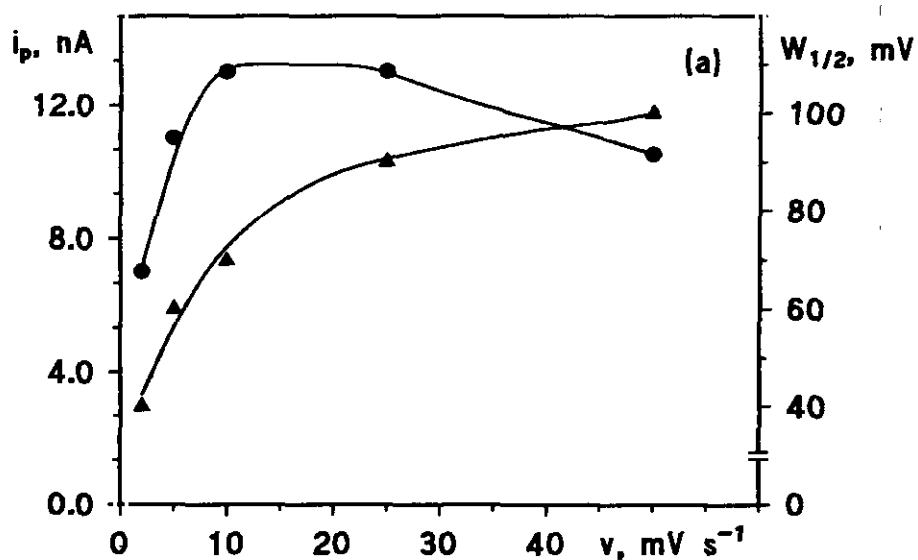


Figura 63. Influencia de la velocidad de barrido en la intensidad (\bullet) y la anchura (\blacktriangle) de (a) metoprolol 1.0×10^{-7} M y (b) terbutyrina 5.0×10^{-7} M. HClO_4 0.1 M; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; E_{ac} -0.70 V; tamaño de gota 0.52 mm^2 ; velocidad de agitación 3000 r.p.m.; ΔE -50 mV.

III.2.3.8. Efecto de la amplitud del impulso

El estudio del efecto de la amplitud del impulso sobre la señal voltamperométrica de redisolución por diferencial de impulsos se llevó a cabo utilizando una disolución del pesticida 5.0×10^{-7} mol L⁻¹, excepto para la metoprotrina que fue de 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, con un período de acumulación de 40 segundos para el dinoseb y de 60 segundos para las dos triazinas, a un potencial de 0.00 V y de -0.70 V, respectivamente, y con la aplicación de los dos únicos valores de amplitud del impulso permitidos por el polarógrafo Metrohm E 626, -10 y -50 mV.

Las intensidades de pico de los herbicidas aumentaron con la amplitud del impulso multiplicándose por un factor de 8 y de 7 para el primero y el segundo pico del dinoseb, respectivamente, y por un factor de 7 en el caso de la metoprotrina y de la terbutrina.

Por otra parte, ni la anchura, ni el potencial de pico se modifican de forma apreciable al variar la amplitud del impulso.

En consecuencia, se ha elegido como valor óptimo para llevar a cabo la redisolución de los tres herbicidas objeto de estudio en esta Memoria una amplitud del impulso de -50 mV.

Con objeto de resumir las condiciones de trabajo escogidas, se recogen todas ellas en forma de Tabla (Tabla LI).

TABLA LI
Condiciones experimentales escogidas en voltamperometría
de adsorción redisolución sobre el HMDE

VARIABLE	INTERVALO EXAMINADO	VALOR ESCOGIDO		
		Dinoseb	Metoprotina	Terbutrina
Electrólito soporte: pH	HClO ₄ : 0.1 - 1.0 B-R 0.1 M: 1.5-12.5	B-R 0.1 M: 5.0	HClO ₄ 0.1 M: 1.0	HClO ₄ 0.1 M: 1.0
Potencial de acumulación, V	0.00 - -0.80	0.00	-0.70	-0.70
Tiempo de acumulación, s	0 - 420	40 y 120	60, 90 y 180	30, 60, 120 y 180
Tiempo de reposo, s	0 - 30	15	15	15
Tamaño de gota, mm ²	0.25 - 0.52	0.52	0.52	0.52
Velocidad de agitación, r.p.m.	0 - 3000	3000	3000	3000
Velocidad de barrido, mV s ⁻¹	2 - 50	10	10	10
Amplitud del impulso, mV	-10 - -50	-50	-50	-50

III.2.4. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DE LOS METODOS DESARROLLADOS

En este apartado se recogen las características analíticas de los métodos de determinación de dinoseb, metoprotina y terbutrina, basados en su adsorción sobre el HMDE y su posterior redisolución mediante voltamperometría diferencial de impulsos en las condiciones experimentales descritas en los apartados anteriores.

III.2.4.1. Dinoseb

Los intervalos de concentración en los que se han obtenido calibrados lineales para el dinoseb en las condiciones óptimas de trabajo, se recogen en la Tabla LII. Los calibrados obtenidos se encuentran representados en las Figuras 64, 65 y 66.

Cuando se comparan los resultados obtenidos a los dos tiempos de acumulación estudiados, se observa un aumento de la sensibilidad, expresada en función de las pendientes de los calibrados, en el intervalo más bajo de concentraciones al aumentar dicho tiempo de 40 segundos a 120 segundos. Sin embargo, este efecto es mucho menos acusado en el siguiente intervalo de concentraciones donde, además, con un tiempo de acumulación de 120 segundos se observa la curvatura de los calibrados debida al recubrimiento completo de la gota de mercurio.

Si, por otro lado, se comparan los resultados obtenidos por esta técnica con aquellos obtenidos mediante polarografía diferencial de impulsos, se observa que los intervalos de linealidad se obtienen ahora para valores de concentración que son aproximadamente cien veces más bajos que cuando se trabajaba sobre el

DME, observándose que la linealidad de las señales de redisolución termina donde empieza la de las señales d.p.p..

TABLA LII
Características de las curvas de calibrado del dinoseb en voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE

	Tiempo de acumulación s	Intervalo de linealidad mol L ⁻¹	r	Pendiente nA L mol ⁻¹ x10 ⁻⁸	Ordenada en el origen nA
1 ^{er} pico	40	3.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸	0.998	1.3 ± 0.3	-0.02 ± 0.2
		1.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷	0.999	1.3 ± 0.1	-0.1 ± 0.5
		1.0x10 ⁻⁷ - 6.0x10 ⁻⁷	0.998	1.1 ± 0.3	1 ± 11
	120	1.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸	0.997	2.8 ± 0.4	0.04 ± 0.2
		1.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷	0.998	1.2 ± 0.1	1.8 ± 0.6
	2 ^o pico	40	3.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸	0.997	1.1 ± 0.6
1.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷			0.999	1.1 ± 0.6	0.03 ± 0.3
1.0x10 ⁻⁷ - 6.0x10 ⁻⁷			0.996	1.0 ± 0.9	1 ± 4
120		1.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸	0.993	2.1 ± 0.4	0.1 ± 0.2
		1.0x10 ⁻⁸ - 4.0x10 ⁻⁸	0.999	1.3 ± 0.1	0.8 ± 0.2

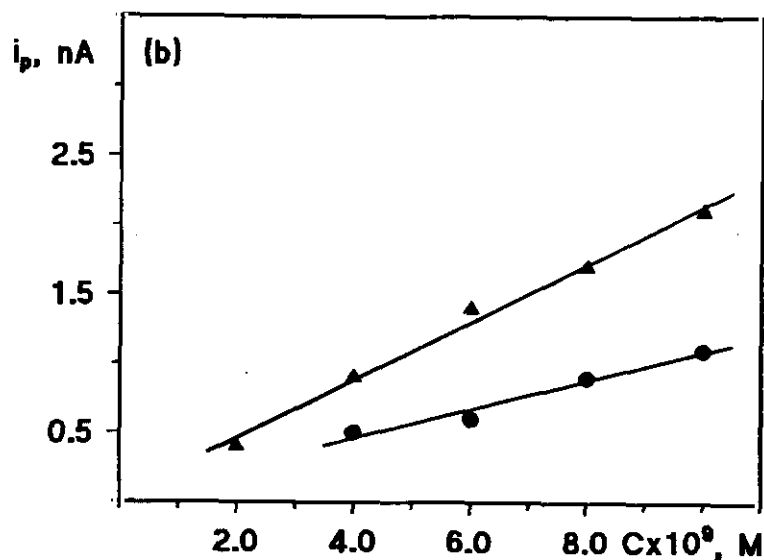
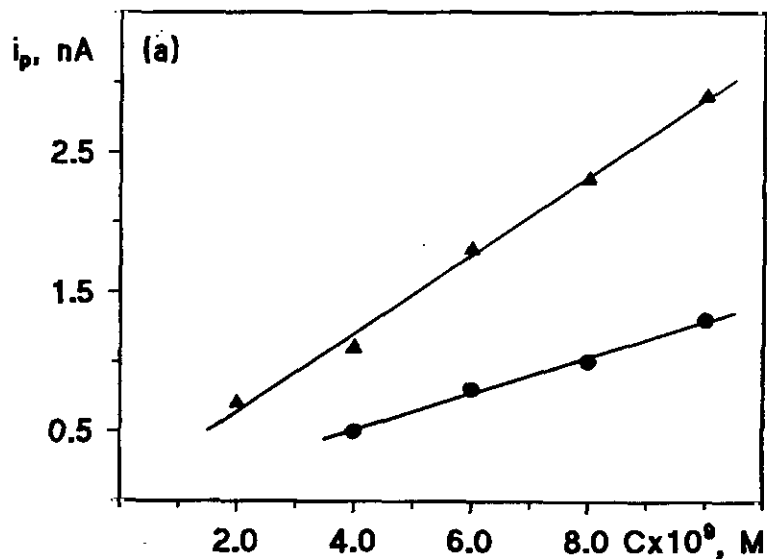


Figura 64. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE, (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} : 40 s (\bullet) y 120 s (Δ); t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

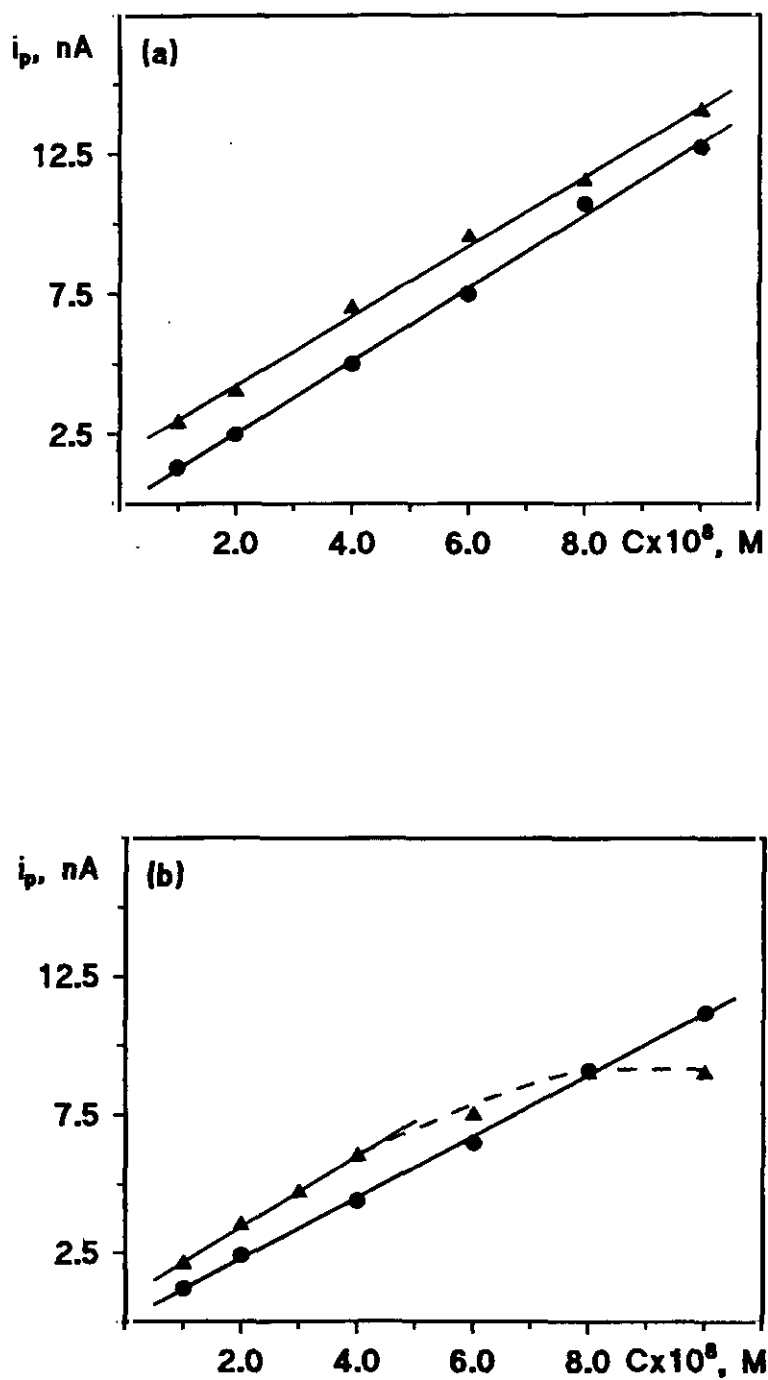


Figura 65. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE, (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} : 40 s (●) y 120 s (▲); t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

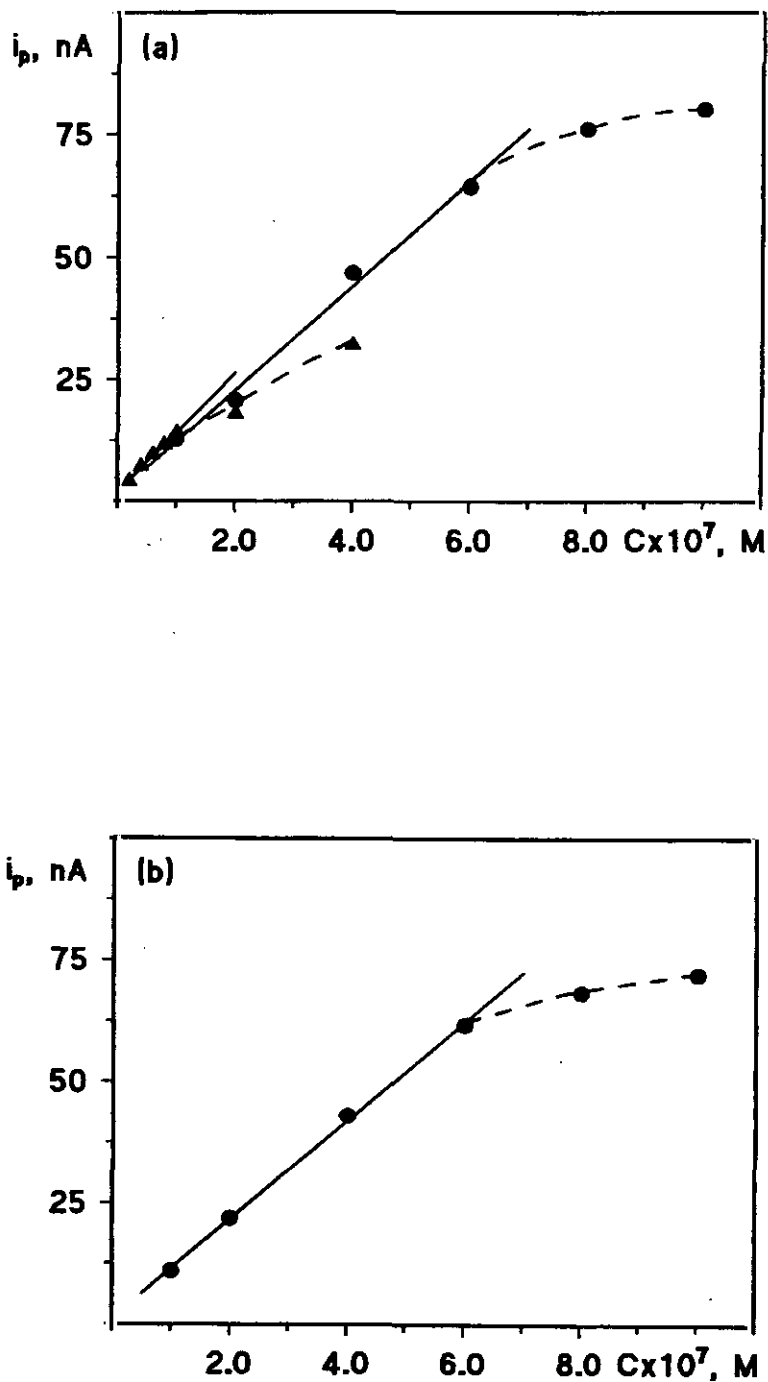


Figura 66. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE, (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} : 40 s (\bullet) y 120 s (\blacktriangle); t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

Con objeto de calcular la precisión de ambos métodos, así como, los límites de determinación y de detección se han seguido los criterios especificados en el apartado III.1.7. de esta Memoria. Los resultados obtenidos para el primer pico, más sensible que el segundo, se recogen en la Tabla LIII.

Los valores obtenidos para la RSD son menores del 10 %, lo que pone de manifiesto la precisión de los métodos desarrollados que, además aumenta con el tiempo de acumulación. Por lo que respecta a los límites de determinación y detección, se observa, como era de esperar, una disminución de sus valores con el aumento del tiempo de acumulación, llegando a ser, aproximadamente, cien veces más bajos que los obtenidos mediante la técnica diferencial de impulsos.

TABLA LIII

Características analíticas para la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE

TIEMPO DE ACUMULACION	RSD*	LÍMITE DE DETERMINACION**	LÍMITE DE DETECCION**
s	%	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹
40	8.4	3.4x10 ⁻⁹	1.0x10 ⁻⁹
120	3.9	1.5x10 ⁻⁹	4.6x10 ⁻⁹

* calculado a partir de 10 alícuotas de dinoseb 6.0x10⁻⁹ M

** calculado a partir de 10 alícuotas de dinoseb 3.0x10⁻⁹ M (t_{ac} 40 s) y 2.0x10⁻⁹ M (t_{ac} 120 s)

III.2.4.2. Metoprotina y terbutrina

Para la metoprotina y la terbutrina se obtuvieron calibrados lineales en los intervalos que se indican en la Tabla LIV, habiéndose representado en las Figuras 67, 68 y 69. Como puede observarse, la pendiente de estos calibrados aumenta con el tiempo de acumulación. Sin embargo, para tiempos de acumulación mayores de 60 segundos la relación entre las pendientes es menor que la obtenida entre los respectivos tiempos de acumulación, con lo que, aunque al aumentar el tiempo de acumulación mejora la sensibilidad, el uso de tiempos de acumulación elevados no es siempre interesante desde el punto de vista del tiempo de análisis requerido. Asimismo, al aumentar el tiempo de acumulación se observa una disminución de la pendiente de un intervalo de linealidad al siguiente, probablemente, por un mayor recubrimiento o saturación de la gota de mercurio.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos anteriormente mediante polarografía d.p., se observa que ahora la linealidad se cumple desde concentraciones de los herbicidas dos órdenes de magnitud menores hasta, aproximadamente, los límites inferiores obtenidos por aquella técnica.

Las características analíticas de los métodos desarrollados utilizando las curvas de calibrado anteriores se resumen en la Tabla LV. Las desviaciones estándar relativas de la terbutrina se calcularon a partir de diez alícuotas de disoluciones 4.0×10^{-8} , 8.0×10^{-9} , 5.0×10^{-9} y 5.0×10^{-9} mol L⁻¹ con tiempos de acumulación, respectivamente, de 30, 60, 120 y 180 segundos. En cuanto a los valores de la desviación estándar relativa para la metoprotina, se calcularon a partir de diez alícuotas de una disolución 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ para tiempos de acumulación de 60 y 90 segundos, y de diez alícuotas de una solución 1.0×10^{-8} mol L⁻¹ cuando el tiempo de acumulación fue de 180 segundos. Teniendo en cuenta los niveles de concentración utilizados, los métodos desarrollados muestran una

precisión bastante buena.

TABLA LIV
Características de las curvas de calibrado de las triazinas en voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE

Herbicida	Tiempo de acumulación s	Intervalo de linealidad mol L ⁻¹	r	Pendiente nA L mol ⁻¹ x10 ⁻⁸	Ordenada en el Origen nA
Metoprotina	60	2.0x10 ⁻⁸ -1.0x10 ⁻⁷	0.996	1.3 ± 0.2	-1 ± 1
		1.0x10 ⁻⁷ -4.0x10 ⁻⁷	0.997	1 ± 1	-2 ± 11
	90	2.0x10 ⁻⁸ -2.0x10 ⁻⁷	0.998	1.6 ± 0.1	0.8 ± 1
	180	8.0x10 ⁻⁹ -2.0x10 ⁻⁷	0.999	2.3 ± 0.1	-0.9 ± 0.7
	Terbutrina	30	8.0x10 ⁻⁹ -1.0x10 ⁻⁷	0.999	0.88 ± 0.04
1.0x10 ⁻⁷ -4.0x10 ⁻⁶			0.999	1.2 ± 0.2	-2 ± 4
60		5.0x10 ⁻⁹ -1.0x10 ⁻⁸	0.999	2.0 ± 0.1	-0.8 ± 0.4
		1.0x10 ⁻⁸ -2.0x10 ⁻⁷	0.999	1.8 ± 0.1	-0.2 ± 0.1
120		2.0x10 ⁻⁹ -1.0x10 ⁻⁸	0.999	3.2 ± 0.2	-0.2 ± 0.1
		1.0x10 ⁻⁸ -2.0x10 ⁻⁷	0.999	2.3 ± 0.1	0.9 ± 1
180		2.0x10 ⁻⁹ -1.0x10 ⁻⁸	0.999	3.2 ± 0.2	-0.1 ± 0.1
		1.0x10 ⁻⁸ -2.0x10 ⁻⁷	0.999	2.3 ± 0.1	1.6 ± 0.8

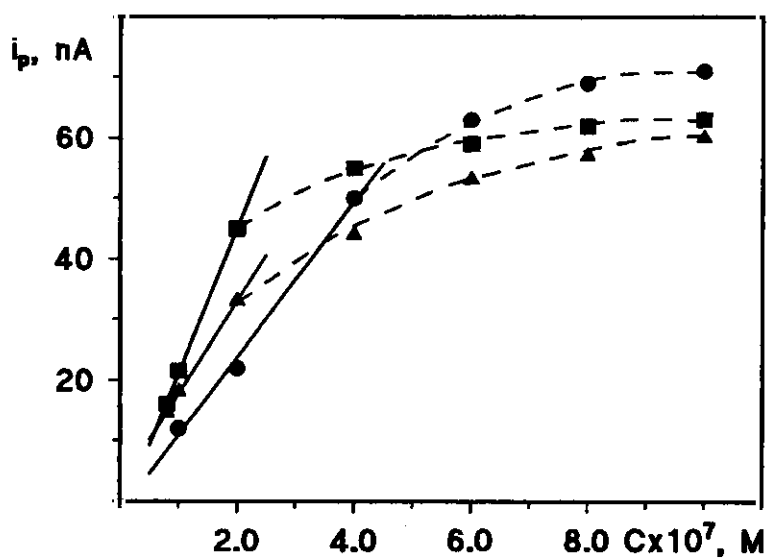
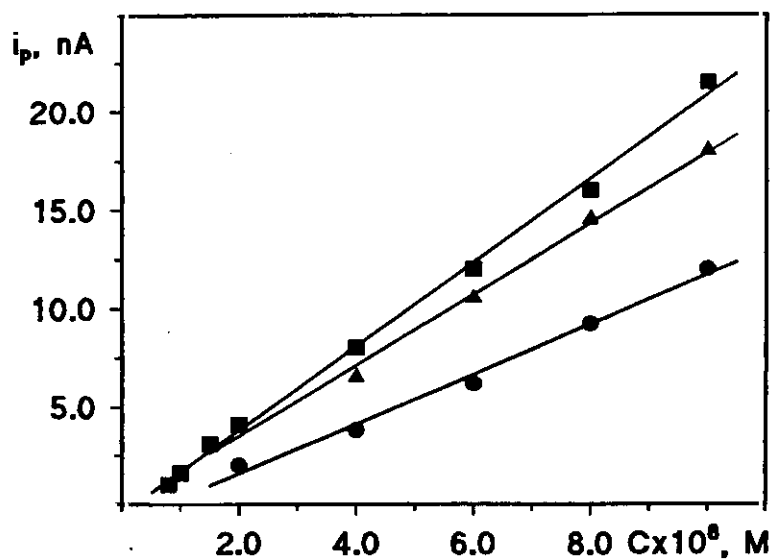


Figura 67. Curvas de calibrado para la determinación de metoprolol por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE. HClO_4 , 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac} : 60 s (\circ), 90 s (Δ) y 180 s (\blacksquare); t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

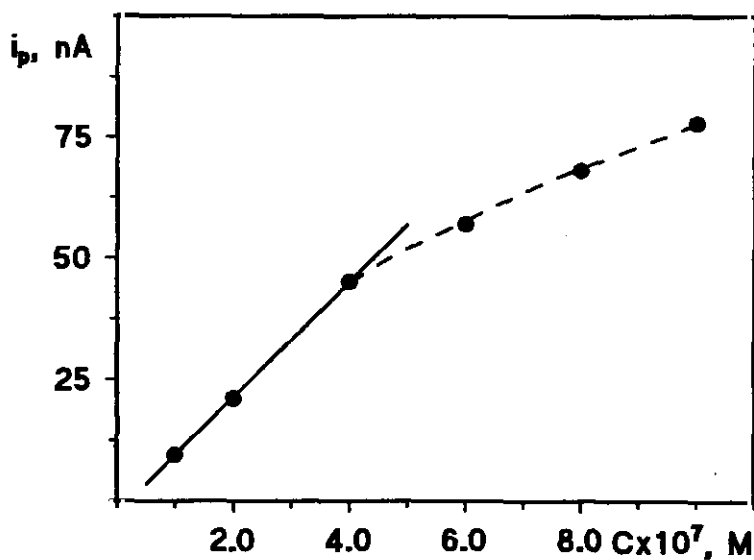
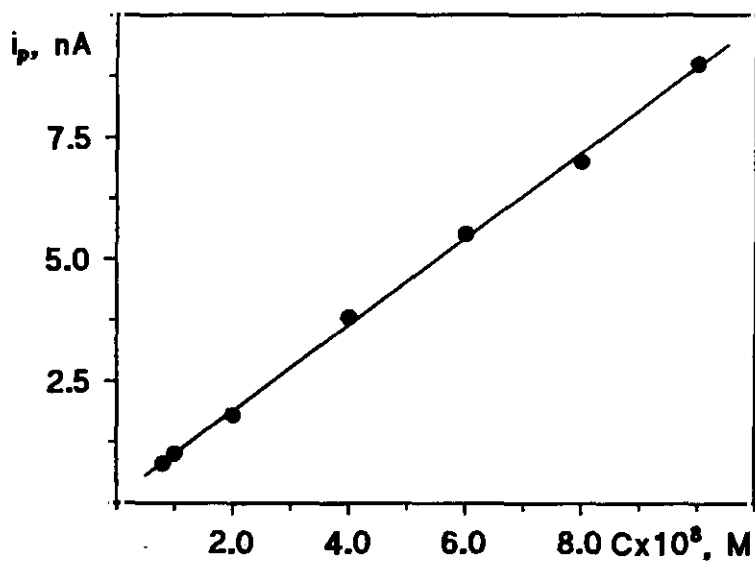


Figura 68. Curvas de calibrado para la determinación de terbutrina por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE. HClO, 0.1 M; E_{sc} -0.70 V; t_{sc} 30 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; velocidad agitación 3000 r.p.m.; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; ΔE -50 mV.

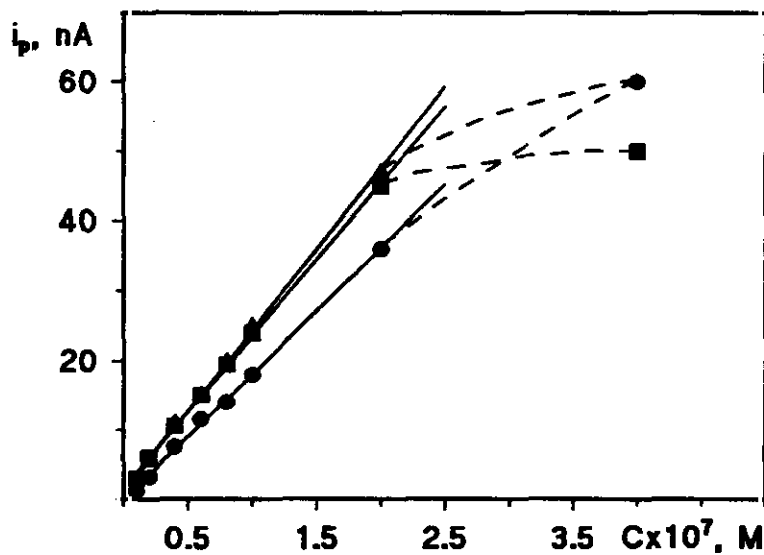
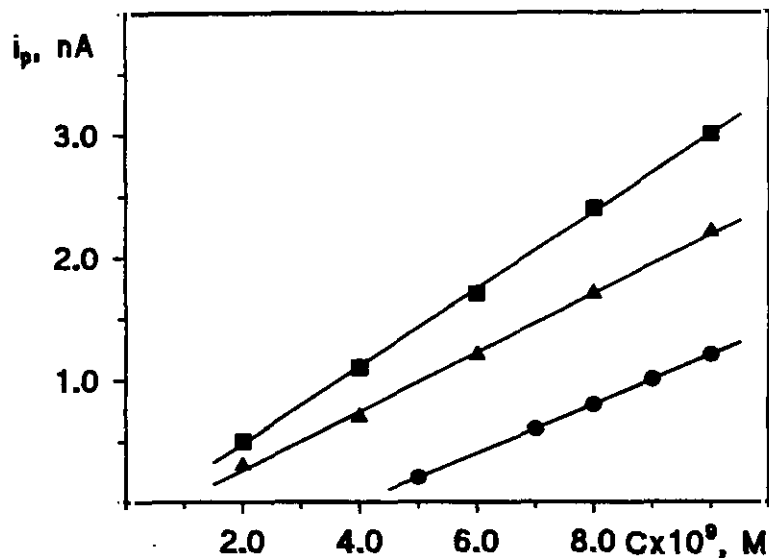


Figura 69. Curvas de calibrado para la determinación de terbutrina por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE. HClO₄, 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac}: 60 s (●), 120 s (▲) y 180 s (■); t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

TABLA LV
Características analíticas para la determinación de las s-triazinas
por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE

Herbicida	Tiempo de acumulación s	RSD %	Límite de determinación mol L ⁻¹	Límite de detección mol L ⁻¹
Metoprotina	60	3.4	2.7x10 ⁻⁸	8.1x10 ⁻⁹
	90	3.4	1.5x10 ⁻⁸	4.6x10 ⁻⁹
	180	5.0	8.0x10 ⁻⁹	2.4x10 ⁻⁹
Terbutrina	30	5.5	5.7x10 ⁻⁹	1.7x10 ⁻⁹
	60	3.9	2.5x10 ⁻⁹	7.5x10 ⁻¹⁰
	120	4.9	2.0x10 ⁻⁹	5.9x10 ⁻¹⁰
	180	3.1	1.7x10 ⁻⁹	5.2x10 ⁻¹⁰

Los límites de determinación y detección se calcularon siguiendo los criterios mencionados anteriormente a partir de la desviación estándar calculada para disoluciones de metoprotina 2.0x10⁻⁸ mol L⁻¹ con tiempos de acumulación de 60 y 90 segundos y 8.0x10⁻⁹ mol L⁻¹ cuando el tiempo de acumulación era de 180 segundos; en cuanto a la terbutrina, las disoluciones utilizadas con este propósito fueron 8.0x10⁻⁹, 5.0x10⁻⁹, 2.0x10⁻⁹ y 2.0x10⁻⁹ mol L⁻¹ para tiempos de acumulación de 30, 60, 120 y 180 segundos, respectivamente.

Los límites de determinación y detección más bajos se obtuvieron para tiempos de acumulación de 180 segundos, debido a que con este tiempo se produce una mayor adsorción del analito. Sin embargo, como era de esperar, estos límites no son mucho mejores que los obtenidos con tiempos de acumula

ción más bajos, lo que indica, una vez más, que no es necesario utilizar tiempos de acumulación altos teniendo en cuenta el tiempo de análisis que requieren.

Como puede observarse, los límites de determinación y detección obtenidos para el dinoseb y la terbutrina son del mismo orden, mientras que para la metoprotina son algo mayores. El hecho de que el método desarrollado para la metoprotina no sea tan sensible como los métodos desarrollados para el dinoseb y para la terbutrina parece indicar que la adsorción de la primera sobre la gota de mercurio es más débil que en los otros dos casos.

Por otro lado, cuando se comparan las características analíticas de los métodos desarrollados para la metoprotina y para la terbutrina con las obtenidas con la técnica diferencial de impulsos, se observa que la precisión es del mismo orden, mientras que los límites de determinación y detección son entre diez y quince veces más bajos cuando se utiliza voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, lo que, como en el caso del dinoseb, pone de manifiesto la gran utilidad de esta técnica para llevar a cabo determinaciones a bajos niveles de concentración.

III.2.5. ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

En este apartado se ha procedido a estudiar, mediante voltamperometría de adsorción redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio utilizando diferencial de impulsos, la influencia de la presencia de diversos pesticidas sobre los valores de i_p y E_p de cada uno de los tres herbicidas objeto de estudio en esta Memoria. Para ello, se han formado todas las parejas posibles entre los tres herbicidas y, además, se ha estudiado la influencia que ejerce el DNOC (4,6-dinitroortocresol), otro herbicida dinitroderivado, sobre el dinoseb, así como, la influencia que ejercen las clorotriazinas propazina y simazina sobre

la metoprotrina y sobre la terbutrina.

III.2.5.1. Influencia de la presencia de otros herbicidas sobre la respuesta voltamperométrica del dinoseb

El estudio de interferencias sobre el dinoseb se ha realizado fijando su concentración en 6.0×10^{-9} mol L⁻¹ y variando la concentración del plaguicida considerado como interferente en el intervalo 1.0×10^{-9} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹. Las condiciones experimentales empleadas son las especificadas como óptimas para la determinación del dinoseb en la Tabla LI, utilizándose tiempos de acumulación de 40 y de 120 segundos. En estas condiciones el DNOC presenta dos picos de reducción a los mismos potenciales aproximadamente que el dinoseb (-0.21 V y -0.36 V) presentando, además, propiedades adsorptivas sobre el electrodo de mercurio (61). En cuanto a las triazinas ensayadas, los picos de reducción de la metoprotrina y la terbutrina aparecen, en estas condiciones, a -1.11 V y -1.14 V, respectivamente.

La presencia de DNOC da lugar, como era previsible, a un aumento de las intensidades de los dos picos del dinoseb a partir de relaciones molares dinoseb:interferente de 1:0.3 para tiempos de acumulación de 40 segundos y de 1:0.2 cuando el tiempo de acumulación utilizado es de 120 segundos. Estos resultados se encuentran recogidos en la Tabla LVI.

Por lo que se refiere al efecto de la metoprotrina y de la terbutrina sobre la respuesta de redisolución del dinoseb, no se ha apreciado ningún cambio significativo ni en el valor del potencial de pico, ni en los valores de las intensidades de pico del dinoseb cuando se encuentra en presencia de estas triazinas hasta una relación molar dinoseb:interferente de 1:20. Esto puede ser debido a que, aunque a pH 5.0 estas triazinas todavía muestran propiedades

adsorptivas sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, su adsorción no es tan fuerte en este medio como en medio HClO_4 , siendo, en cualquier caso, más débil que la del dinoseb, lo que minimiza el efecto competitivo de adsorción sobre el electrodo entre ellas y el dinoseb.

TABLA LVI

Estudio de interferencias sobre la señal del dinoseb
mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Dinoseb 6.0×10^{-9} M; Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Interferente	t_{ac} , s	$C_{interferente}$, M	PRIMER PICO		SEGUNDO PICO	
			i_p , nA	ϵ^* , %	i_p , nA	ϵ^* , %
DNOC	40	-	0.8	--	0.7	--
		1.0×10^{-9}	0.8	--	0.7	--
		2.0×10^{-9}	0.9	10	0.8	14
		4.0×10^{-9}	1.0	25	0.9	28
		6.0×10^{-9}	1.1	38	1.0	43
	120	-	1.7	--	1.3	--
		1.0×10^{-9}	1.8	6	1.4	8
		2.0×10^{-9}	1.9	12	1.5	15
		4.0×10^{-9}	2.0	18	1.8	38
		6.0×10^{-9}	2.3	35	1.9	46

*, error relativo referido a la intensidad

III.2.5.2. Influencia de otros herbicidas sobre las respuestas voltamperométricas de la metoprotrina y de la terbutrina

El estudio de interferencias sobre la metoprotrina y sobre la terbutrina se ha realizado fijando su concentración en 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ y variando la concentración del plaguicida considerado como interferente en el intervalo 2.0×10^{-9} - 5.0×10^{-7} mol L⁻¹. Las condiciones experimentales empleadas son las especificadas como óptimas para la determinación de la metoprotrina y de la terbutrina en la Tabla LI, utilizándose tiempos de acumulación de 60 y de 180 segundos.

En estas condiciones, la simazina y la propazina mostraron un pico a -0.84 V y -0.87 V, respectivamente, siendo sus intensidades y potenciales de pico independientes del tiempo de acumulación. Por otro lado, el dinoseb presenta dos picos a +0.04 V y -0.12 V, cuya intensidad aumenta con el tiempo de acumulación, lo que, como era de esperar, demuestra su adsorción sobre el electrodo de mercurio. En consecuencia, puede predecirse una adsorción competitiva entre el dinoseb, la terbutrina y la metoprotrina.

Los valores de la intensidad de pico para la metoprotrina y para la terbutrina en presencia de distintas concentraciones de los herbicidas interferentes se han recogido en las Tablas LVII y LVIII, respectivamente. Como puede observarse, el pico de redisolución obtenido para la metoprotrina y para la terbutrina aumentó en todos los casos con la concentración de interferente, excepto en presencia de dinoseb, donde se obtuvieron errores negativos. Esto es debido, por un lado, a que los potenciales de pico de las s-triazinas se encuentran muy próximos entre sí, de manera que cuando se encuentran en la misma disolución se produce su solapamiento, aumentando la intensidad total de pico. En cuanto a la disminución observada en las intensidades de pico de la metoprotrina y la terbutrina en presencia de dinoseb, ésta se debe a la adsorción espontánea de este herbicida sobre el electrodo de gota colgante de mercurio,

adsorción que reduce la eficiencia adsortiva tanto de la metoprotina, como de la terbutrina.

TABLA LVII

Estudio de interferencias sobre la señal de la metoprotina
mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Metoprotina 5.0×10^{-8} M; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Interferente	$C_{\text{Interferente}}, \text{ M}$	$t_{ac} = 60 \text{ s}$		$t_{ac} = 180 \text{ s}$	
		$i_p, \text{ nA}$	$\epsilon^*, \%$	$i_p, \text{ nA}$	$\epsilon^*, \%$
Dinoseb	-	5.2	---	11.0	---
	5.0×10^{-9}	5.2	---	10.8	- 1.8
	8.0×10^{-9}	5.0	-3.8	10.4	- 5.4
	1.0×10^{-8}	4.9	-5.8	9.9	-10.0
	2.0×10^{-8}	4.8	-7.7	8.5	-22.7
Propazina	-	4.4	---	9.9	---
	1.0×10^{-8}	4.5	2.3	10.0	1.0
	2.0×10^{-8}	4.6	4.5	10.0	1.0
	4.0×10^{-8}	4.6	4.5	10.5	6.1
	5.0×10^{-8}	4.6	4.5	11.2	13.1
Simazina	-	5.3	---	10.9	---
	5.0×10^{-9}	5.3	---	10.9	---
	1.0×10^{-8}	5.6	5.7	11.1	1.8
	2.0×10^{-8}	5.9	11.3	11.8	8.3
	4.0×10^{-8}	6.0	13.2	11.9	9.2
Terbutrina	-	5.0	---	10.7	---
	2.0×10^{-9}	5.0	---	10.7	---
	4.0×10^{-9}	5.1	2.0	10.7	---
	6.0×10^{-9}	5.2	4.0	10.9	1.9
	8.0×10^{-9}	5.4	8.0	11.1	3.7
	1.0×10^{-8}	5.7	14.0	11.7	9.4

*, error relativo referido a la intensidad

TABLA LVIII

Estudio de interferencias sobre la señal de la terbutrina
mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Terbutrina 5.0×10^{-8} M; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Interferente	$C_{\text{Interferente}}$, M	$t_{ac} = 60 \text{ s}$		$t_{ac} = 180 \text{ s}$	
		i_p , nA	ϵ^* , %	i_p , nA	ϵ^* , %
Dinoseb	-	9.0	---	12.5	---
	6.0×10^{-9}	9.0	---	12.5	---
	1.0×10^{-8}	8.5	- 5.6	11.5	- 8.0
	4.0×10^{-8}	8.5	- 5.6	11.0	-12.0
	6.0×10^{-8}	8.0	-11.1	9.5	-24.0
Propazina	-	9.0	---	12.5	---
	8.0×10^{-9}	9.0	---	12.5	---
	1.0×10^{-8}	10.0	11.1	13.0	4.0
	2.0×10^{-8}	10.5	16.7	13.0	4.0
	4.0×10^{-8}	11.5	27.8	14.5	16.0
Simazina	-	9.0	---	12.5	---
	5.0×10^{-8}	9.0	---	12.5	---
	1.0×10^{-7}	9.0	---	12.5	---
	2.0×10^{-7}	9.5	5.5	13.0	4.0
	5.0×10^{-7}	12.0	33.3	13.0	4.0
Metoprotrina	-	9.0	---	12.5	---
	6.0×10^{-9}	9.0	---	12.5	---
	8.0×10^{-9}	10.0	11.1	13.5	8.0
	1.0×10^{-8}	10.0	11.1	13.5	8.0
	2.0×10^{-8}	11.0	22.2	14.0	12.0
	5.0×10^{-8}	14.0	55.5	16.0	28.0

*, error relativo referido a la intensidad

Como era de esperar, para el caso de las triazinas, la interferencia más importante la produce la terbutrina sobre la metoprotrina y, a su vez, la metoprotrina sobre la terbutrina debido a las propiedades adsortivas que ambas

presentan sobre el electrodo de trabajo. Las otras dos triazinas, simazina y propazina, interfieren en mucha menor medida, ya que al no adsorberse sobre la superficie del electrodo no se preconcentran, y por tanto sólo modifican la respuesta de adsorción-redisolución de la metoprotrina o de la terbutrina debido a la corriente de difusión correspondiente, lo que origina una baja contribución a la intensidad total medida.

También se ha comparado la interferencia de cada pesticida para los dos períodos de acumulación ensayados. Los resultados difieren en función del comportamiento adsortivo del pesticida interferente. La metoprotrina y la terbutrina producen mayor interferencia, cada una sobre la otra, para el período de 60 segundos, indicando que para tiempos largos no se produce aditividad de las intensidades de redisolución de las triazinas adsorbidas sobre el electrodo de mercurio. El dinoseb, por el contrario, produce más interferencia cuando se emplean 180 segundos de acumulación, debido a su mayor adsorción sobre la superficie del electrodo, y, por tanto, a un incremento del efecto competitivo que se establece con la metoprotrina o con la terbutrina, disminuyendo la efectividad de adsorción de las dos triazinas.

En cuanto a las dos clorotriazinas, propazina y simazina, en general, ambas producen mayor interferencia para el período de 60 segundos, ya que la intensidad de pico debida a su reducción no aumenta con el tiempo de acumulación, por carecer de propiedades adsortivas, mientras que sí lo hace la respuesta de adsorción-redisolución de la metoprotrina y de la terbutrina.

Con objeto de comparar la selectividad de estos métodos con la de los métodos polarográficos desarrollados para estos mismos herbicidas, se han buscado las relaciones molares metoprotrina:interferente y terbutrina:interferente que producen un error relativo aproximado en la intensidad del 10 %. Para la metoprotrina estas relaciones resultaron ser de 1:0.8, 1:0.4, 1:0.4 y 1:0.2 cuando

se utilizó un tiempo de acumulación de 60 segundos y de 1:0.4, 1:1, 1:0.8 y 1:0.2 con un tiempo de acumulación de 180 segundos, para el dinoseb, la propazina, la simazina y la terbutrina, respectivamente. En cuanto a la terbutrina, estas relaciones molares fueron de 1:1, 1:0.2, 1:6 y 1:0.2 para un tiempo de acumulación de 60 segundos, y de 1:0.8, 1:0.8, 1:10 y 1:0.4 para un tiempo de acumulación de 180 segundos, para el dinoseb, la propazina, la simazina y la metoprotrina, respectivamente.

Como puede observarse, la selectividad en voltamperometría de adsorción-redisolución es, en líneas generales, similar a la obtenida con los métodos polarográficos en lo que a las interferencias de las distintas triazinas entre sí se refiere. Se observa, no obstante, que la propazina interfiere antes en los métodos voltamperométricos de adsorción-redisolución, mientras que con la simazina ocurre lo contrario, debido probablemente a la menor anchura de los picos de adsorción dando lugar a un menor solapamiento con el pico de la simazina. Naturalmente, ahora, el dinoseb, a pesar de que sus picos aparecen a potenciales lejanos a los de las señales de las triazinas, sí interfiere, ya que presenta una adsorción sobre el electrodo de mercurio lo suficientemente fuerte como para causar la interferencia comentada en los métodos voltamperométricos de adsorción-redisolución de las dos triazinas estudiadas.

III.2.5.3. Curvas de calibrado de los herbicidas en presencia de interferentes

Con objeto de comprobar los resultados obtenidos en los apartados anteriores, con respecto al efecto interferente de la metoprotrina y de la terbutrina sobre las señales voltamperométricas de adsorción-redisolución del dinoseb, del dinoseb y la terbutrina sobre la señal de redisolución de la metoprotrina, y del dinoseb y de la metoprotrina sobre la señal de redisolución de la terbutrina, en este apartado se ha procedido a efectuar calibrados de cada

uno de estos tres herbicidas, en ausencia y en presencia de cada uno de los otros dos, en el intervalo de concentraciones entre 1.0×10^{-8} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ con tiempos de acumulación de 40 segundos para el dinoseb y de 60 segundos para las triazinas. Para ello, se ha fijado la concentración del plaguicida considerado como interferente a tres niveles: 1.0×10^{-8} mol L⁻¹, 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-7} mol L⁻¹. Todos estos estudios, realizados mediante voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, se han realizado en las condiciones experimentales especificadas en la Tabla LI.

Como es sabido, según el tipo de influencia que ejerza sobre la curva de calibrado la presencia de la matriz y/o otros analitos se habla de:

- 1.- Efecto matriz: el efecto sobre la señal es proporcional a la concentración de analito problema. Está caracterizado porque el calibrado obtenido con patrones presenta una pendiente distinta al calibrado en el medio de trabajo real, es decir, la sensibilidad del procedimiento analítico es distinta debido a la presencia de la matriz.
- 2.- Efecto interferente: alguna o algunas especies presentes en la matriz dan señal analítica con el sensor utilizado, pero sin modificar su sensibilidad para el problema.
- 3.- Ocurren simultáneamente ambos efectos.

Con objeto de comprobar la presencia o ausencia de estos efectos, una vez obtenidos los calibrados mencionados anteriormente, se han aplicado los ensayos correspondientes para evaluar la igualdad de sensibilidades empíricas y términos independientes empíricos, al nivel de significación del 0.05, en la forma habitual (152).

Los calibrados obtenidos para la determinación de dinoseb en medio Britton-Robinson 0.1 M a pH 5.0 en el intervalo de concentración 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ en presencia de metoprotina como interferente se encuentran representados en la Figura 70; por otro lado, los calibrados obtenidos para la determinación de metoprotina en medio HClO₄ 0.1 M en el intervalo de concentración 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ en presencia de dinoseb como interferente se encuentran representados en la Figura 71. Las características de estos calibrados se han recogido en la Tabla LIX.

Como puede apreciarse, en todos los casos se obtienen calibrados lineales, tanto para el dinoseb en presencia de metoprotina, como para esta última en presencia del primero.

Cuando se determina dinoseb en presencia de metoprotina no se aprecian, como era de esperar, variaciones significativas en las características de las curvas de calibrado obtenidas cuando el interferente se encuentra presente en los dos niveles de concentración más bajos de los tres estudiados. Sin embargo, cuando la metoprotina se encuentra presente en concentración 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, al nivel de significación del 0.05, se observa un pequeño efecto matriz sobre el primer pico de redisolución del dinoseb que se traduce en un aumento de la pendiente del calibrado obtenido en presencia de metoprotina con respecto al obtenido en ausencia de este herbicida.

Por otro lado, cuando se determina metoprotina en presencia de dinoseb, no se obtienen diferencias significativas ni entre las ordenadas ni entre las pendientes de los correspondientes calibrados. Sin embargo, se observa una tendencia de las pendientes de los calibrados a disminuir con el aumento de la concentración de dinoseb presente, lo que hace que, para concentraciones de dinoseb mayores de 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ sea de esperar un efecto significativo debido a la adsorción, más fuerte, del dinoseb sobre el electrodo.

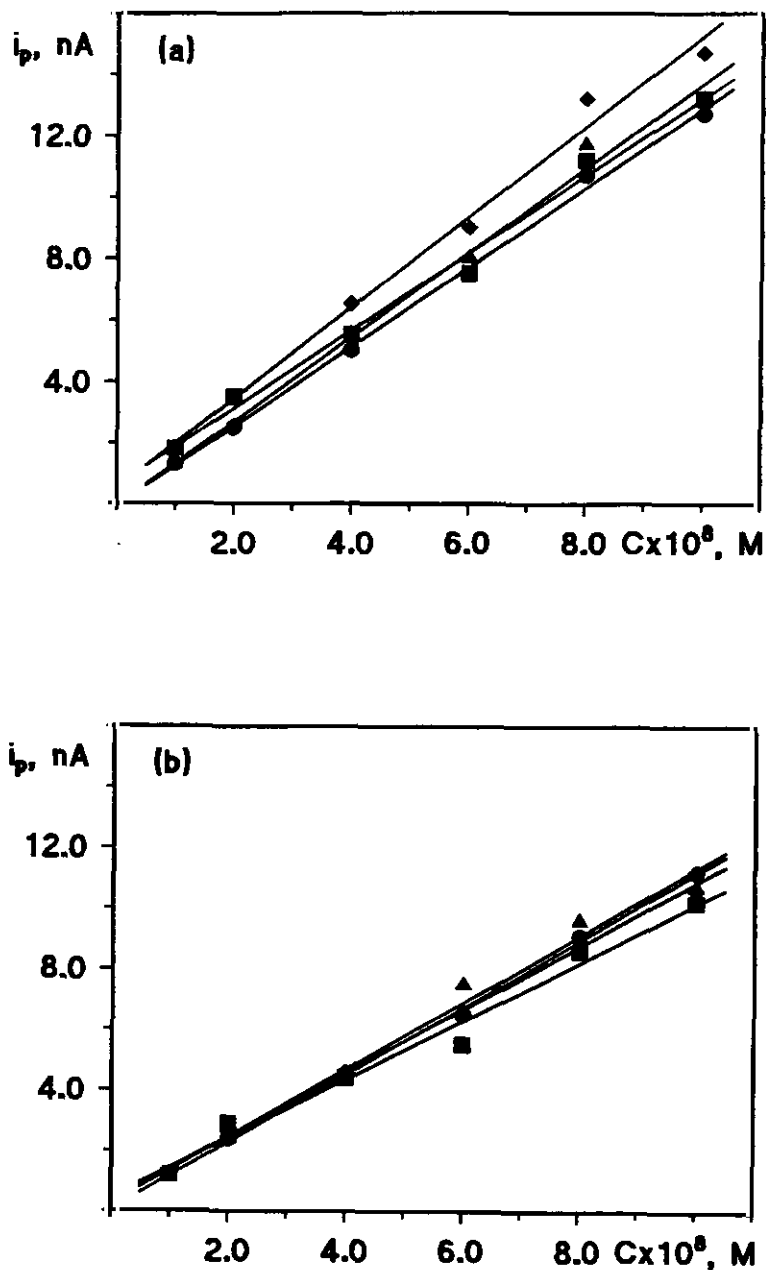


Figura 70. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE en ausencia (\bullet) y presencia de metoprotina 1.0×10^{-8} M (\blacktriangle), 5.0×10^{-8} M (\blacksquare) y 1.0×10^{-7} M (\blacklozenge). (a) 1^{er} pico y (b) 2^{o} pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

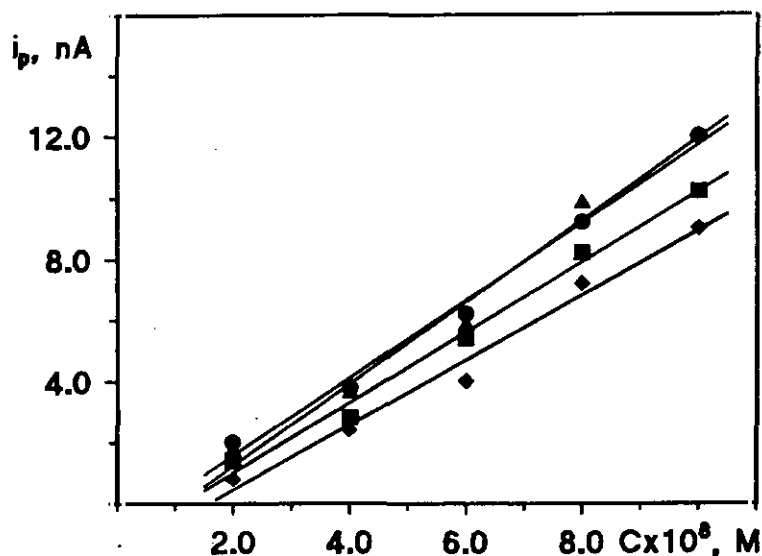


Figura 71. Curvas de calibrado para la determinación de metoprotina por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE en ausencia (•) y presencia de dinoseb 1.0×10^{-8} M (▲), 5.0×10^{-8} M (■) y 1.0×10^{-7} M (◆). HClO_4 , 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Los calibrados obtenidos para el dinoseb en medio Britton-Robinson 0.1 M a pH 5.0 en el intervalo de concentración 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L^{-1} en presencia de terbutrina como interferente, y, por otro lado, para la terbutrina en medio HClO_4 , 0.1 M en el intervalo de concentración 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L^{-1} en presencia de dinoseb como interferente se han representado en las Figuras 72 y 73, respectivamente, recogiendo sus características en la Tabla LX.

Como puede apreciarse, en todos los casos se obtienen calibrados lineales, tanto para el dinoseb en presencia de terbutrina, como para esta última en presencia del primero.

TABLA LIX

Características de las curvas de calibrado de mezclas dinoseb-metoprotina en voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE

ANALITO 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L^{-1}	INTERFERENTE (Concentración, M)	r	Pendiente $\text{nA L mol}^{-1} \times 10^8$	Ordenada en el origen nA
Dinoseb (1 ^{er} pico)	Metoprotina: -	0.999	1.3 ± 0.1	-0.1 ± 0.5
	1.0×10^{-8}	0.996	1.4 ± 0.2	-0.1 ± 1
	5.0×10^{-8}	0.996	1.3 ± 0.2	0.6 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.995	1.5 ± 0.2	0.5 ± 1
Dinoseb (2 ^o pico)	Metoprotina: -	0.999	1.1 ± 0.1	0.1 ± 0.3
	1.0×10^{-8}	0.993	1.1 ± 0.2	0.2 ± 1
	5.0×10^{-8}	0.991	1.0 ± 0.2	0.5 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.998	1.0 ± 0.2	0.4 ± 1
Metoprotina	Dinoseb: -	0.996	1.3 ± 0.2	-1 ± 1
	1.0×10^{-8}	0.992	1.3 ± 0.1	-1 ± 3
	5.0×10^{-8}	0.995	1.2 ± 0.2	-1 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.994	1.1 ± 0.3	-2 ± 2

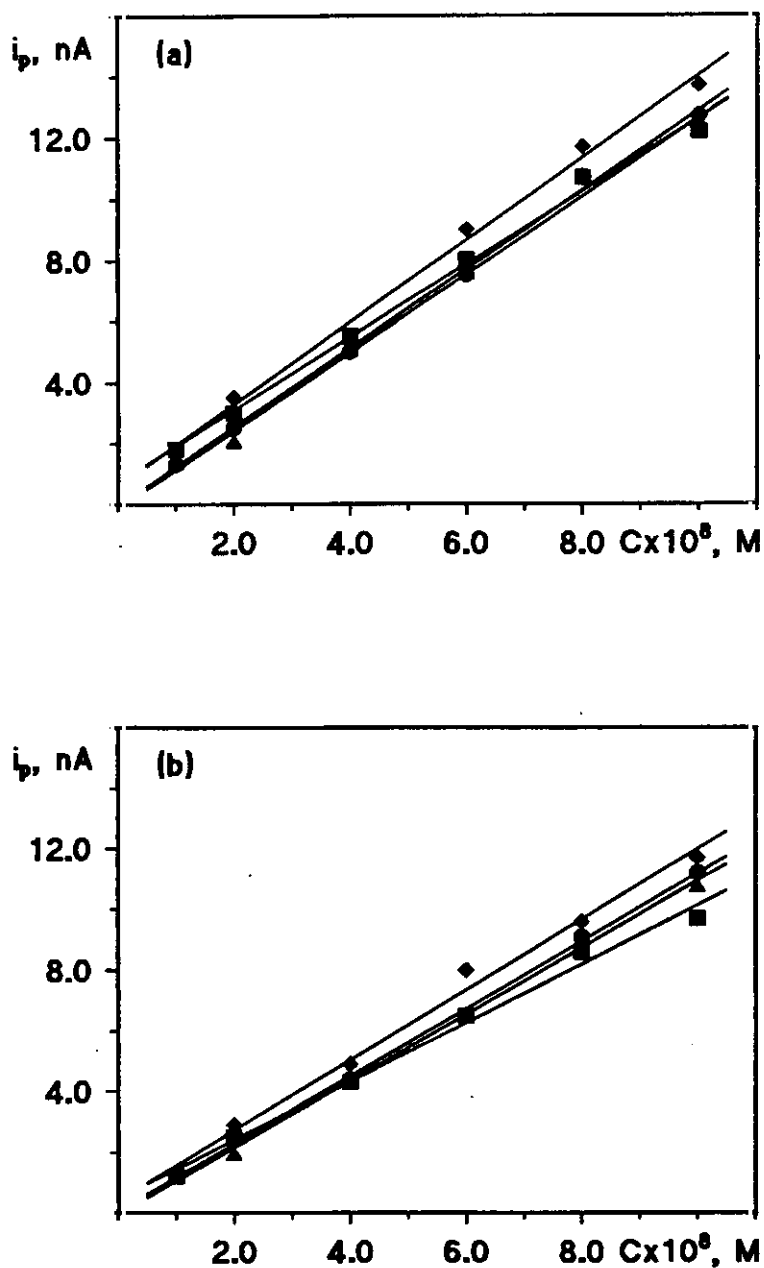


Figura 72. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE en ausencia (\bullet) y presencia de terbutrina 1.0×10^{-8} M (\blacktriangle), 5.0×10^{-8} M (\blacksquare) y 1.0×10^{-7} M (\blacklozenge). (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico. Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

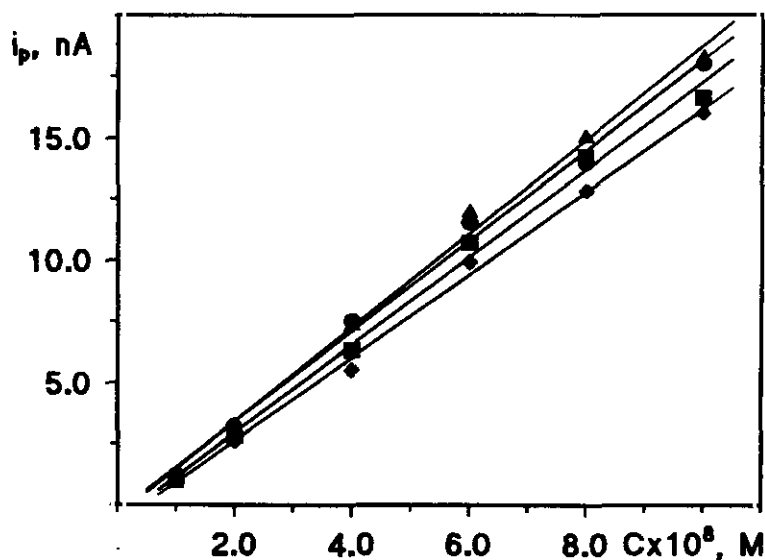


Figura 73. Curvas de calibrado para la determinación de terbutrina por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE en ausencia (•) y presencia de dinoseb 1.0×10^{-8} M (▲), 5.0×10^{-8} M (■) y 1.0×10^{-7} M (◆). HClO_4 , 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Cuando se determina dinoseb en presencia de terbutrina no se aprecian variaciones significativas en las características de las curvas de calibrado obtenidas.

Por otro lado, cuando se determina terbutrina en presencia de dinoseb tampoco se observan, según el criterio utilizado, diferencias significativas entre las ordenadas y las pendientes de los calibrados obtenidos. Estos resultados sugieren que, tanto la terbutrina como el dinoseb se pueden determinar uno en presencia del otro a los niveles de concentración estudiados sin que se produzca interferencia importante. Sin embargo, igual que ocurría con la señal de la metoprotrina, el dinoseb al aumentar de concentración provoca una disminución

de las señales de la terbutrina, aunque en proporción algo menor que en el caso de la metoprotrina, lo que hace prever que para concentraciones de dinoseb superiores a 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ se produzca un efecto matriz significativo.

TABLA LX

Características de las curvas de calibrado de mezclas dinoseb-terbutrina en voltamperometría de adsorción redisolución sobre el HMDE

ANALITO 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L ⁻¹	INTERFERENTE (Concentración, M)	r	Pendiente nA L mol ⁻¹ × 10 ⁸	Ordenada en el origen nA
Dinoseb (1 ^{er} pico)	Terbutrina:			
	-	0.999	1.30 ± 0.09	-0.07 ± 0.5
	1.0×10^{-8}	0.996	1.3 ± 0.2	-0.2 ± 0.9
	5.0×10^{-8}	0.998	1.2 ± 0.1	0.7 ± 0.7
	1.0×10^{-7}	0.997	1.4 ± 0.1	0.6 ± 0.9
Dinoseb (2 ^o pico)	Terbutrina:			
	-	0.999	1.11 ± 0.06	0.06 ± 0.3
	1.0×10^{-8}	0.998	1.10 ± 0.09	-0.04 ± 0.6
	5.0×10^{-8}	0.996	1.0 ± 0.2	0.5 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.996	1.2 ± 0.1	0.4 ± 0.9
Terbutrina	Dinoseb:			
	-	0.997	1.8 ± 0.2	-0.3 ± 1
	1.0×10^{-8}	0.998	1.9 ± 0.2	-0.4 ± 1
	5.0×10^{-8}	0.997	1.8 ± 0.2	-0.7 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.998	1.7 ± 0.1	-0.8 ± 0.8

Por último, se han realizado los calibrados de la metoprotina en medio HClO_4 0.1 M en el intervalo de concentración 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L^{-1} en presencia de terbutrina como interferente y de la terbutrina en medio HClO_4 0.1 M en el intervalo de concentración 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L^{-1} en presencia de metoprotina como interferente. En las Figuras 74 y 75 se encuentran representados los calibrados así obtenidos, recogiendo sus características en la Tabla LXI.

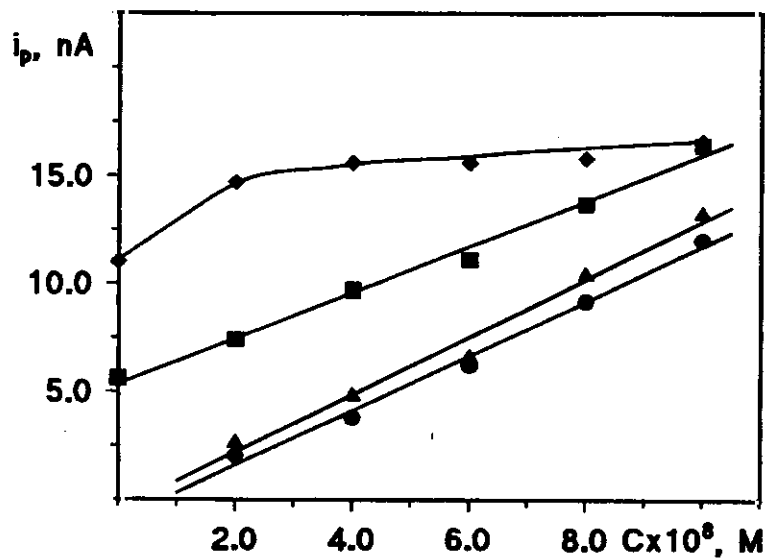


Figura 74. Curvas de calibrado para la determinación de metoprotina por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE en ausencia (\bullet) y presencia de terbutrina 1.0×10^{-8} M (\blacktriangle), 5.0×10^{-8} M (\blacksquare) y 1.0×10^{-7} M (\blacklozenge). HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

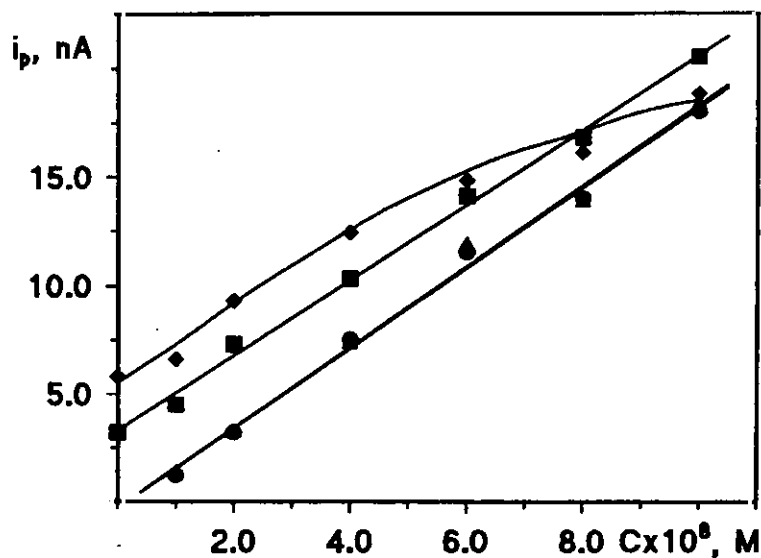


Figura 75. Curvas de calibrado para la determinación de terbutrina por voltamperometría de adsorción redisolución sobre el HMDE en ausencia (•) y presencia de metoprotrina 1.0×10^{-8} M (▲), 5.0×10^{-8} M (■) y 1.0×10^{-7} M (◆). HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac} 60 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; velocidad agitación 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como puede apreciarse, se obtienen calibrados lineales, tanto para la metoprotrina en presencia de terbutrina, como para esta última en presencia de la primera, excepto en los dos casos en que la sustancia interferente se encuentra en concentración $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, donde las curvas de calibrado obtenidas muestran además, en ambos casos, una disminución muy acusada de la pendiente.

Cuando se determina metoprotrina en presencia de terbutrina 1.0×10^{-8} M no se aprecian variaciones significativas en las características de las curvas de calibrado obtenidas, lo que indica que dicho herbicida se puede determinar, a este nivel de concentración de terbutrina, sin que exista interferencia.

TABLA LXI

Características de las curvas de calibrado de mezclas metoprotina terbutrina en voltamperometría de adsorción redisolución sobre el HMDE

ANALITO 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L ⁻¹	INTERFERENTE (Concentración, M)	r	Pendiente nA L mol ⁻¹ × 10 ⁸	Ordenada en el origen nA
Metoprotina	Terbutrina:			
	-	0.996	1.3 ± 0.2	-1 ± 1
	1.0×10^{-8}	0.992	1.34 ± 0.04	-0.5 ± 3
	5.0×10^{-8}	0.994	1.1 ± 0.2	5 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.934	0.2 ± 0.1	14.5 ± 0.9
Terbutrina	Metoprotina:			
	-	0.997	1.8 ± 0.2	-0.3 ± 1
	1.0×10^{-8}	0.996	1.9 ± 0.2	-0.3 ± 1
	5.0×10^{-8}	0.998	1.7 ± 0.2	3 ± 1
	1.0×10^{-7}	0.985	1.3 ± 0.3	6 ± 2

Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de terbutrina presente en la disolución se observa un aumento muy acusado de la ordenada en el origen, provocado por el hecho de que los picos de redisolución de ambas triazinas aparecen a potenciales muy próximos, acompañado de una progresiva disminución de las pendientes de los calibrados que, como se ha comentado anteriormente, llegan a perder la linealidad cuando la concentración de interferente es de 1.0×10^{-7} mol L⁻¹. Un análisis estadístico llevó a la conclusión de que en presencia de terbutrina en concentración 5.0×10^{-8} mol L⁻¹, no se obtienen diferencias significativas en las pendientes de los calibrados con y sin interferente, pero sí en

las ordenadas, lo que indica, como era de esperar, un efecto interferente importante. Cuando el interferente se encuentra en concentración 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ se observan, además de diferencias significativas entre las ordenadas en el origen, diferencias significativas entre ambas pendientes, al saturarse la gota en presencia del interferente.

Cuando lo que se determina es terbutrina en presencia de metoprotrina, tampoco se observa interferencia al nivel más bajo de concentración estudiado del herbicida considerado como interferente. Al aumentar la concentración de metoprotrina presente en la disolución se observan los mismos efectos que en el caso anterior, aunque en menor proporción, lo que vuelve a sugerir que la adsorción de la terbutrina sobre el electrodo de gota colgante de mercurio es más fuerte que la adsorción de la metoprotrina sobre dicho electrodo.

De estos resultados puede concluirse que ninguna de las dos s-triazinas se puede determinar en presencia de la otra, en el intervalo de concentraciones estudiado, cuando la concentración de la triazina interferente sea mayor de 1.0×10^{-8} mol L⁻¹, haciéndose necesaria una separación previa de ambos herbicidas.

III.3. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION SOBRE ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO

El electrodo de película de mercurio (MFE) comenzó a desarrollarse al final de la década de los 60 para la determinación de metales por voltamperometría de redisolución anódica. Este electrodo ofrecía, frente al electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE), mayor sensibilidad y una excelente resolución, pero peor reproducibilidad. Este defecto se atribuía a la dificultad de depositar el mercurio sobre sustratos inertes, generalmente de platino o níquel, y al hecho de que, cuando se exponía al aire, la película se deterioraba. Otro problema era el relativo a los sustratos de Pt o Ni utilizados debido a sus películas superficiales de óxido, fuertemente adherentes, a sus bajos sobrepotenciales de hidrógeno y a su solubilidad en mercurio. También se utilizaban sustratos de pasta de carbono y electrodos de carbono impregnados con ceras pero, debido a sus propiedades mecánicas, no resultaban adecuados para análisis de rutina.

En los años 70 el empleo de carbono vitrificado como electrodo se encuentra en pleno desarrollo, sobre todo debido a su dureza, a su buena conductividad eléctrica, alto sobrepotencial de hidrógeno y a ser químicamente inerte. Florence introdujo el uso de un sustrato de carbono vitrificado pulido para electrodepositar mercurio (153). Para preparar el electrodo, que utilizó para determinar plomo, empleaba una disolución de nitrato mercúrico 2×10^{-5} M junto con la muestra y aplicaba un potencial (-0.7 V) al que se reducían tanto el Hg(II) como el Pb(II). Durante el período de deposición (5 minutos) se mantenía el electrodo rotando a 2000 r.p.m. para evitar la formación de burbujas de gas. Una vez medida la muestra mediante redisolución anódica, enjuagaba el electrodo con agua y lo frotaba dos o tres veces con un pañuelo suave de papel para quitar la película de mercurio. Con este procedimiento, Florence obtuvo películas de mercurio muy delgadas, de 0.001 a 0.01 μm , comparadas con las obtenidas hasta entonces (0.5-50 μm); además, obtuvo muy buena resolución y una sensibilidad

excelente junto con una reproducibilidad mejor a la de otros métodos de redisolución anódica desarrollados hasta entonces. Otra ventaja de este nuevo electrodo consistía en que era aplicable a un amplio número de electrolitos soporte y de muestras y que, debido a su sencillez y fiabilidad, era particularmente adecuado para análisis de rutina.

La determinación de metales, tanto con el HMDE como con el MFE, ha tenido siempre a los compuestos orgánicos como grandes interferencias. En 1984, J. Wang y col. hacen un estudio del efecto de varios compuestos orgánicos sobre la determinación de cadmio, plomo y cobre en aguas por voltamperometría de redisolución anódica por diferencial de impulsos (154). Llegan a la conclusión de que la adsorción de los compuestos orgánicos en el electrodo indicador de mercurio podía afectar tanto al proceso de acumulación como al de redisolución, provocando una disminución o un aumento de las intensidades de pico y un desplazamiento en sus potenciales.

El efecto que provocan los compuestos orgánicos en la respuesta de redisolución es diferente según que el electrodo de trabajo sea de gota o de película de mercurio. Estas diferencias se deben a la morfología y geometría de ambos electrodos. Se ha comprobado, mediante exámenes microscópicos, que el MFE consiste en minúsculas gotas de mercurio cuyas dimensiones y distribución dependen del potencial de deposición. No todo el sustrato de carbono se recubre de mercurio, de forma que la superficie electroactiva del electrodo resultante es una mezcla de zonas de mercurio y de carbono. Las zonas de carbono del MFE pueden dar lugar a características de adsorción diferentes de las de la superficie homogénea de mercurio del HMDE, características que también se pueden ver afectadas por la distinta geometría de ambos electrodos.

Aunque durante la década de los 80 se ha ido extendiendo el uso de la voltamperometría de adsorción-redisolución para la determinación de compuestos

orgánicos que presentan propiedades de adsorción sobre el electrodo de mercurio, la mayor parte de estos métodos se sigue llevando a cabo sobre los electrodos de gota colgante y de gota estática de mercurio. El uso de los electrodos de película de mercurio sigue siendo escaso debido a la necesidad de utilizar un procedimiento de activación después de cada medida.

En este capítulo se desarrolla un método para la determinación de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio sobre un soporte de carbono vitrificado con objeto de comparar los resultados obtenidos con los descritos anteriormente para el electrodo de gota colgante de mercurio. Para ello se ha optimizado la formación de una película de mercurio depositada con anterioridad a la medida del analito, para pasar después a optimizar las diferentes variables que influyen en la adsorción y redisolución del herbicida.

III.3.1. FORMACION DE LA PELICULA DE MERCURIO

III.3.1.1. PRETRATAMIENTO DEL ELECTRODO ROTATORIO DE CARBONO VITRIFICADO

La reproducibilidad de los resultados electroquímicos con electrodos de carbono vitrificado depende del método de pretratamiento, del tipo de material utilizado para activar su superficie y de la cantidad de oxígeno que tenga en ella, como ha puesto de manifiesto Kamau en su revisión sobre las aplicaciones de estos electrodos (155).

Teniendo en cuenta los diversos métodos existentes para el pretratamiento del electrodo de carbono vitrificado para ser utilizado como soporte con anterioridad a su recubrimiento con la película de mercurio, se eligió el siguiente:

1.- Lavado en HNO_3 (1:1), agitado en un baño ultrasónico, durante un minuto.

Este paso, realizado con objeto de limpiar impurezas insolubles en el ácido, es especialmente importante para limpiar el mercurio procedente de una película anterior.

2.- Activación electroquímica rotando a 3000 r.p.m. en HNO_3 0.3 M durante 10 minutos aplicando un potencial de -2.0 V.

En algunas ocasiones en que no se había aplicado este tipo de activación al depositar la película se observó la formación de burbujas de gas que quedaban adheridas al mercurio impidiendo la obtención de una superficie homogénea.

3.- Pulido con alúmina en suspensión acuosa (tamaño de partícula menor de 3 μm) durante un minuto.

4.- Inmersión en agua destilada con agitación ultrasónica durante un minuto.

Si este último paso no se realizaba, en algunos casos, después de depositar la película de mercurio se observaban a simple vista zonas de la superficie de carbono no recubiertas que daban lugar a una gran irreproducibilidad en las medidas.

5.- Secado de la superficie del electrodo con secador de aire.

Una vez terminado este pretratamiento la superficie de carbono vitrificado debe quedar brillante y reflejar como un espejo. En caso de observar algún tipo de mancha se procedió a repetir el pulido con alúmina seguido de los pasos posteriores.

III.3.1.2. DEPOSICION DE LA PELICULA DE MERCURIO

Una vez activado el electrodo soporte de carbono vitrificado, el primer problema que surge, a la hora de trabajar con un electrodo de película de mercurio, es el establecimiento de las condiciones óptimas para obtener una película que de lugar a resultados con buena reproducibilidad.

A partir de la revisión bibliográfica realizada, se comprobó que, aunque el método utilizado por cada autor para obtener electrodos de película de mercurio es esencialmente el mismo, las condiciones experimentales varían de un equipo de investigación a otro. Además del método desarrollado por T. Florence y descrito anteriormente, cabe destacar los siguientes:

- 1.- J. Wang y D-B. Luo parten de una disolución de Hg(II) 1×10^{-3} M que desoxigenan durante cinco minutos manteniendo el electrodo de trabajo a 0.0 V (154). A continuación, aplican un potencial de -1.0 V agitando a 550 r.p.m. para, después de ocho minutos, cambiar el potencial a 0.0 V, donde lo mantienen durante dos minutos. El electrodo así preparado lo utilizan para determinar Cd, Pb y Cu. Una vez utilizado lo limpian con un pañuelo de papel suave humedecido en HNO_3 1 M.
- 2.- En un trabajo posterior, J. Wang y L.D. Hutchins-Kumar, antes de depositar el mercurio, pulen la superficie de carbono vitrificado con partículas de α -alúmina de $1 \mu\text{m}$ y lo enjuagan con HNO_3 diluido seguido por grandes cantidades de agua desionizada (156). La disolución a partir de la que forman la película es de $\text{Hg(NO}_3)_2$ 5×10^{-4} M en tampón acetato 0.1 M (pH 4.5); después de desoxigenarla durante ocho minutos, aplican un potencial de -0.70 V durante 30 minutos agitando a 400 r.p.m. o rotando a 900 r.p.m.. Con períodos de deposición más cortos y/o con concentraciones del ion mercuríco más bajas obtenían películas inestables cuando se exponían al aire. Una vez

terminado el procedimiento, se cambia el potencial a 0.0 V, donde se mantiene durante un minuto. El electrodo se recubría después con una capa de acetato de celulosa para evitar interferencias de compuestos orgánicos en la determinación de Pb y Cd.

3.- H. Matusiewicz y col. activan el electrodo de carbono enjuagándolo con metanol y puliéndolo con alúmina cuyas partículas quitan con un lavador ultrasónico (157). Preparan una disolución patrón de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0.02 M disuelto en HNO_3 0.01 M que, para obtener la película, diluyen hasta 4.0×10^{-4} M con KCl 0.1 M. Una vez en la célula, se desgasifica la disolución y, según el espesor de la película a preparar, se emplea uno de los dos procedimientos siguientes:

- a) Una sola electrolisis a -0.8 V; una vez conseguido el grosor deseado para la película (controlado coulombimétricamente) se cambia el potencial a -0.2 V para oxidar las impurezas metálicas.
- b) Para las películas de mayor grosor, cuando se consigue la mitad del espesor requerido se cambia el potencial a -0.2 V con objeto de limpiar la contaminación metálica; en una segunda electrolisis se deposita la cantidad restante de mercurio, repitiéndose después el proceso de redisolución.

Los electrodos así preparados se utilizaron para determinar Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn y podían mantenerse en agua hasta 24 horas sin que se apreciaran cambios significativos con respecto a la película recién preparada.

4.- M. Wojciechowski y J. Balcerzak preparan la película a -1.0 V durante cinco minutos mientras rotan el electrodo a 2000 r.p.m., a partir de una disolución de $\text{Hg}(\text{II})$ 1 mM en HCl 0.1 M (158). La película se podía utilizar durante un día completo de trabajo para determinar Pb y Ca por voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica. En este trabajo se llega a las siguientes conclusiones con respecto al electrodo de trabajo:

- a) Las intensidades de pico eran significativamente más pequeñas cuando el

electrodo se preparaba en presencia de oxígeno.

- b) Si se almacenaba el electrodo en soluciones saturadas de aire durante períodos de tiempo extensos se estropeaba, a no ser que se le aplicara durante el almacenamiento un potencial lo suficientemente negativo como para reducir el oxígeno electroquímicamente.

5.- En una de las pocas aplicaciones que se encuentran en la bibliografía de este tipo de electrodos para la determinación de compuestos orgánicos, J.R. Fish y col. utilizan el mismo pretratamiento del electrodo y procedimiento de deposición del mercurio descrito anteriormente por Matusiewicz y col. (157), y además consiguen una distribución uniforme de la película de mercurio manteniendo el electrodo a potenciales más negativos que la barrera del hidrógeno durante varios minutos (159). Este paso lo encontraron necesario con electrodos rotatorios de disco-anillo debido a las densidades de corriente más bajas del disco. Los electrodos así obtenidos se utilizaban inmediatamente después de su preparación para determinar las bases del ADN y del ARN y la película de mercurio se limpiaba frotando con un papel de filtro húmedo. El electrodo se volvía a pulir antes de volverlo a utilizar.

6.- Por último, más recientemente, J. Amez del Pozo y col. (160) han determinado ácido fólico con un electrodo de película delgada de mercurio preparado, después de optimizar las diferentes variables experimentales, según el siguiente procedimiento:

- a) El electrodo de carbono vitrificado se pulía con una suspensión formada por partículas de alúmina de menos de $1\ \mu\text{m}$ de diámetro sin sonicar ni activar electroquímicamente.
- b) La deposición del mercurio se conseguía manteniendo el electrodo durante 75 segundos a $-1.200\ \text{V}$ en una solución acuosa de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $0.001\ \text{M}$ en HClO_4 $0.1\ \text{M}$.
- c) El electrodo de película de mercurio se activaba antes de cada medida

manteniéndolo a un potencial de -1.5 V durante 60 segundos en una disolución sin agitación debido a que tanto el ácido fólico determinado como su forma reducida se adsorbían fuertemente en el electrodo.

En el trabajo presentado en esta Memoria, la optimización de las variables experimentales para la deposición de la película de mercurio se ha llevado a cabo a partir de las señales de redisolución obtenidas con disoluciones de dinoseb 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ en medio Britton-Robinson 0.1 M a pH 5.0. El tiempo de acumulación del herbicida ha sido de 40 segundos a un potencial de 0.00 V, con 15 segundos de reposo agitando a 3000 r.p.m. La redisolución del herbicida se ha llevado a cabo por voltamperometría diferencial de impulsos a 10 mV s⁻¹ barriendo el potencial desde 0.00 V hacia valores negativos.

En todos los casos la película se ha formado a partir de una disolución de Hg(NO₃)₂ 1.0×10^{-3} M en HNO₃ 0.1 M a través de la cual se pasó una corriente de argón durante diez minutos.

A continuación se recogen los resultados obtenidos para cada una de las variables optimizadas.

III.3.1.2.1. Potencial de deposición del mercurio

Se ha llevado a cabo un estudio de la influencia del potencial de electrodeposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb obtenidas siguiendo el procedimiento indicado anteriormente. Los resultados obtenidos para el primero y el segundo picos del herbicida considerado se recogen en la Tabla LXII y se representan en la Figura 76.

TABLA LXII

Influencia del potencial de deposición del mercurio
sobre las señales de redisolución del dinoseb
(Condiciones experimentales como en Figura 76)

E_{Hg} , V	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
-0.70	145	14
-0.80	152	14
-0.90	145	16
-1.00	188	18
-1.10	210	20
-1.20	225	27
-1.30	232	34
-1.40	225	32
-1.50	203	29

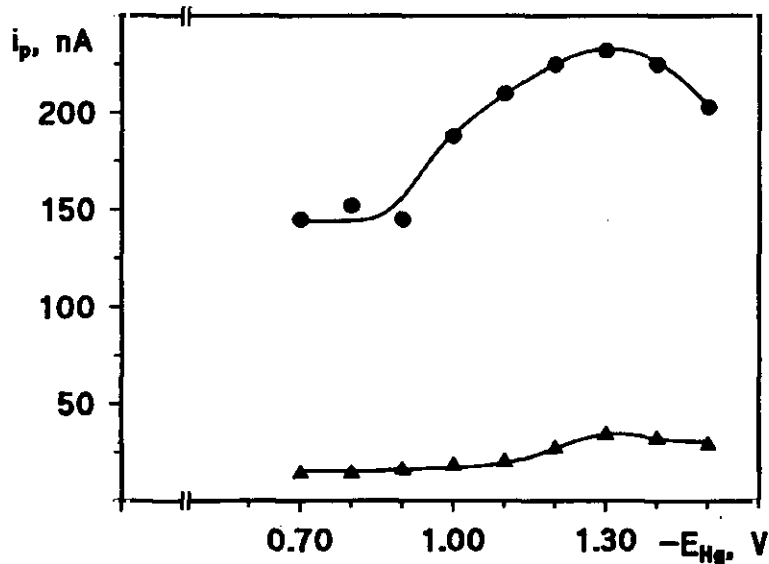


Figura 76. Influencia de la variación del potencial de deposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb, (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como puede observarse, la señal obtenida para la primera reducción del dinoseb aumenta a medida que el potencial de deposición del mercurio se hace más negativo a partir de -0.9 V, haciéndose máxima para -1.3 V. Es de destacar la gran diferencia encontrada entre las intensidades de ambos picos, diferencia que, a este valor de pH, no se daba cuando el electrodo indicador era el electrodo de gota colgante de mercurio. La intensidad del segundo pico, mucho menor que la del primero, sufre una variación muy poco pronunciada con el potencial de deposición del mercurio, siendo también máxima a -1.3 V, valor que se eligió para obtener la película de mercurio en los estudios posteriores.

III.3.1.2.2. Tiempo de deposición del mercurio

El siguiente paso consistió en un estudio de la influencia del tiempo de electrodeposición del mercurio sobre las intensidades de pico del dinoseb. Los resultados obtenidos, recogidos en la Tabla LXIII y representados en la Figura 77, muestran una dependencia importante al aumentar el tiempo de deposición del mercurio hasta, aproximadamente 120 segundos. Si se sigue aumentando el tiempo, se observa una estabilización de las intensidades de pico con una cierta tendencia a disminuir para tiempos mayores de 180 segundos.

A partir de los resultados obtenidos se eligió un tiempo de 150 segundos para electrodepositar el mercurio en estudios posteriores.

TABLA LXIII

Influencia del tiempo de deposición del mercurio
sobre las señales de redisolución del dinoseb
(Condiciones experimentales como en Figura 77)

t_{Hg} , s	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
30	14	--
60	65	2
90	167	18
120	225	32
150	232	34
180	232	18
210	225	11
240	217	7
270	217	7
300	210	4

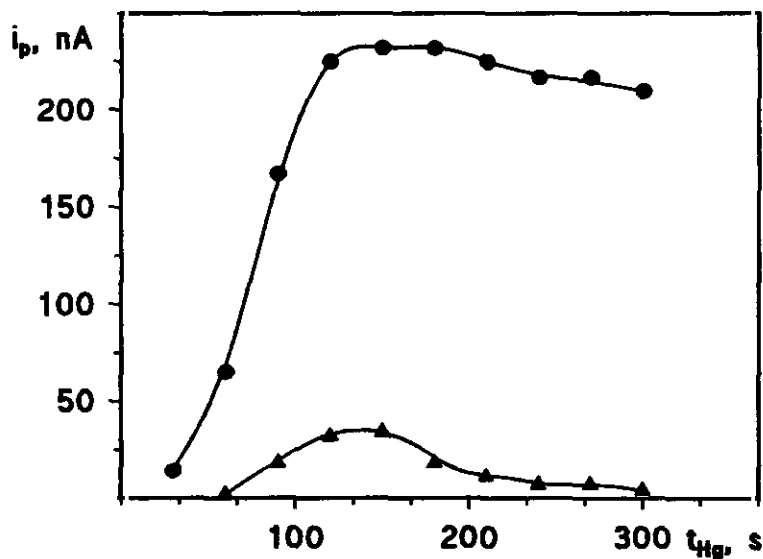


Figura 77. Influencia de la variación del tiempo de deposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb, (•) 1^{er} pico y (Δ) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{sc} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

III.3.1.2.3. Velocidad de rotación del electrodo

El estudio de la influencia de la velocidad de rotación del electrodo de carbono durante la deposición del mercurio llevó a observar que, si bien las señales obtenidas son mayores cuando el electrodo se rota, la velocidad de rotación no influye significativamente en las señales de redisolución del dinoseb obtenidas. Los resultados de este estudio se recogen en la Tabla LXIV y se representan en la Figura 78. Para estudios posteriores se eligió el valor de 3000 r.p.m..

TABLA LXIV

Influencia de la velocidad de rotación del electrodo indicador durante la deposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb (Condiciones experimentales como en Figura 78)

N, r.p.m.	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
0	60	8
500	222	37
1000	222	33
1500	230	33
2000	230	29
2500	230	29
3000	232	34

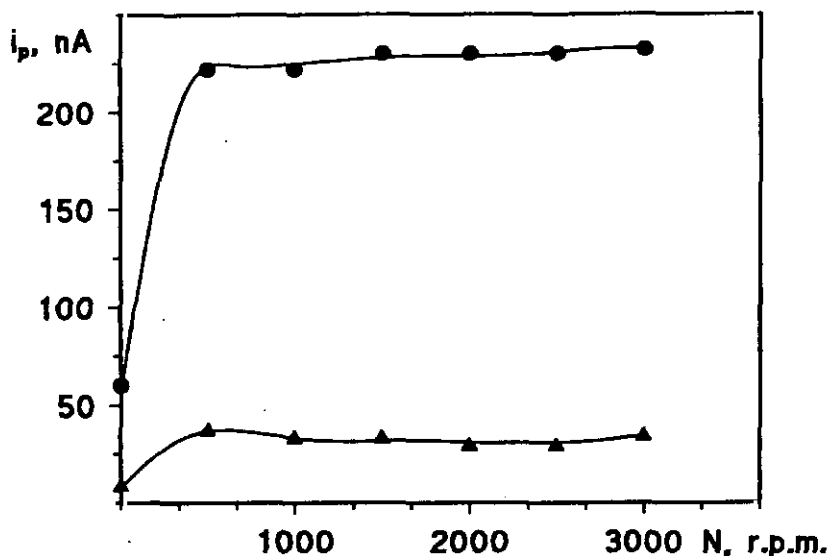


Figura 78. Influencia de la variación de la velocidad de rotación del electrodo indicador durante la deposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb, (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; $E_{\text{Hg}} -1.30\text{V}$; $t_{\text{Hg}} 150$ s; T 15°C . Dinoseb 1.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; $E_{\text{sc}} 0.00$ V; $t_{\text{sc}} 40$ s; $t_{\text{trp}} 15$ s; $v_{\text{rot}} 3000$ r.p.m.; $v 10$ mV s^{-1} ; $\Delta E -50$ mV.

III.3.1.2.4. Temperatura de formación de la película

En la bibliografía consultada no se ha encontrado ningún estudio del efecto de la temperatura en la etapa de formación de la película de mercurio sobre la intensidad de las señales de redisolución obtenidas con electrodos de película de mercurio sobre carbono vitrificado. Sin embargo, en nuestro laboratorio se comprobó, experimentalmente, que cuanto menor era la temperatura ambiente en dicha etapa más intensos eran los picos de redisolución del dinoseb adsorbido sobre el MFE. Por ello, se acometió este estudio termostatazando la célula de medida a la temperatura deseada, en el intervalo comprendido entre $(15 \pm 1)^\circ\text{C}$ y $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$, utilizando para ello un termostato de circula-

ción de agua al que se añadía hielo para conseguir temperaturas menores que la temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos en este estudio se recogen en la Tabla LXV y se representan en la Figura 79.

Como puede observarse, la intensidad del primer pico sufre un descenso muy pronunciado al subir la temperatura de $(15 \pm 1) ^\circ\text{C}$ a $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, y sigue descendiendo al seguir aumentando la temperatura. En cuanto al segundo pico, sólo se observó a temperaturas alrededor de los $15 ^\circ\text{C}$, desapareciendo cuando se alcanzaba la temperatura de $20 ^\circ\text{C}$. Por otro lado, si la película se formaba a $(15 \pm 1) ^\circ\text{C}$ y, después, las medidas de redisolución se realizaban a temperatura ambiente, superior a la anterior, se observaba una pequeña disminución en la intensidades de pico del dinoseb, por lo que se decidió mantener la temperatura desde el momento de formación de la película y durante todo el proceso de medida a $(15 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

TABLA LXV

Influencia de la temperatura de trabajo durante la deposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb (Condiciones experimentales como en Figura 79)

T, $^\circ\text{C}$	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
15	237	29
20	71	--
25	26	--
30	18	--

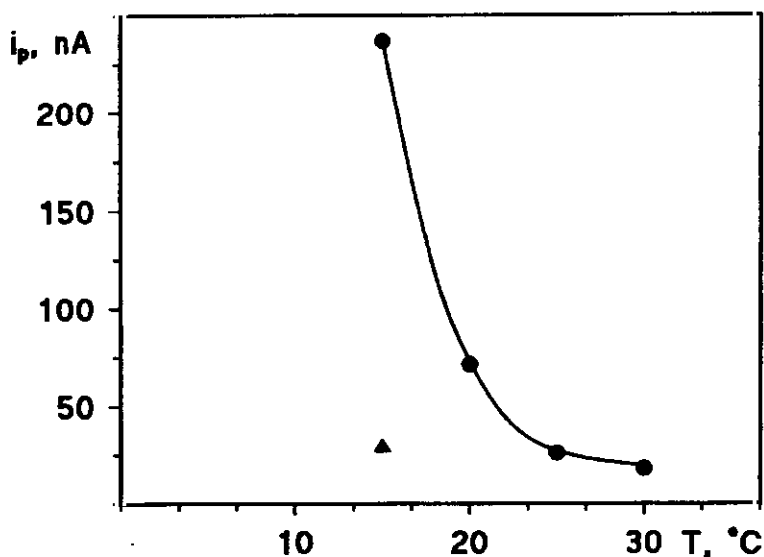


Figura 79. Influencia de la temperatura de trabajo durante la deposición del mercurio sobre las señales de redisolución del dinoseb, (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

III.3.2. DETERMINACION DE DINOSEB

Una vez optimizadas las condiciones de obtención del electrodo de película de mercurio sobre carbono vitrificado, se procedió a realizar un estudio de la influencia de las distintas variables experimentales que podían afectar a la adsorción y/o a la redisolución del dinoseb sobre este electrodo, puesto que, como puede observarse en la Figura 80, donde también se muestran los voltamperogramas obtenidos para el medio utilizado (fondo), las señales de redisolución del dinoseb sobre este electrodo son muy diferentes a las obtenidas con el electrodo de gota de mercurio.

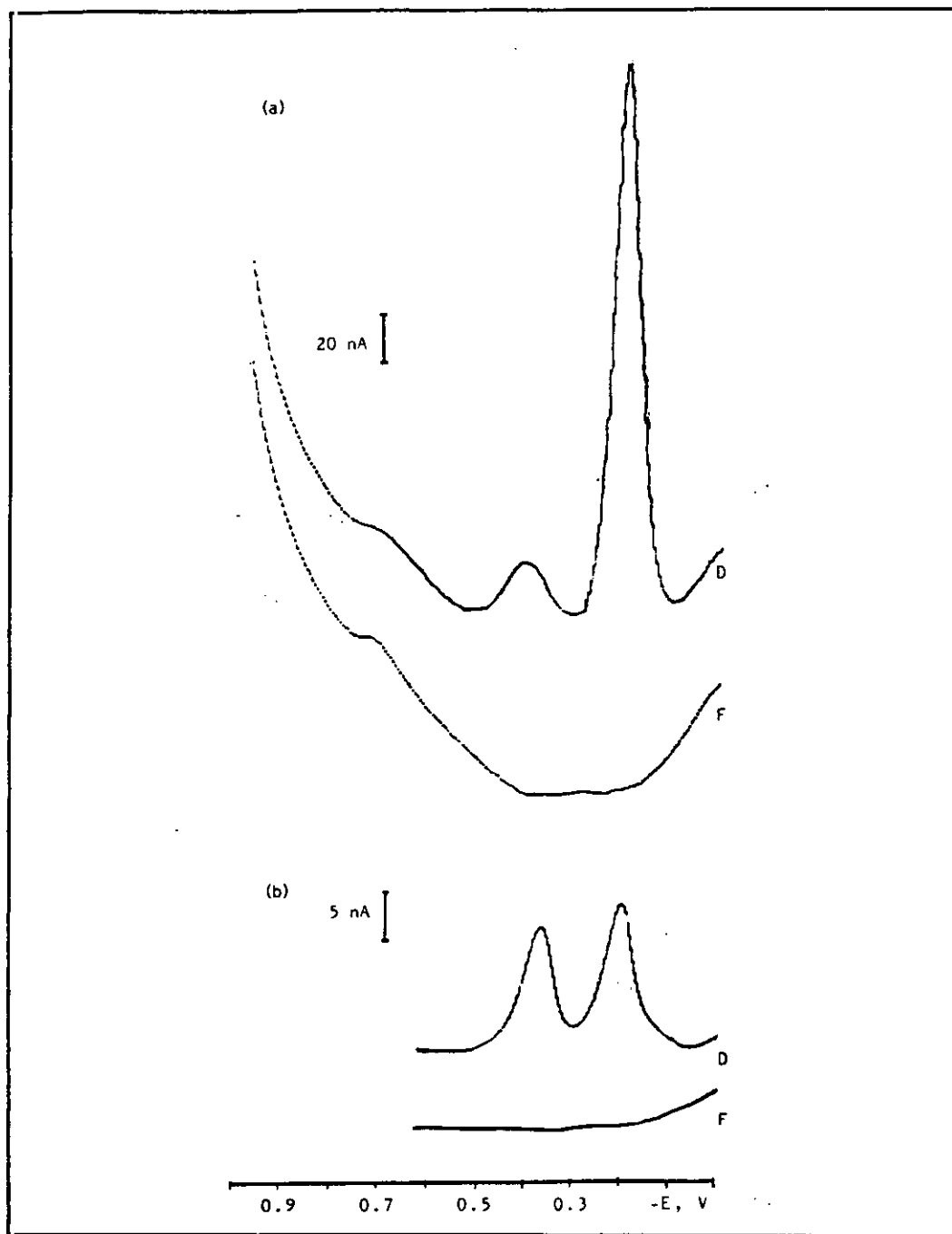


Figura 80. Voltamperogramas de redisolución de dinoseb sobre el electrodo de (a) película de mercurio y (b) gota colgante de mercurio. (F) fondo y (D) dinoseb. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{sc} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

La reducción de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio da lugar a un primer pico de redisolución muy estrecho e intenso. Sin embargo, el pico debido a la segunda reducción es mucho menos intenso y de mayor anchura que el anterior. Esto sugiere que el primer producto de la reducción del dinoseb se adsorbe sobre la película de mercurio más débilmente que el compuesto inicial mientras que, cuando se realizaba la determinación de este herbicida sobre el HMDE, la intensidad y anchura de ambos picos de reducción era muy parecida indicando una adsorción similar del herbicida y de su primer producto de reducción sobre el electrodo de gota colgante de mercurio.

III.3.2.1. Influencia de las variables experimentales sobre las señales de redisolución del dinoseb

La influencia del pH del medio de trabajo sobre las intensidades de pico de redisolución del dinoseb resultó ser mucho más crítica cuando se trabajó con el MFE que cuando se hizo el mismo estudio sobre el HMDE. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla LXVI y se representan en la Figura 81.

Al aumentar el pH se observa un desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores más negativos indicando que los protones del medio intervienen en la reducción pero, a diferencia de lo que ocurría sobre el HMDE, sólo se observa un tramo lineal para cada pico. Las ecuaciones obtenidas para cada uno de los dos picos fueron:

$$E_{p1}(V) = +0.13 - 0.070 \text{ pH} \quad r = 0.999$$

$$E_{p2}(V) = -0.06 - 0.071 \text{ pH} \quad r = 0.997$$

En cuanto a las intensidades de pico, las mayores se volvieron a observar a pH 5.0. La intensidad del primer pico, a este valor de pH, es significativamente

TABLA LXVI
Influencia del pH sobre las señales de redisolución del dinoseb
sobre el electrodo de película de mercurio
(Condiciones experimentales como en Figura 81)

pH	PRIMER PICO		SEGUNDO PICO	
	i_p , nA	E_p , V	i_p , nA	E_p , V
2.0	30	-0.02	1	-0.20
3.0	59	-0.08	18	-0.28
4.0	165	-0.15	29	-0.35
4.5	208	-0.18	32	-0.38
5.0	231	-0.22	34	-0.41
5.5	217	-0.25	29	-0.44
6.0	137	-0.30	7	-0.50
7.0	69	-0.36	--	---
8.0	18	-0.44	--	---

mayor que la obtenida con el HMDE, del orden de 25 veces, mientras que la corriente del segundo pico sólo aumenta en un factor de 3 con respecto a la obtenida con el método desarrollado anteriormente. Por otro lado, para valores de pH mayores que 5.0 se observa una disminución muy brusca de las intensidades de pico, disminución que no era tan acentuada cuando se trabajaba sobre el HMDE. A $\text{pH} > 8.0$ desaparecen ambos picos. Para estudios posteriores se eligió pH 5.0, donde los potenciales de pico son -0.22 y -0.41 V, trabajándose en medio HAc/Ac⁻ 0.1 M.

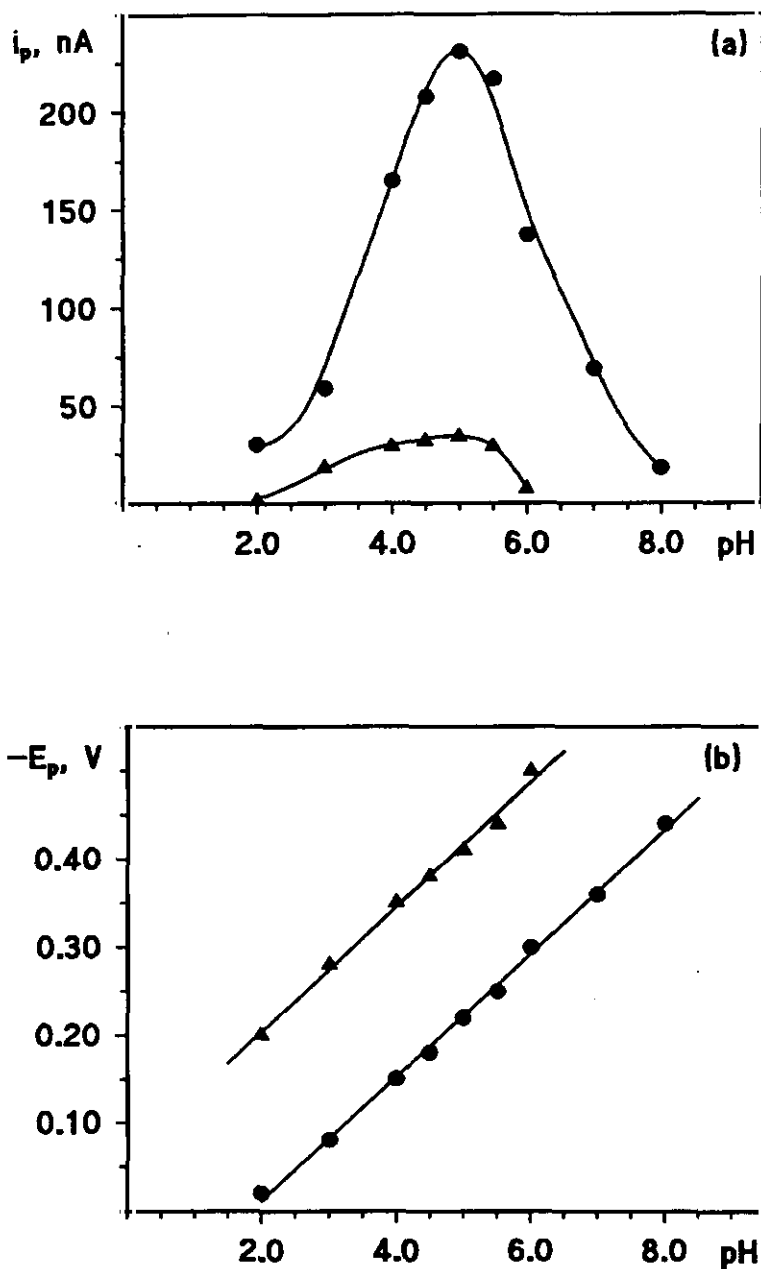


Figura 81. Influencia del pH sobre (a) la intensidad y (b) el potencial de las señales de redisolución de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio. (●) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en Britton-Robinson 0.1 M; E_{sc} 0.00 V; t_{sc} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{sg} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

En cuanto a la influencia del potencial de acumulación, se observó que la adsorción del dinoseb era mayor cuando se aplicaba un potencial de 0.00 V, mientras que la del producto intermedio de la reducción era prácticamente independiente del potencial aplicado. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla LXVII y se representan en la Figura 82.

Al igual que ocurría sobre el HMDE, también aquí se observó que, el herbicida y el primer producto de su reducción se adsorbían a circuito abierto, siendo las intensidades de pico respectivas menores que cuando se trabaja a circuito cerrado durante el mismo período de tiempo de acumulación. En consecuencia, se decidió trabajar a circuito cerrado aplicando un potencial de 0.00 V.

TABLA LXVII

Influencia del potencial de acumulación sobre las señales de redisolución del dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio (Condiciones experimentales como en Figura 82)

E_{ac} V	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA
+0.10	160	38
+0.05	206	33
0.00	229	34
-0.05	211	38
-0.10	214	37

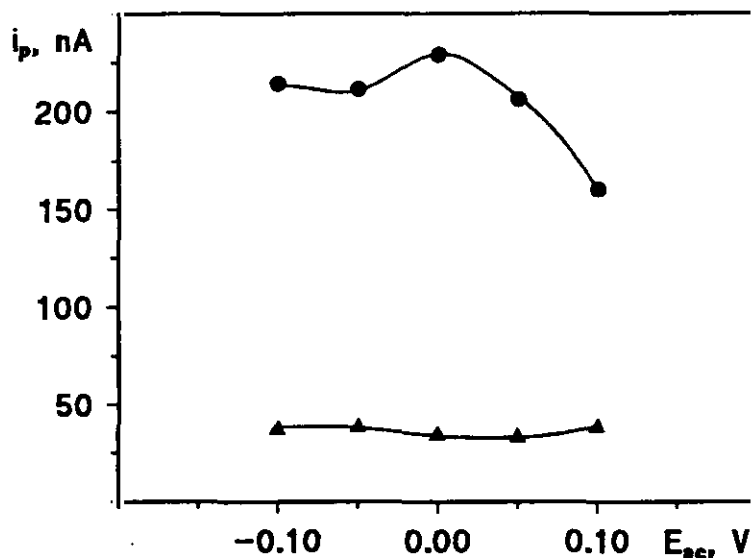


Figura 82. Influencia del potencial de acumulación sobre las señales de redisolución de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio. (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

La influencia del tiempo de acumulación se ha estudiado a dos niveles de concentración, 1.0×10^{-7} y 6.0×10^{-9} mol L^{-1} . Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla LXVIII y se representan en la Figura 83.

Al nivel de concentración más alto de los dos estudiados se observó un aumento pronunciado de la intensidad del primer pico de reducción del dinoseb hasta los 20 segundos, para prácticamente estabilizarse a tiempos más elevados. En cuanto al segundo pico, su intensidad se estabiliza a partir de un tiempo de acumulación de 30 segundos. Para el dinoseb 6.0×10^{-9} mol L^{-1} no se observó segundo pico, obteniéndose un aumento lineal de la intensidad del primer pico con el tiempo de acumulación hasta los 300 segundos, donde se estabiliza.

TABLA LXVIII

Influencia del tiempo de acumulación sobre las señales de redisolución del dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio
(Condiciones experimentales como en Figura 83)

Dinoseb 1.0×10^{-7} M			Dinoseb 6.0×10^{-9} M	
t_{ac} , s	i_{p1} , nA	i_{p2} , nA	t_{ac} , s	i_{p1} , nA
0	42	2	30	8
10	184	16	60	14
20	216	28	120	24
30	226	35	180	34
40	232	34	240	47
50	229	35	300	59
60	225	31	360	58

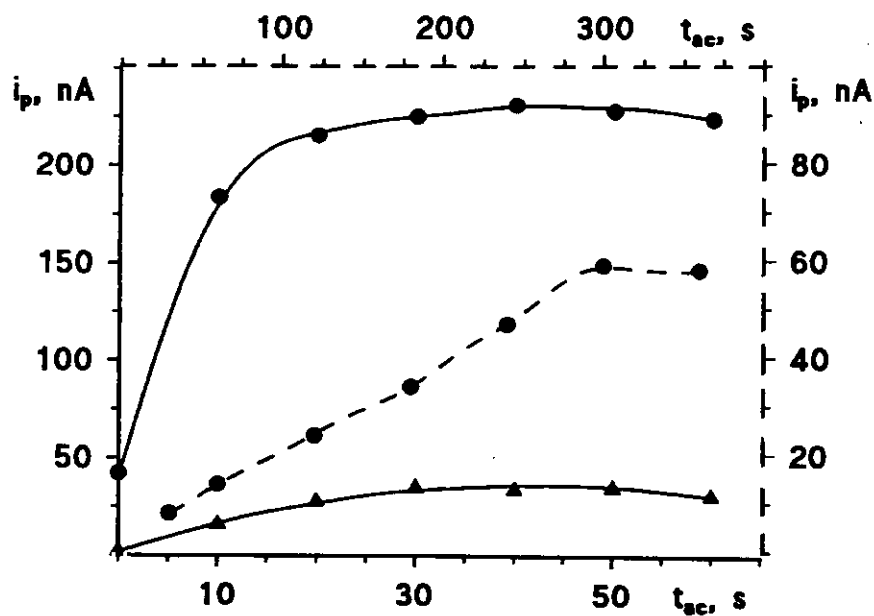


Figura 83. Influencia del tiempo de acumulación sobre las señales de redisolución de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio. (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M (—) y 6.0×10^{-9} M (---) en HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

A partir de los resultados obtenidos se decidió establecer las características analíticas del método desarrollado empleando tiempos de acumulación de 40 segundos, a efectos de comparación este método con el método desarrollado sobre el HMDE con el mismo tiempo de acumulación, y de 300 segundos, tiempo que origina resultados poco reproducibles sobre HMDE, con objeto de obtener la máxima sensibilidad posible en la determinación de este herbicida por voltamperometría de adsorción redisolución.

Otros parámetros como el tiempo de reposo, la velocidad de agitación, la velocidad de barrido y la amplitud del impulso aplicado tienen una influencia sobre la respuesta del dinoseb similar a la encontrada cuando se trabajó con el HMDE. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla LXIX y se encuentran representados en las Figuras 84, 85 y 86.

Las intensidades de pico prácticamente no se ven modificadas con el tiempo de reposo por lo que, igual que ocurrió con el HMDE, se eligió un tiempo de 15 segundos para permitir la formación de una concentración uniforme de dinoseb en la película de mercurio y para asegurar que la etapa de redisolución subsiguiente se lleva a cabo en una disolución quiescente.

En cuanto a la velocidad de agitación, como se puede apreciar en la Figura 85, la intensidad de pico aumenta, especialmente en el caso del primer pico, al aumentar dicho parámetro sin que se observe pérdida alguna de la estabilidad de la película, por lo que se eligió para posteriores estudios una velocidad de 3000 r.p.m..

La velocidad de barrido de potencial, al aumentar, provoca un aumento de la intensidad del primer pico hasta 25 mV s^{-1} , donde se estabiliza, mientras que la intensidad del segundo pico aumenta con este parámetro en todo el intervalo estudiado. No obstante, al igual que ocurría sobre el HMDE, la anchura de ambos

TABLA LXIX

Influencia del tiempo de reposo, la velocidad de agitación, la velocidad de barrido y la amplitud del impulso sobre las señales de redisolución del dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio
(Condiciones experimentales como en Figuras 84, 85 y 86)

VARIABLE		PRIMER PICO		SEGUNDO PICO	
Tiempo de reposo s		i_p , nA		i_p , nA	
	0	230		32	
	5	228		33	
	10	229		34	
	15	232		34	
	20	230		34	
	25	230		33	
Velocidad de agitación r.p.m.		i_p , nA		i_p , nA	
	0	61		--	
	500	118		10	
	1000	163		18	
	1500	200		22	
	2000	213		25	
	2500	228		25	
	3000	232		30	
Velocidad de barrido $mV s^{-1}$		i_p , nA	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	$W_{1/2}$, mV
	2	84	40	2	---
	5	148	65	20	60
	10	232	80	34	75
	25	317	100	78	95
	50	320	155	121	135
Amplitud del impulso mV		i_p , nA		i_p , nA	
	-10	29		4	
	-50	232		35	

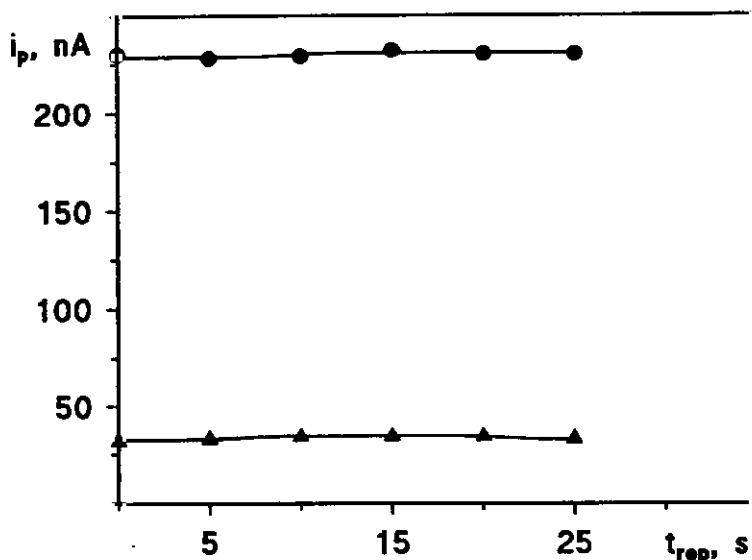


Figura 84. Influencia del tiempo de reposo sobre las señales de redisolución de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio. (•) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} 40 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

picos aumenta significativamente con la velocidad de barrido disminuyendo, con ello, la selectividad de las medidas. Por lo tanto y teniendo en cuenta ambos efectos, se eligió como velocidad de barrido de potencial óptima para estudios posteriores 10 mV s^{-1} , ya que era la que mejor relación ofrecía entre las intensidades y las anchuras de ambos picos.

Ni la anchura ni el potencial de los picos de redisolución del dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio se modificaron significativamente con la amplitud del impulso aplicado, observándose, sin embargo, un aumento de las intensidades de pico que se multiplicaron por un factor de 8 para el primer pico y de 9 para el segundo al aumentar la amplitud del impulso, en valor absoluto,

de -10 a -50 mV. En consecuencia, se ha elegido como valor óptimo para llevar a cabo la redisolución del dinoseb de la película de mercurio una amplitud del impulso de -50 mV.

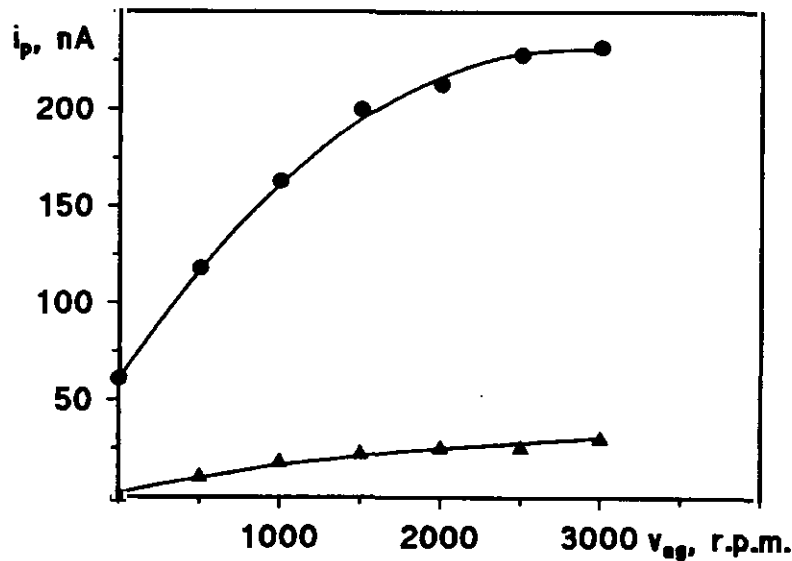


Figura 85. Influencia de la velocidad de agitación sobre las señales de redisolución de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio. (•) 1º pico y (▲) 2º pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

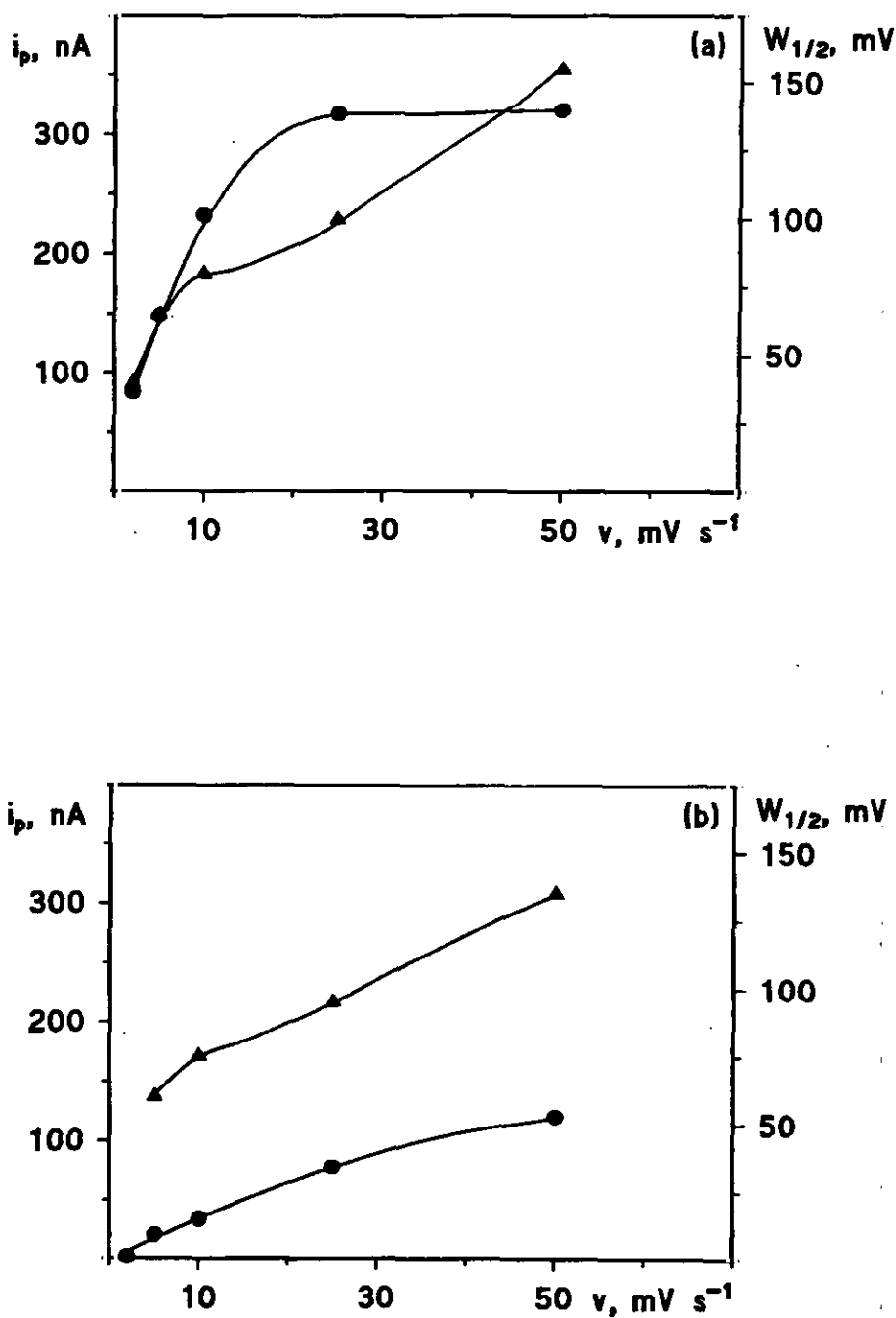


Figura 86. Influencia de la velocidad de barrido sobre la intensidad (\bullet) y la anchura (\blacktriangle) de pico del dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio. (a) 1^{er} pico y (b) 2^o pico. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; $E_{\text{Hg}} -1.30$ V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Dinoseb 1.0×10^{-7} M en HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{sc} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{sc} 3000 r.p.m.; ΔE -50 mV.

III.3.2.2. Características analíticas

En este apartado se han establecido las características analíticas del método de determinación de dinoseb basado en su adsorción y posterior redisolución por voltamperometría diferencial de impulsos sobre el electrodo de película de mercurio sobre carbono vitrificado, utilizando, como se ha justificado anteriormente tiempos de acumulación de 40 y de 300 segundos. Así, se han obtenido los correspondientes intervalos de linealidad, se ha calculado la precisión, en términos de desviación estándar relativa, y la sensibilidad, expresada en función de las pendientes de los calibrados, así como los límites de determinación y detección, según los criterios mencionados en el apartado III.1.7. de esta Memoria.

En la Tabla LXX se han recogido los intervalos lineales de concentración obtenidos a los dos tiempos de acumulación estudiados, así como, las características de sus respectivas ecuaciones. Los calibrados obtenidos se representan en las Figuras 87, 88 y 89. Como puede apreciarse, existe, en todos los casos, una relación lineal entre la intensidad de pico y la concentración de dinoseb en los intervalos indicados.

Cuando se emplean 40 segundos como tiempo de acumulación se observa para el primer pico linealidad en, aproximadamente, los mismos intervalos de concentración que cuando se trabajaba con el HMDE, mientras que el intervalo de linealidad más bajo que se tiene sobre el MFE para el segundo pico es aproximadamente un orden de magnitud superior al obtenido en las mismas condiciones sobre el HMDE. Por otro lado, se observa un aumento apreciable en las pendientes de las curvas de calibrado, con respecto a las obtenidas con el HMDE, lo que indica un aumento apreciable de la sensibilidad del método desarrollado con el MFE.

TABLA LXX
Características de las ecuaciones de los calibrados del dinoseb
sobre el electrodo de película de mercurio

TIEMPO DE ACUMULACION s	INTERVALO DE CONCENTRACION mol L ⁻¹	r	PENDIENTE nA L mol ⁻¹	ORDENADA EN EL ORIGEN nA
40	1.0x10 ⁻⁷ -6.0x10 ⁻⁷	0.996*	(9 ± 3)x10 ⁸	77 ± 99
		0.994**	(2.1 ± 0.7)x10 ⁸	12 ± 27
	1.0x10 ⁻⁸ -1.0x10 ⁻⁷	0.999*	(2.3 ± 0.1)x10 ⁹	6 ± 7
		0.993**	(3.4 ± 0.7)x10 ⁸	1 ± 5
	2.0x10 ⁻⁹ -1.0x10 ⁻⁸	0.999*	(2.6 ± 0.2)x10 ⁹	-1 ± 2
300	1.0x10 ⁻⁹ -1.0x10 ⁻⁸	0.998*	(4.8 ± 0.4)x10 ⁹	32 ± 3
	3.0x10 ⁻¹⁰ -1.0x10 ⁻⁹	0.999*	(3.3 ± 0.3)x10 ¹⁰	6 ± 2

*, 1^{er} pico y **, 2^o pico

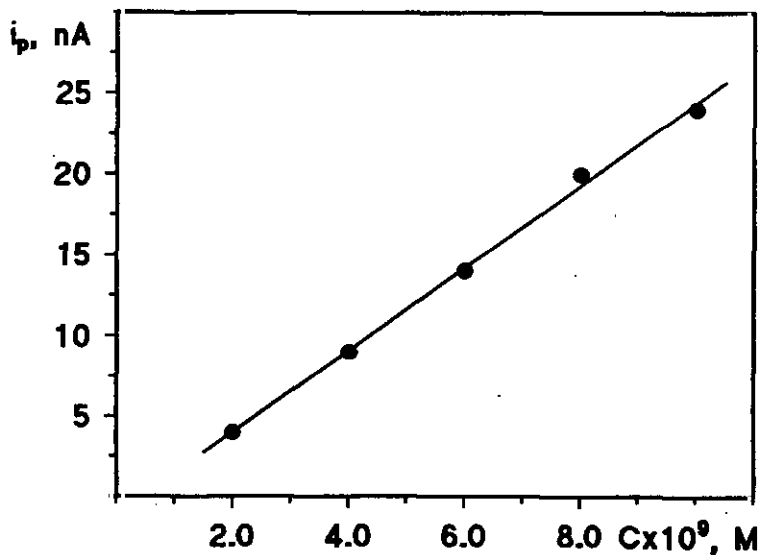


Figura 87. Calibrado para la determinación de dinoseb (1^{er} pico) por voltamperometría de adsorción redisolución sobre el MFE. Película: Hg(NO₃)₂ 1.0x10⁻³ M en HNO₃ 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Medio HAc/Ac⁻ 0.1 M, pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50 mV.

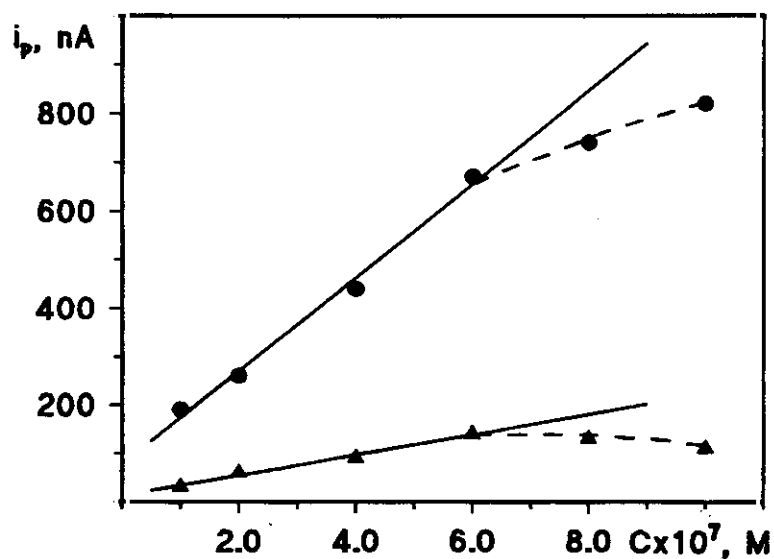
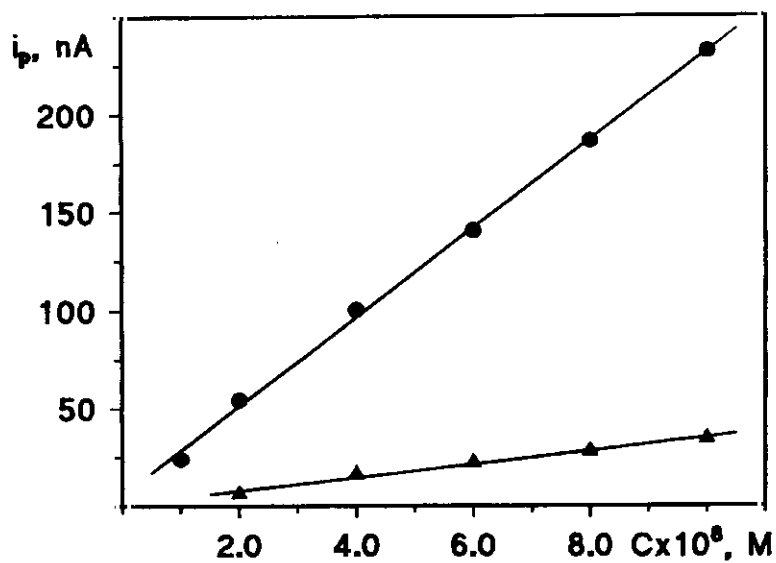


Figura 88. Calibrados para la determinación de dinoseb, (●) 1^{er} pico y (▲) 2^o pico, por voltamperometría de adsorción redisolución sobre el MFE. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Medio HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

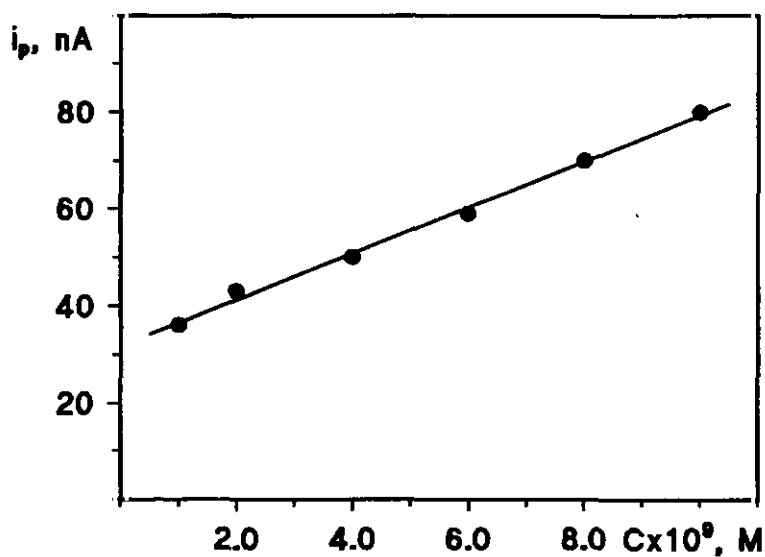
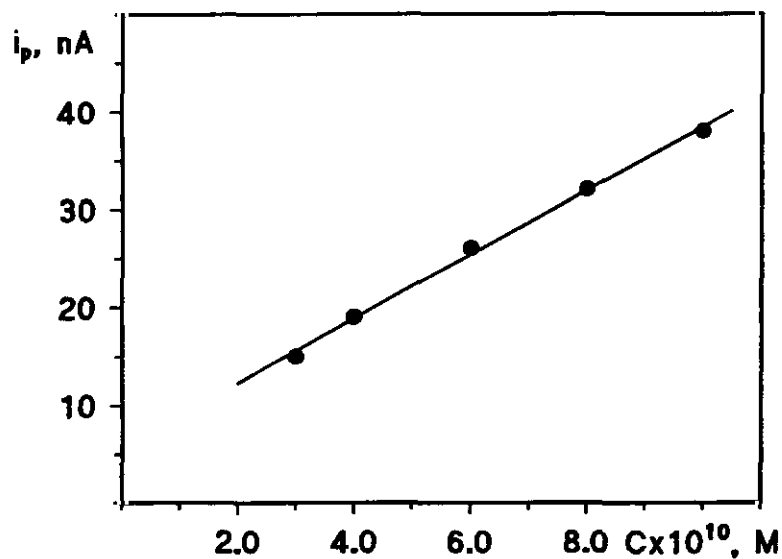


Figura 89. Curvas de calibrado para la determinación de dinoseb (1^{er} pico), por voltamperometría de adsorción redisolución sobre el MFE. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Medio HAc/Ac^- 0.1 M, pH 5.0; E_{ac} 0.00 V; t_{ac} 300 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Cuando se trabaja sobre la película de mercurio con un tiempo de acumulación de 300 segundos es posible conseguir intervalos lineales para concentraciones más bajas de dinoseb. Se observa también, una disminución muy acusada de la pendiente del intervalo de concentraciones más alto estudiado, con respecto al más bajo, debido probablemente a una saturación de la película de mercurio.

Con objeto de evaluar la precisión de estos métodos se llevaron a cabo las medidas correspondientes a diez alícuotas de disoluciones de dinoseb de concentraciones 6.0×10^{-9} mol L⁻¹, para el tiempo de acumulación de 40 segundos, y 6.0×10^{-10} mol L⁻¹ con un tiempo de acumulación de 300 segundos. Por otro lado, los límites de determinación y detección se calcularon tomando como estimador de la desviación estándar del blanco la obtenida a partir de diez alícuotas de una disolución 2.0×10^{-9} mol L⁻¹ para 40 segundos de tiempo de acumulación y 3.0×10^{-10} mol L⁻¹ cuando el tiempo de acumulación era de 300 segundos. Estos datos sólo se calcularon para la señal, más sensible, debida al primer pico de reducción del dinoseb. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla LXXI.

TABLA LXXI

Características analíticas de la determinación de dinoseb por voltamperometría de adsorción redisolución sobre el electrodo de película de mercurio

TIEMPO DE ACUMULACION	RSD %	LIMITE DE DETERMINACION	LIMITE DE DETECCION
s		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹
40	8.9	2.1×10^{-9}	6.2×10^{-10}
300	11.9	3.6×10^{-10}	1.1×10^{-10}

Como puede apreciarse, dados los niveles de concentración utilizados, la precisión del método es buena a los dos tiempos de acumulación estudiados. Cuando se emplean 40 segundos la desviación estándar relativa es del mismo orden que la obtenida por el método desarrollado sobre el electrodo de gota colgante de mercurio. Con 300 segundos como tiempo de acumulación se observa una pequeña disminución en la precisión del método debido posiblemente a un ligero deterioro de la película de mercurio. Hay que señalar aquí que la película de mercurio quedaba libre del compuesto adsorbido efectuando el barrido de potencial hasta -1.10 V, y es con este procedimiento con el que se consiguen los valores de RSD reseñados.

En cuanto a los límites de determinación y detección, se observa una mejora muy significativa con respecto a los resultados obtenidos sobre el HMDE, gracias a la posibilidad de aplicar largos períodos de acumulación sobre la película de mercurio. Así, el límite de determinación obtenido con 300 segundos de acumulación es algo más de cuatro veces menor que el obtenido con el mayor tiempo de acumulación utilizado sobre la gota de mercurio (120 segundos) que era de 1.5×10^{-9} mol L⁻¹.

III.3.2.3. Estudio de interferencias

En este apartado se ha procedido a estudiar, mediante voltamperometría de adsorción redisolución sobre el electrodo de película de mercurio el efecto que ejerce la presencia de varios herbicidas sobre los valores de la intensidad y del potencial del primer pico del dinoseb. Los herbicidas considerados como posibles interferentes han sido un nitrofenol, el DNOC, y dos mercaptotriazinas, la metoprotrina y la terbutrina.

Este estudio de interferencias se ha realizado fijando la concentración de

dinoseb en 6.0×10^{-9} mol L⁻¹ y aplicando un tiempo de acumulación de 40 segundos, o en 6.0×10^{-10} mol L⁻¹, en cuyo caso el tiempo de acumulación aplicado fue de 300 segundos. Con 40 segundos de acumulación, la concentración del herbicida considerado como interferente se varió en el intervalo 1.0×10^{-9} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, mientras que con 300 segundos de acumulación el intervalo considerado fue de 1.0×10^{-10} a 1.0×10^{-8} mol L⁻¹.

A los niveles de concentración estudiados, los voltamperogramas del DNOC presentan un pico de reducción al mismo potencial que el primero del dinoseb, pero algo menos intenso. En cuanto a la metoprotrina y a la terbutrina, no se pudo observar su reducción sobre el electrodo de película de mercurio por encontrarse demasiado próxima a la barrera de reducción del medio.

Por lo tanto, de los tres herbicidas ensayados como interferentes, solamente el DNOC produjo variaciones significativas en la intensidad del primer pico del dinoseb, recogiéndose los errores relativos producidos en la Tabla LXXII. Además, ninguno de los tres herbicidas provocó cambios en el valor del potencial del primer pico del dinoseb.

La presencia de DNOC da lugar a un aumento en la intensidad del primer pico del dinoseb a partir de relaciones molares dinoseb:interferente de 1:0.7, tanto cuando el tiempo de acumulación utilizado es de 40 segundos, como cuando se utiliza un tiempo de acumulación de 300 segundos. En este último caso, el error relativo observado es algo menor que para 40 segundos. Cuando se trabajaba sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, se observaron errores relativos sobre la intensidad del primer pico del mismo orden que los observados ahora, cuando la relación dinoseb:interferente era de 1:0.3, lo que indica que con el nuevo método desarrollado se mejora ligeramente la selectividad de la determinación del dinoseb en presencia de otros herbicidas nitrofenólicos del tipo del DNOC.

TABLA LXXII

Estudio de interferencias sobre dinoseb en voltamperometría de adsorción redisolución sobre el electrodo de película de mercurio

C_{Dinoseb} , mol L ⁻¹	Tiempo de acumulación s	C_{DNOC} , mol L ⁻¹	i_p , nA	ϵ^* , %
6.0×10^{-9}	40	-	15	-
		1.0×10^{-9}	15	-
		2.0×10^{-9}	15	-
		4.0×10^{-9}	17	13.3
		6.0×10^{-9}	20	33.3
6.0×10^{-10}	300	-	25	-
		1.0×10^{-10}	25	-
		2.0×10^{-10}	25	-
		4.0×10^{-10}	27	8.0
		6.0×10^{-10}	32	28.0

*, error relativo referido a la intensidad

III.4. APLICACION DE LOS METODOS DESARROLLADOS A LA DETERMINACION DE LOS HERBICIDAS EN DIVERSAS MUESTRAS

En este capítulo se va a proceder a la aplicación de los métodos polarográficos y voltamperométricos desarrollados a la determinación individual de cada uno de los herbicidas objeto de estudio en esta Memoria en distintos tipos de muestras: manzanas, peras, aguas o zumos, en las que es posible encontrar este tipo de herbicidas según se puso de manifiesto en la revisión bibliográfica realizada en el capítulo I.3..

Para ello se van a realizar estudios de recuperación de dichos herbicidas a niveles de concentración situados en las regiones inferiores del intervalo dinámico de medidas obtenido en cada caso particular.

III.4.1. DETERMINACION DE DINOSEB EN MANZANAS

Los estudios de recuperación del dinoseb se realizaron en muestras de manzanas, alimento en el que se puede encontrar este herbicida según la bibliografía (29, 43). Las técnicas utilizadas fueron la polarografía diferencial de impulsos para niveles de concentración de 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ y la voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio cuando el nivel de concentración era de 5.0×10^{-7} mol L⁻¹.

Debido a la diversidad de disolventes extractantes utilizados en la bibliografía, se optó por realizar estudios previos con cuatro disolventes orgánicos de distinta polaridad: n-hexano, cloroformo, acetato de etilo y cloruro de metileno.

El procedimiento experimental utilizado fue el reseñado en el apartado II.3.7.1. sin proceder a la purificación en columna de florisil. Así, la fase orgánica recogida después de la extracción y la centrifugación se llevó a un rotavapor donde se evaporó el disolvente a sequedad, preparándose, a continuación, las disoluciones de medida del modo expuesto en el apartado II.3.7.1..

Los polarogramas obtenidos no mostraron señales polarográficas en la zona de electroactividad de interés para la determinación del dinoseb, ocurriendo lo mismo con los voltamperogramas de redisolución obtenidos sobre el HMDE cuando se aplicaron tiempos de acumulación de 40 segundos. Por otro lado, cuando se realizaron estudios añadiendo el herbicida a las manzanas troceadas, previamente a la adición del disolvente extractante, la mínima concentración del herbicida que proporcionaba un pico polarográfico que era posible diferenciar del fondo obtenido era aproximadamente diez veces mayor, en polarografía diferencial de impulsos, que el límite de determinación obtenido a partir de las disoluciones patrón. Cuando, en las mismas condiciones, se intentaron ver los picos de redisolución del herbicida, no se observó respuesta a ningún nivel de concentración.

Estos resultados indujeron a efectuar un proceso de "clean up" del extracto obtenido después de evaporar el disolvente en el rotavapor hasta un volumen de, aproximadamente, 3 mL y antes de proceder a la preparación de la disolución final. Este proceso de "clean up" se llevó a cabo sobre una columna de florisil preparada como se indicó en el apartado II.3.7.1.. El eluyente se recogió en un matraz de bola de 100 mL y se llevó a sequedad en el rotavapor procediéndose después a la preparación de la disolución de medida como se ha indicado anteriormente.

De entre los disolventes orgánicos ensayados como extractantes y eluyentes, el cloruro de metileno fue el que dio mejores resultados en cuanto a

naturaleza de los fondos obtenidos por ambas técnicas. Con objeto de averiguar de un modo cualitativo en qué fracción de eluyente se recuperaba el dinoseb se procedió a eluirlo de la columna con porciones de 10 mL de cloruro de metileno. De esta manera se comprobó que el dinoseb se eluía entre los 20 y los 50-60 mL, recogándose en su mayor parte en la fracción comprendida entre los 30 y los 40 mL de eluyente. A la vista de los resultados obtenidos se decidió eluir el pesticida con 60 mL de cloruro de metileno para asegurar su completa recuperación de la columna.

En los siguientes apartados se van a realizar estudios de recuperación cuantitativos del dinoseb, añadido previamente a las muestras de manzanas, a un nivel de concentración situado dentro de los intervalos dinámicos de concentración estudiados. Empleando voltamperometría de adsorción-redisolución el nivel de concentración analizado está cerca del límite superior del intervalo dinámico obtenido con patrones. La razón de utilizar dicho nivel se comentará posteriormente.

III.4.1.1. Polarografía diferencial de impulsos

En primer lugar se realizaron estudios de recuperación del dinoseb añadido a las manzanas a un nivel de concentración en la disolución final de 1×10^{-6} mol L^{-1} , situado en la región inferior del intervalo dinámico de concentraciones estudiado y equivalente a 0.24 μg de dinoseb por gramo de manzana. Las condiciones instrumentales utilizadas han sido: velocidad de barrido de potencial, 10 $mV s^{-1}$; amplitud del impulso, -50 mV; tiempo de goteo, 0.5 s. El procedimiento experimental se ha descrito en el apartado II.3.7.1..

En primer lugar se han obtenido los polarogramas del fondo, es decir, se ha aplicado el procedimiento experimental a una muestra de manzanas a la que

no se le ha añadido el herbicida. Al fondo así obtenido se le han añadido alícuotas sucesivas de una disolución patrón de dinoseb con el objeto de obtener un calibrado en el intervalo de concentraciones comprendido entre 6.0×10^{-7} y 4.0×10^{-6} mol L⁻¹. La recta obtenida para el primer pico, más sensible, del dinoseb se ha comparado con aquella obtenida a partir de disoluciones patrón del herbicida observándose una disminución importante en la pendiente del calibrado (Figura 90), lo que pone de manifiesto un considerable efecto matriz. Las ecuaciones respectivas son:

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (-0.2 \pm 1) + (2.9 \pm 0.5) \times 10^6 C(\text{M})$ $r = 0.995$
- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (-0.9 \pm 3) + (1.0 \pm 0.1) \times 10^7 C(\text{M})$ $r = 0.997$

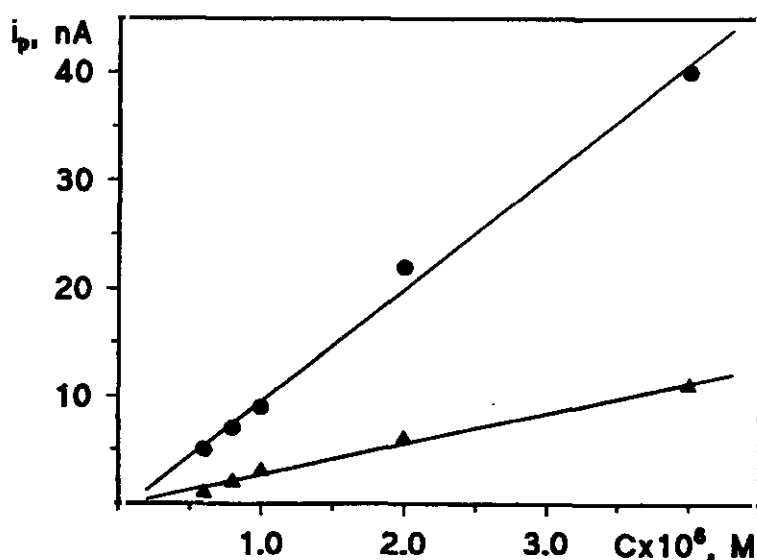


Figura 90. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para el primer pico del dinoseb en el intervalo de concentraciones 6.0×10^{-7} - 4.0×10^{-6} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas de dinoseb 1.0×10^{-3} M al fondo obtenido después de tratar la muestra. v 10 mV s⁻¹; t_p 0.5 s; ΔE -50 mV; Britton-Robinson 0.1 M pH 10.0.

Establecidas las características del calibrado obtenido al adicionar dinoseb sobre el fondo de la muestra, se procedió a efectuar los estudios de recuperación correspondientes. Los resultados obtenidos a partir de cinco muestras para la recuperación de dinoseb se muestran en la Tabla LXXIII. Por otra parte, en la Figura 91 se muestra el polarograma de un fondo junto con las sucesivas adiciones realizadas con objeto de obtener el correspondiente calibrado, así como el polarograma obtenido para una de las muestras en las mismas condiciones de trabajo.

Como puede apreciarse en la Tabla LXXIII, las recuperaciones obtenidas son, en todos los casos, superiores al 90 %. La desviación estándar relativa ha sido del 4.3 % y los intervalos de confianza reseñados en dicha Tabla se calcularon para un nivel de significación del 0.05. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la validez del método empleado.

TABLA LXXIII
Estudios de recuperación de dinoseb en manzanas
mediante polarografía diferencial de impulsos

MUESTRA	AÑADIDO $\mu\text{g g}^{-1}$	ENCONTRADO $\mu\text{g g}^{-1}$	RECUPERACION %
1	0.24	0.23	96
2	0.24	0.22	92
3	0.24	0.23	96
4	0.24	0.22	92
5	0.24	0.24	102
Media		0.23 ± 0.01	96 ± 5

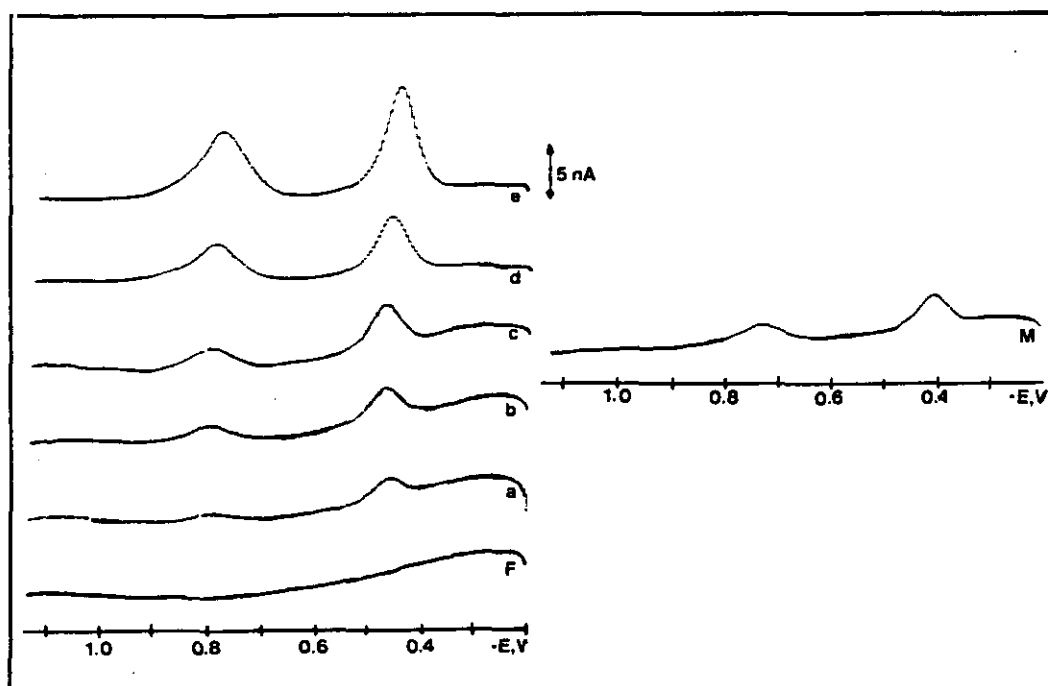


Figura 91. Polarogramas en diferencial de impulsos de la disolución obtenida al tratar una muestra que no contenía dinoseb (F), de las sucesivas adiciones realizadas (a-e) y de una de las muestras con dinoseb (M). v 10 mV s^{-1} ; t_p 0.5 s; ΔE -50 mV; Britton-Robinson 0.1 M pH 10.0.

III.4.1.2. Voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio

También se han realizado estudios de recuperación del dinoseb añadido a manzanas a un nivel de concentración en la disolución final de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($0.12 \mu\text{g g}^{-1}$). Este estudio se hizo empleando la técnica voltamperométrica de adsorción-redisolución con las siguientes condiciones: potencial de acumulación 0.00 V, tiempo de acumulación 40 segundos, tiempo de reposo 15 segundos, velocidad de agitación 3000 r.p.m., velocidad de barrido de potencial, 10 mV s^{-1} ; amplitud del impulso, -50 mV. El procedimiento experimental utilizado ha sido el descrito en el apartado II.3.7.1..

En primer lugar se obtuvieron los voltamperogramas del fondo, es decir, se aplicó el procedimiento experimental mencionado anteriormente a una muestra de manzanas a la que no se le había añadido el herbicida. Al fondo así obtenido se le añadieron alícuotas sucesivas de una disolución patrón de dinoseb con el objeto de obtener un calibrado en el intervalo de concentraciones comprendido entre 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-6} mol L⁻¹. La recta obtenida para el primer pico, más sensible, del dinoseb se comparó con los resultados obtenidos a partir de disoluciones patrón del herbicida observándose una disminución muy acusada en la pendiente del calibrado que, además, mientras que en el segundo caso no era lineal en todo el intervalo de concentraciones considerado, cuando se hace sobre el fondo de la muestra no pierde la linealidad. Este hecho pone de manifiesto una considerable pérdida de eficiencia en la adsorción del analito cuando se trabaja con muestras de manzanas, lo cual probablemente se debe a la adsorción competitiva, a pesar del proceso de limpieza efectuado, del algún componente del fondo de las muestras. Esta notable pérdida de sensibilidad es la causante de que la determinación sólo se haya podido efectuar a un nivel de concentración del dinoseb bastante elevado para tratarse de una técnica de redisolución.

Las rectas de calibrado así obtenidas se encuentran representadas en la Figura 92, siendo sus respectivas ecuaciones:

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (-0.3 \pm 0.6) + (8.6 \pm 0.1) \times 10^6 C(\text{M}) \quad r=0.996$
- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (1 \pm 11) + (1.1 \pm 0.3) \times 10^8 C(\text{M}) \quad r=0.996$

Una vez establecidas las características de los calibrados obtenidos al adicionar dinoseb sobre el fondo de la muestra, se procedió a efectuar los estudios de recuperación correspondientes. En la Figura 93 se representa el voltamperograma de un fondo con las correspondientes adiciones, así como, el voltamperograma obtenido para una de las muestras a la que se había adicionado dinoseb. Los resultados obtenidos a partir de cinco muestras para la recuperación

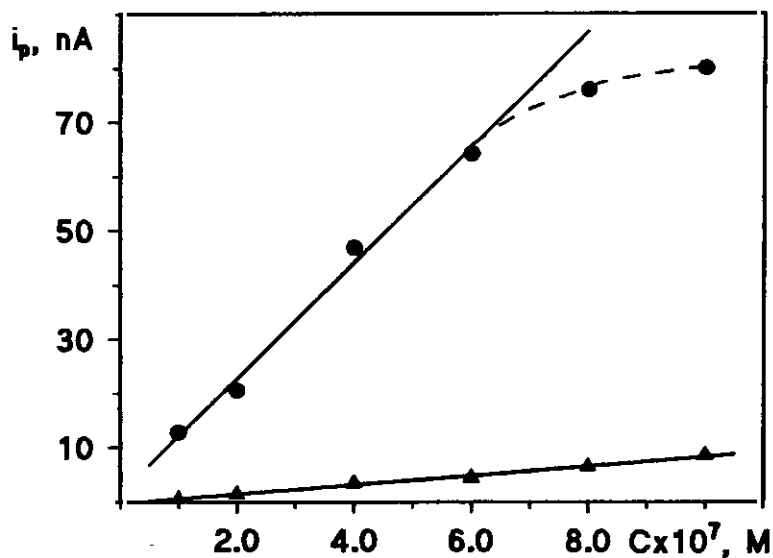


Figura 92. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para el primer pico del dinoseb en el intervalo de concentraciones 1.0×10^{-7} - 1.0×10^{-6} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas de dinoseb 1.0×10^{-4} M al fondo obtenido después de tratar la muestra. t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0.

de dinoseb se muestran en la Tabla LXXIV. Como puede apreciarse, las recuperaciones obtenidas son, en todos los casos, cercanas al 90 %. La desviación estándar relativa ha sido del 5.6 % y los intervalos de confianza se calcularon para un nivel de significación del 0.05. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la validez del método empleado.

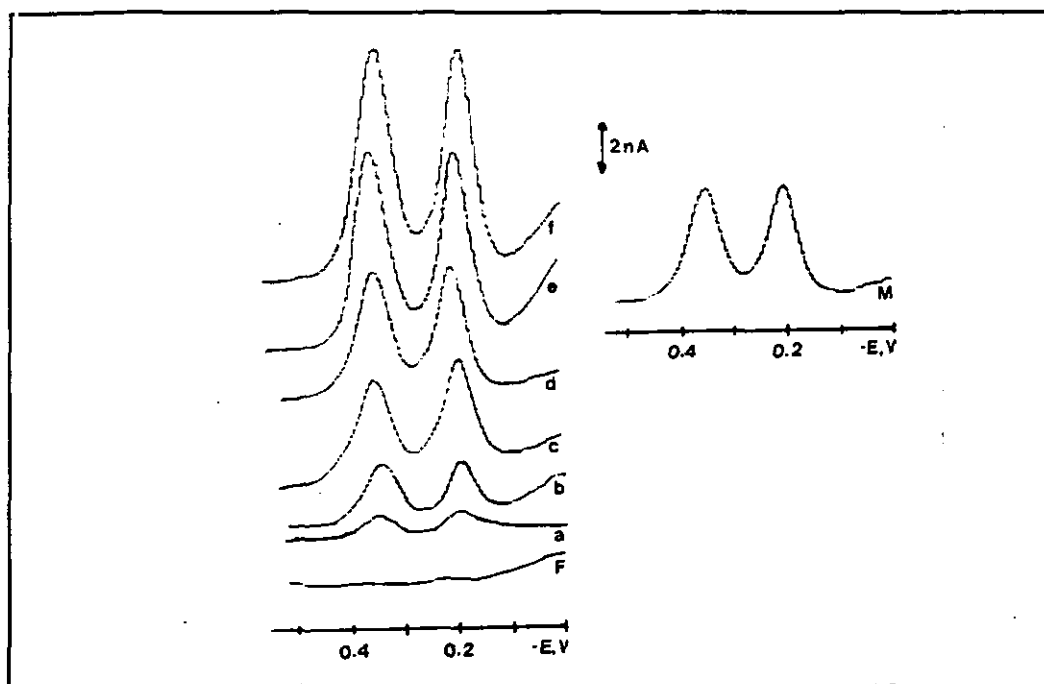


Figura 93. Voltamperogramas de redisolución de la disolución obtenida al tratar una muestra que no contenía dinoseb (F), de las sucesivas adiciones realizadas (a-f) y de una de las muestras con dinoseb (M). t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0.

TABLA LXXIV

Estudios de recuperación de dinoseb en manzanas
mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

MUESTRA	AÑADIDO $\mu\text{g g}^{-1}$	ENCONTRADO $\mu\text{g g}^{-1}$	RECUPERACION %
1	0.12	0.110	92
2	0.12	0.117	98
3	0.12	0.105	88
4	0.12	0.110	92
5	0.12	0.101	84
Media		0.109 ± 0.007	91 ± 6

III.4.2. DETERMINACION DE DINOSEB EN ZUMOS DE MANZANA

Se han llevado a cabo estudios de recuperación del dinoseb a niveles de concentración de 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ y de 5.0×10^{-9} mol L⁻¹ en muestras de zumos de manzana comerciales. Estos niveles son considerablemente más bajos que los analizados en el apartado anterior, ya que, como se ha comentado, el gran efecto matriz encontrado impidió determinaciones más sensibles con las muestras de la fruta. Obviamente, la técnica utilizada ha sido la voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio, para el nivel más alto de concentración de los dos estudiados, y el electrodo de película de mercurio para ambos niveles de concentración.

El procedimiento experimental es el descrito en el apartado II.3.7.2. de esta Memoria. El disolvente extractante y eluyente utilizado es el mismo que con las muestras de manzanas. Sin embargo, en este caso, en vez de columnas de florisil construidas en el laboratorio, se emplearon cartuchos comerciales con los que, en vez de efectuarse la elución por gravedad, se empleó una estación de vacío. Esto indujo a realizar de nuevo un estudio previo con objeto de comprobar en que fracción se eluía el dinoseb. Para ello, se procedió a eluirlo del cartucho en fracciones de 10 mL de cloruro de metileno. Así se comprobó que se eluía a partir de los 10 mL hasta los 40 mL encontrándose en su mayor parte en la fracción de los 20 a los 30 mL. A la vista de estos resultados, se decidió emplear 40 mL de eluyente.

III.4.2.1. Voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio

Se han realizado estudios de recuperación del dinoseb añadido a zumos comerciales de manzana de forma que se obtuvo un nivel de concentración en la

disolución final de 5×10^{-8} mol L⁻¹ que corresponde a 12 µg de herbicida por litro de zumo. Las condiciones experimentales utilizadas fueron: potencial de acumulación 0.00 V, tiempo de acumulación 40 segundos, tiempo de reposo 15 segundos, velocidad de agitación 3000 r.p.m., velocidad de barrido de potencial, 10 mV s⁻¹; amplitud del impulso, -50 mV. El procedimiento experimental utilizado ha sido el descrito en el apartado II.3.7.2..

Siguiendo la misma sistemática de trabajo que en otras ocasiones, en primer lugar se obtuvieron los voltamperogramas del fondo, es decir, se aplicó el procedimiento experimental a una muestra de zumo de manzana a la que no se le había añadido el herbicida. Al fondo así obtenido se le añadieron alícuotas sucesivas de una disolución patrón de dinoseb con el objeto de obtener un calibrado en el intervalo de concentraciones comprendido entre 2.0×10^{-8} y 1.0×10^{-7} mol L⁻¹. La recta obtenida para el primer pico, más sensible, del dinoseb se comparó con los resultados obtenidos a partir de disoluciones patrón del herbicida observándose una disminución en la pendiente del calibrado, que indica la existencia de un efecto matriz.

Las rectas de calibrado así obtenidas se encuentran representadas en la Figura 94, siendo sus respectivas ecuaciones:

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (0.08 \pm 1) + (9 \pm 2) \times 10^7 \text{ C(M)}$ $r = 0.996$
- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (-0.2 \pm 1) + (1.3 \pm 0.1) \times 10^8 \text{ C(M)}$ $r = 0.998$

Una vez establecidas las características de las curvas de calibrado obtenidas al adicionar dinoseb sobre el fondo de la muestra, se procedió a efectuar los estudios de recuperación correspondientes. En la Figura 95 se representa el voltamperograma de un fondo con las correspondientes adiciones, así como, el voltamperograma obtenido para una de las muestras a la que se había adicionado dinoseb. Los resultados obtenidos a partir de cinco muestras

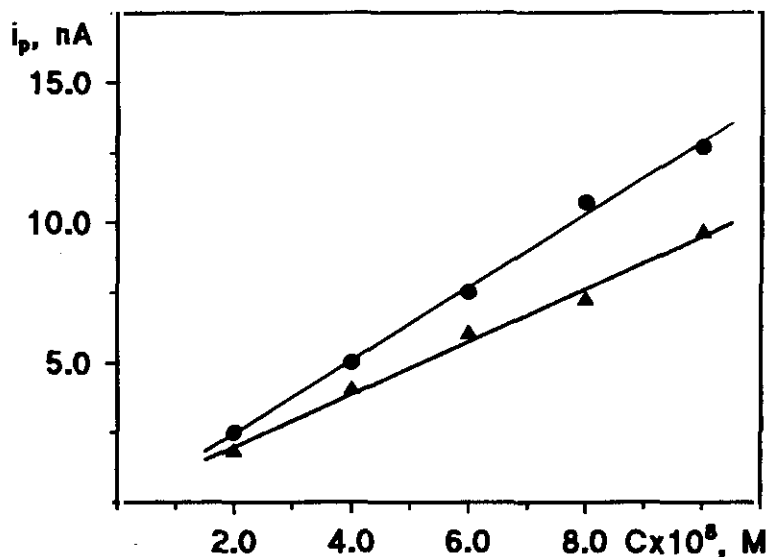


Figura 94. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para el primer pico del dinoseb en el intervalo de concentraciones 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas de dinoseb 1.0×10^{-5} M al fondo obtenido después de tratar la muestra. t_{sc} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0.

para la recuperación de dinoseb se muestran en la Tabla LXXV. Como puede apreciarse, las recuperaciones obtenidas son, en todos los casos, superiores al 90 %. La desviación estándar relativa ha sido del 3.7 % y los intervalos de confianza reseñados en dicha Tabla se calcularon para un nivel de significación del 0.05. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la validez del método empleado.

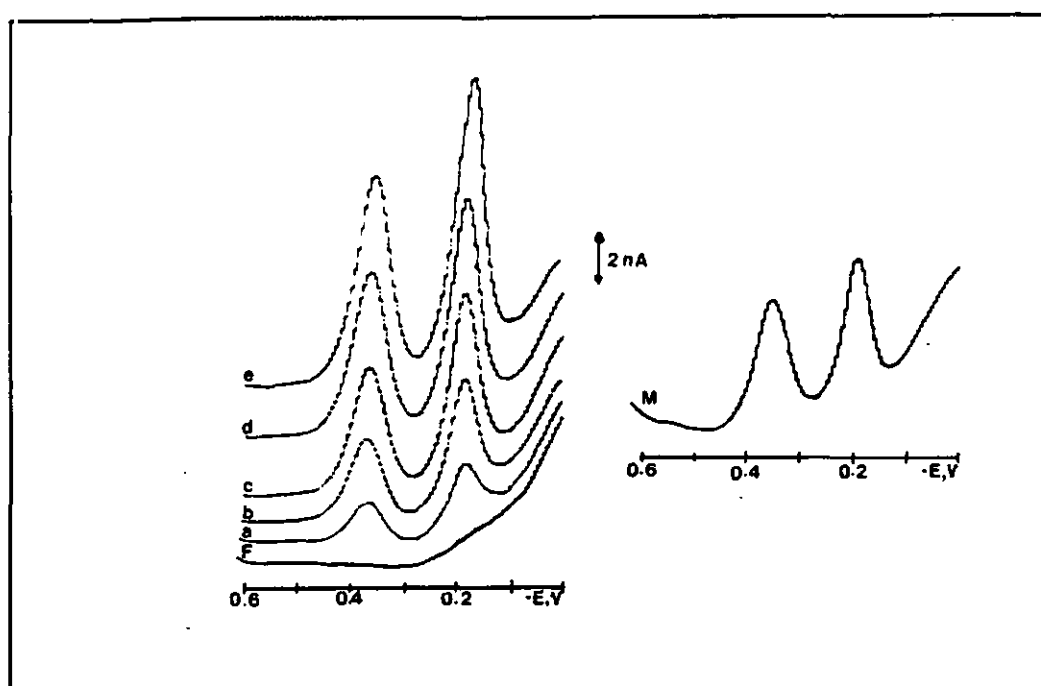


Figura 95. Voltamperogramas de redisolución de la disolución obtenida al tratar una muestra que no contenía dinoseb (F), de las sucesivas adiciones realizadas (a-e) y de una de las muestras con dinoseb (M). t_{ac} 40 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV; Britton-Robinson 0.1 M pH 5.0.

TABLA LXXV

Estudios de recuperación de dinoseb en zumos de manzana mediante voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el HMDE

MUESTRA	AÑADIDO $\mu\text{g L}^{-1}$	ENCONTRADO $\mu\text{g L}^{-1}$	RECUPERACION %
1	12.0	11.0	92
2	12.0	10.8	90
3	12.0	11.8	98
4	12.0	11.0	92
5	12.0	10.8	90
Media		11.1 ± 0.5	92 ± 4

III.4.2.2. Voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de película de mercurio

La voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de película de mercurio se ha empleado para realizar estudios de recuperación de dinoseb en zumos de manzana a dos niveles de concentración en la disolución analítica final, 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ (12.0 µg L⁻¹ de zumo) utilizando un tiempo de acumulación de 40 segundos y 5.0×10^{-9} mol L⁻¹ (1.2 µg L⁻¹), nivel para el que se utilizó un tiempo de acumulación de 300 segundos.

El procedimiento experimental utilizado fue el descrito en el apartado II.3.7.2., el electrodo de película de mercurio se preparó según se ha indicado en el apartado II.3.5. y las condiciones de trabajo fueron: potencial de acumulación 0.00 V, tiempo de reposo 15 segundos, velocidad de agitación 3000 r.p.m., velocidad de barrido de potencial, 10 mV s⁻¹; amplitud del impulso, -50 mV.

En primer lugar se obtuvieron los voltamperogramas del fondo, es decir, se aplicó el procedimiento experimental a una muestra de zumo de manzana a la que no se le había añadido el herbicida. Al fondo así obtenido se le añadieron alícuotas sucesivas de una disolución patrón de dinoseb con el objeto de obtener un calibrado en el intervalo de concentraciones comprendido entre 2.0×10^{-8} y 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, cuando se trabajó con tiempo de acumulación de 40 segundos, y entre 2.0×10^{-9} y 1.0×10^{-8} mol L⁻¹ cuando el tiempo de acumulación utilizado fue de 300 segundos. Las rectas obtenidas en cada caso para el primer pico, más sensible, del dinoseb se compararon con la obtenida a partir de disoluciones patrón del herbicida observándose una disminución en las pendientes de los calibrados, lo que indica, como era de esperar, la existencia de un efecto matriz.

Las rectas de calibrado así obtenidas se encuentran representadas en la Figura 96, siendo sus respectivas ecuaciones:

* Intervalo 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, $t_{ac} = 40$ s:

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (10 \pm 16) + (1.2 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ C(M)}$ $r = 0.994$

- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (10 \pm 6) + (2.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ C(M)}$ $r = 0.999$

* Intervalo 2.0×10^{-9} - 1.0×10^{-8} mol L⁻¹, $t_{ac} = 300$ s:

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (2 \pm 1) + (1.2 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ C(M)}$ $r = 0.998$

- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (32 \pm 5) + (4.7 \pm 0.7) \times 10^9 \text{ C(M)}$ $r = 0.997$

Una vez establecidas las características de las curvas de calibrado obtenidas al adicionar dinoseb sobre los fondos de la muestra, se procedió a llevar a cabo los estudios de recuperación correspondientes. En la Figura 97 se representan los voltamperogramas de un fondo para cada tiempo de acumulación utilizado con las correspondientes adiciones, así como, los voltamperogramas obtenidos para dos de las muestras a las que se había adicionado dinoseb. Los resultados obtenidos para la recuperación de dinoseb a partir de cinco muestras para cada nivel de concentración ensayado se recogen en la Tabla LXXVI. Como puede apreciarse, las recuperaciones obtenidas son, en todos los casos, cercanas al 90 %. La desviación estándar relativa ha sido del 3.6 % para el nivel más alto de concentración y del 8.3 % para el nivel más bajo. Los intervalos de confianza reseñados en dicha Tabla se calcularon para un nivel de significación del 0.05. Estos resultados ponen de manifiesto, de nuevo, la validez del método empleado para la determinación de dinoseb a bajos niveles de concentración en este tipo de muestras.

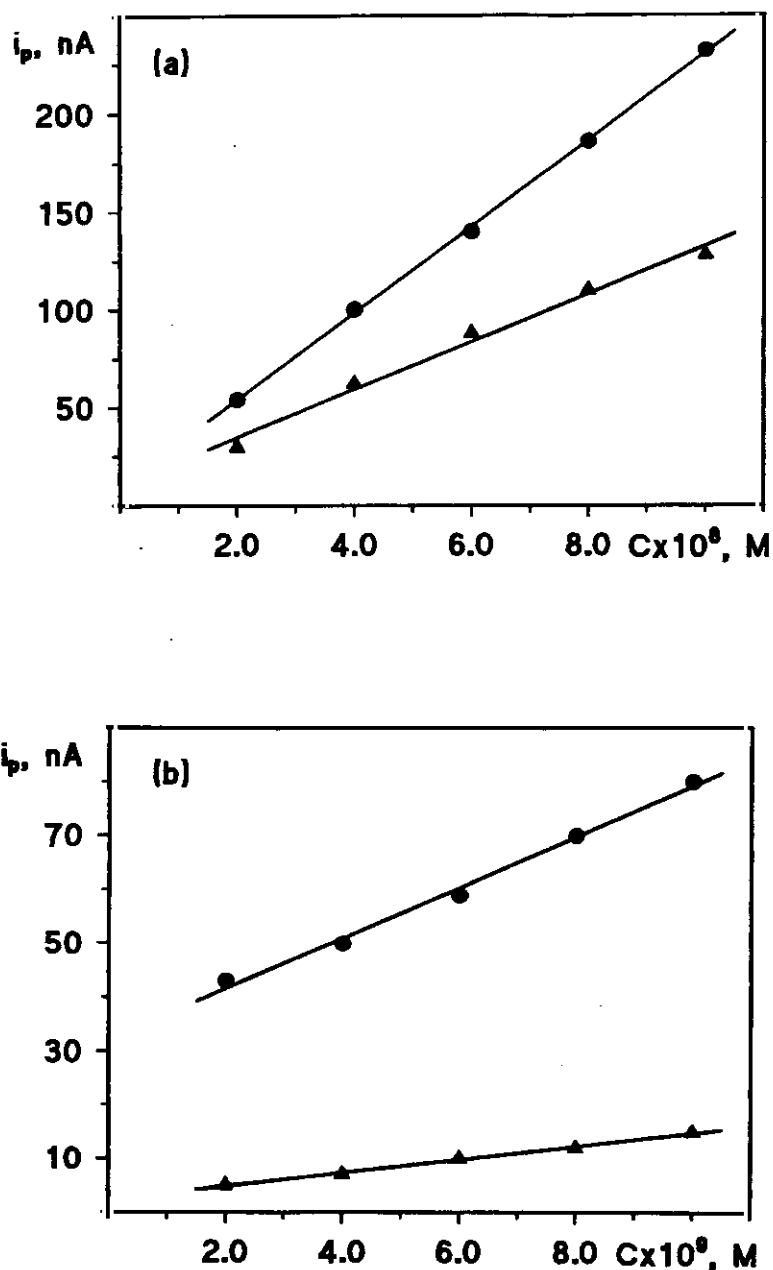


Figura 96. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para el primer pico del dinoseb en el intervalo de concentraciones (a) 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} M y (b) 2.0×10^{-9} - 1.0×10^{-8} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas de dinoseb 1.0×10^{-6} M al fondo obtenido después de tratar la muestra. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M; E_{Hg} -1.30 V; t_{Hg} 150 s; v_{rot} 3000 r.p.m.; T 15 °C. Britton-Robinson 0.1 M, pH 5.0; E_{sc} 0.00 V; t_{sc} : (a) 40 s y (b) 300 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

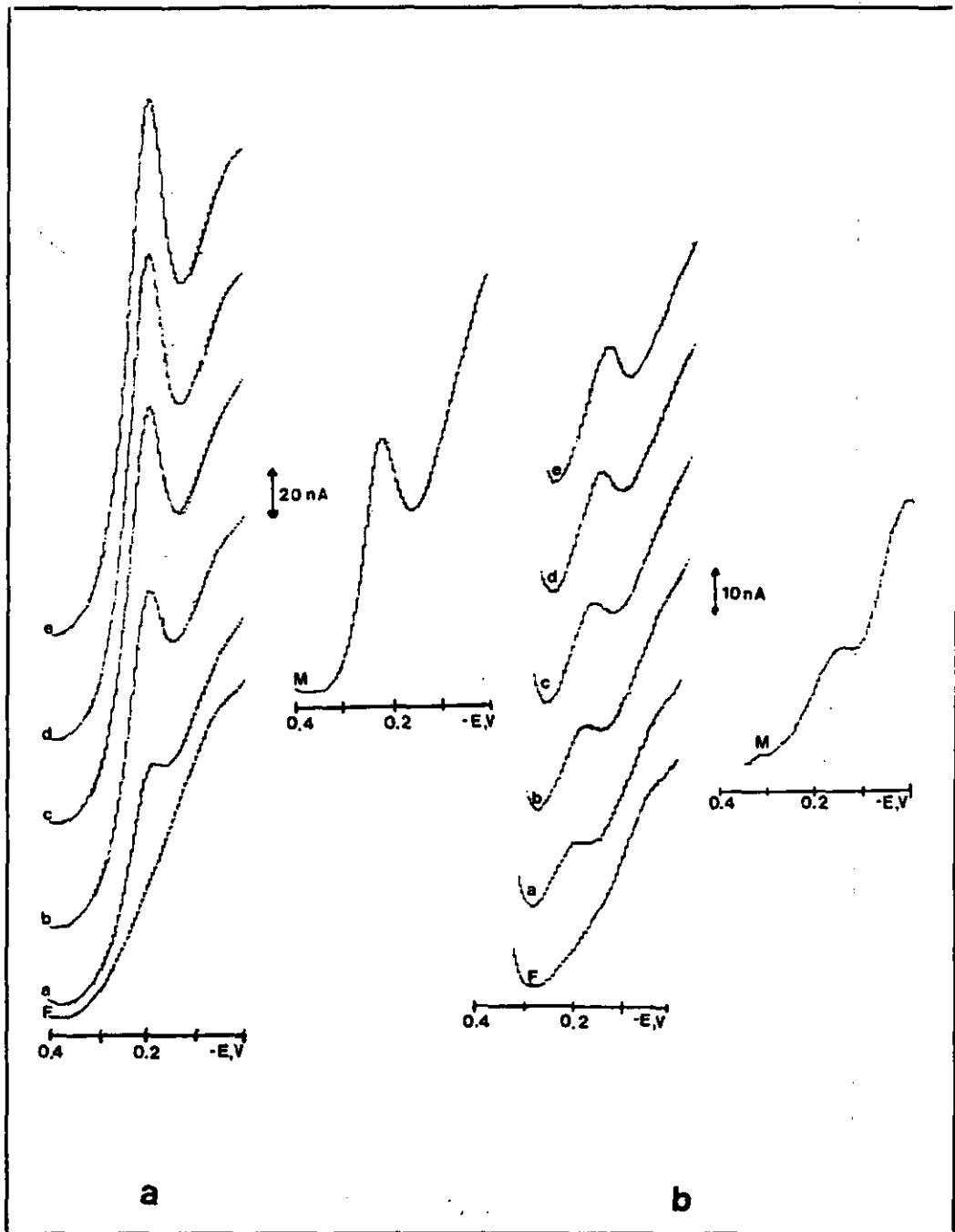


Figura 97. Voltamperogramas de redisolución de disoluciones obtenidas al tratar muestras que no contenían dinoseb (F), de las sucesivas adiciones realizadas (a-e) y de dos de las muestras con dinoseb (M): (a) $12 \mu\text{g L}^{-1}$ y (b) $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$. Película: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en HNO_3 0.1 M ; E_{Hg} -1.30 V ; t_{Hg} 150 s ; v_{rot} 3000 r.p.m. ; T 15°C . Britton-Robinson 0.1 M , pH 5.0 ; E_{sc} 0.00 V ; t_{sc} : (a) 40 s y (b) 300 s ; t_{rep} 15 s ; v_{ag} 3000 r.p.m. ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

TABLA LXXVI
Estudios de recuperación de dinoseb en zumos de manzana
mediante voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el MFE

Tiempo de acumulación s	Muestra	Añadido $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperación %
40	1	12	11.3	94
	2	12	10.3	86
	3	12	11.0	92
	4	12	11.2	93
	5	12	11.0	92
	Media		11.0 ± 0.5	91 ± 4
300	1	1.2	0.96	80
	2	1.2	1.15	96
	3	1.2	1.06	88
	4	1.2	1.03	86
	5	1.2	1.18	98
	Media		1.1 ± 0.1	90 ± 9

III.4.3. DETERMINACION DE METOPROTRINA Y TERBUTRINA EN PERAS

La metoprotina y la terbutrina se han determinado individualmente en muestras de peras, alimento en el que se ha detectado su presencia (15, 92), por polarografía diferencial de impulsos a un nivel de concentración en la disolución

de medida de 7.0×10^{-7} mol L⁻¹ lo que equivale a una concentración en las muestras de 0.190 μg , en el caso de la metoprotrina, y de 0.167 μg , en el caso de la terbutrina, por gramo de pera. El procedimiento experimental empleado ha sido el descrito en el apartado II.3.6.3. de esta Memoria. Se realizaron ensayos previos, del mismo tipo que los descritos para la determinación del dinoseb en manzanas, con objeto de dilucidar cual era el disolvente extractante y cual el eluyente más adecuado para este tipo de muestra. A partir de estos ensayos se llegó a la conclusión de que el disolvente extractante más adecuado era el n-hexano, que fue con el que se obtuvieron las recuperaciones más altas. Sin embargo, cuando se intentó utilizar este disolvente como eluyente en el cartucho de florisil no se consiguió recuperar ninguno de los dos herbicidas, por lo que se hizo necesario utilizar un disolvente polar, el cloruro de metileno, con este objetivo. Cuando se utilizó el cloruro de metileno como eluyente, los dos herbicidas empezaron a recuperarse a partir de los cinco primeros mililitros, recuperándose en su mayor parte en la fracción hasta los 20 mL. Si se continuaba pasando cloruro de metileno se seguía eluyendo herbicida hasta aproximadamente los 40 mL de disolvente. Por ello, con objeto de asegurar su recuperación completa se decidió eluir los herbicidas con 50 mL de cloruro de metileno. Hay que señalar que el hecho de que ambos herbicidas se eluyeran en la misma fracción hizo imposible su determinación simultánea con de este método.

Una vez establecido el tratamiento de la muestra se procedió a la obtención de los polarogramas del fondo, es decir, se ha aplicado el procedimiento experimental especificado en el apartado II.3.6.3. de esta Memoria a una muestra de peras a la que no se le ha añadido el herbicida considerado. Al fondo así obtenido se le han añadido alícuotas sucesivas de una disolución patrón de metoprotrina o de terbutrina con objeto de obtener un calibrado en el intervalo de concentraciones comprendido entre 2.0×10^{-7} y 1.0×10^{-6} mol L⁻¹. Las rectas obtenidas para cada uno de los dos herbicidas se han comparado con aquellas obtenidas a partir de las disoluciones patrón de metoprotrina y terbutrina, obser-

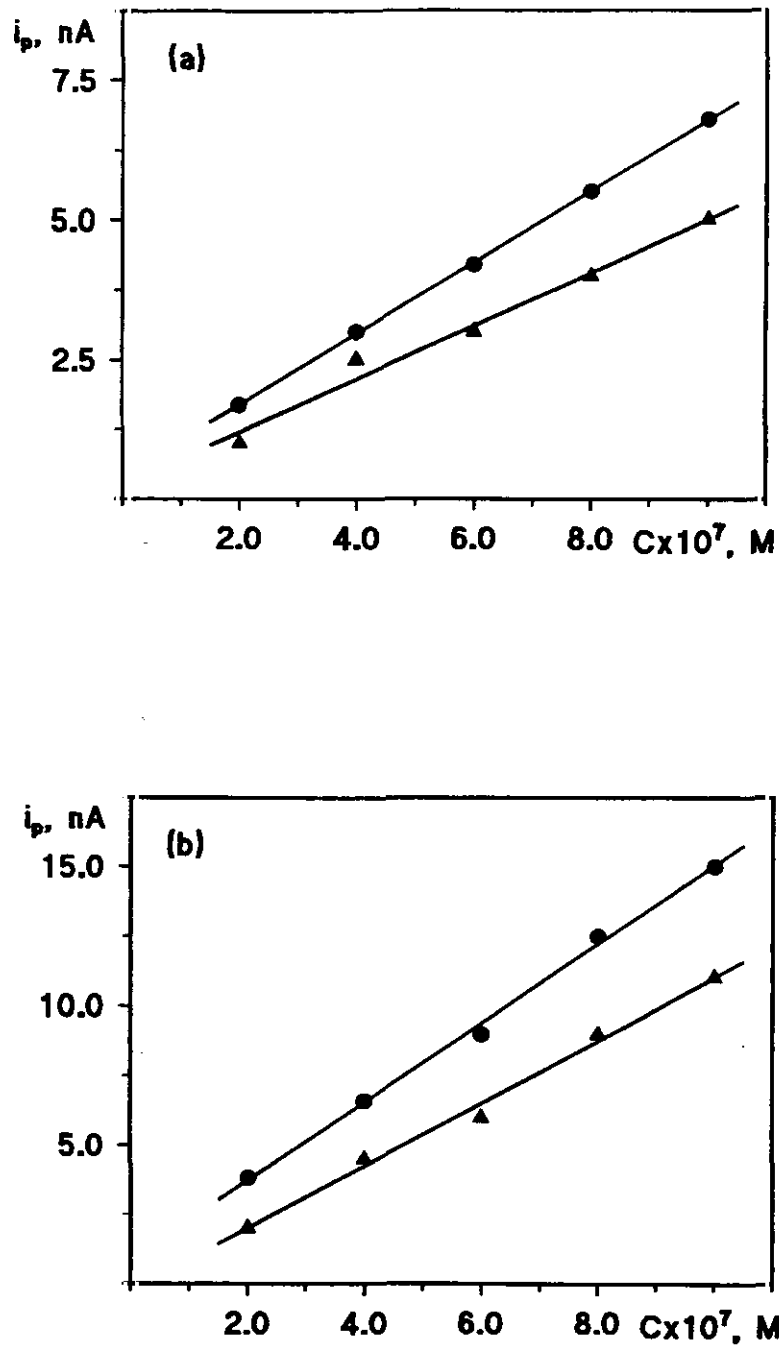


Figura 98. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para (a) metoprotina y (b) terbutrina en el intervalo de concentraciones 2.0×10^{-7} - 1.0×10^{-6} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas del herbicida 1.0×10^{-4} M al fondo obtenido después de tratar la muestra. v 10 mV s^{-1} ; t_r 0.5 s ; ΔE -50 mV ; Britton-Robinson 0.1 M pH 3.0 .

vándose una disminución en las pendientes de los correspondientes calibrados (Figura 98) que pone de manifiesto, una vez más, la existencia de efecto matriz. Las ecuaciones respectivas son:

* Metoprotina:

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (-0.2 \pm 0.8) + (5 \pm 1) \times 10^6 \text{ C(M)}$ $r = 0.990$
- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (0.4 \pm 0.1) + (6.4 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ C(M)}$ $r = 0.999$

* Terbutrina

- Calibrado sobre el fondo: $i_p(\text{nA}) = (-0.2 \pm 1) + (1.1 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ C(M)}$ $r = 0.996$
- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (0.9 \pm 0.9) + (1.4 \pm 0.1) \times 10^7 \text{ C(M)}$ $r = 0.998$

Una vez establecidas las características de las curvas de calibrado obtenidas al adicionar cada uno de los herbicidas sobre un fondo de la muestra, se procedió a efectuar los estudios individuales de recuperación correspondientes. Los resultados obtenidos a partir de cinco muestras para la recuperación de la metoprotina y de la terbutrina por separado se muestran en la Tabla LXXVII. Por otra parte, en la Figura 99 se muestran los polarogramas de dos fondos junto con las sucesivas adiciones realizadas con objeto de obtener los correspondientes calibrados de cada herbicida, así como los polarogramas obtenidos para una de las muestras de cada uno de ellos en las mismas condiciones de trabajo.

Como puede apreciarse en la Tabla LXXVII, las recuperaciones obtenidas son, en todos los casos, cercanas al 90 %. La desviación estándar relativa ha sido del 7.9 % en el caso de la metoprotina y del 6.9 % en el caso de la terbutrina. Los intervalos de confianza reseñados en dicha Tabla se calcularon para un nivel de significación del 0.05. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la validez de los dos métodos polarográficos puestos a punto para este tipo de aplicación.

TABLA LXXVII
Estudios de recuperación de metoprotina y terbutrina en peras
mediante polarografía diferencial de impulsos

Herbicida	Muestra	Añadido $\mu\text{g g}^{-1}$	Encontrado $\mu\text{g g}^{-1}$	Recuperación %
Metoprotina	1	0.190	0.184	97
	2	0.190	0.156	83
	3	0.190	0.171	90
	4	0.190	0.156	82
	5	0.190	0.184	97
	Media		0.17 ± 0.02	90 ± 9
Terbutrina	1	0.167	0.143	86
	2	0.167	0.167	100
	3	0.167	0.157	94
	4	0.167	0.143	86
	5	0.167	0.153	92
	Media		0.15 ± 0.01	92 ± 8

III.4.4. DETERMINACION DE METOPROTRINA Y TERBUTRINA EN AGUAS POTABLES Y AGUAS PROCEDENTES DEL RIEGO DE CULTIVOS

Los estudios de recuperación de metoprotina y terbutrina en aguas potables y en aguas procedentes del riego de cultivos se han llevado a cabo mediante voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota

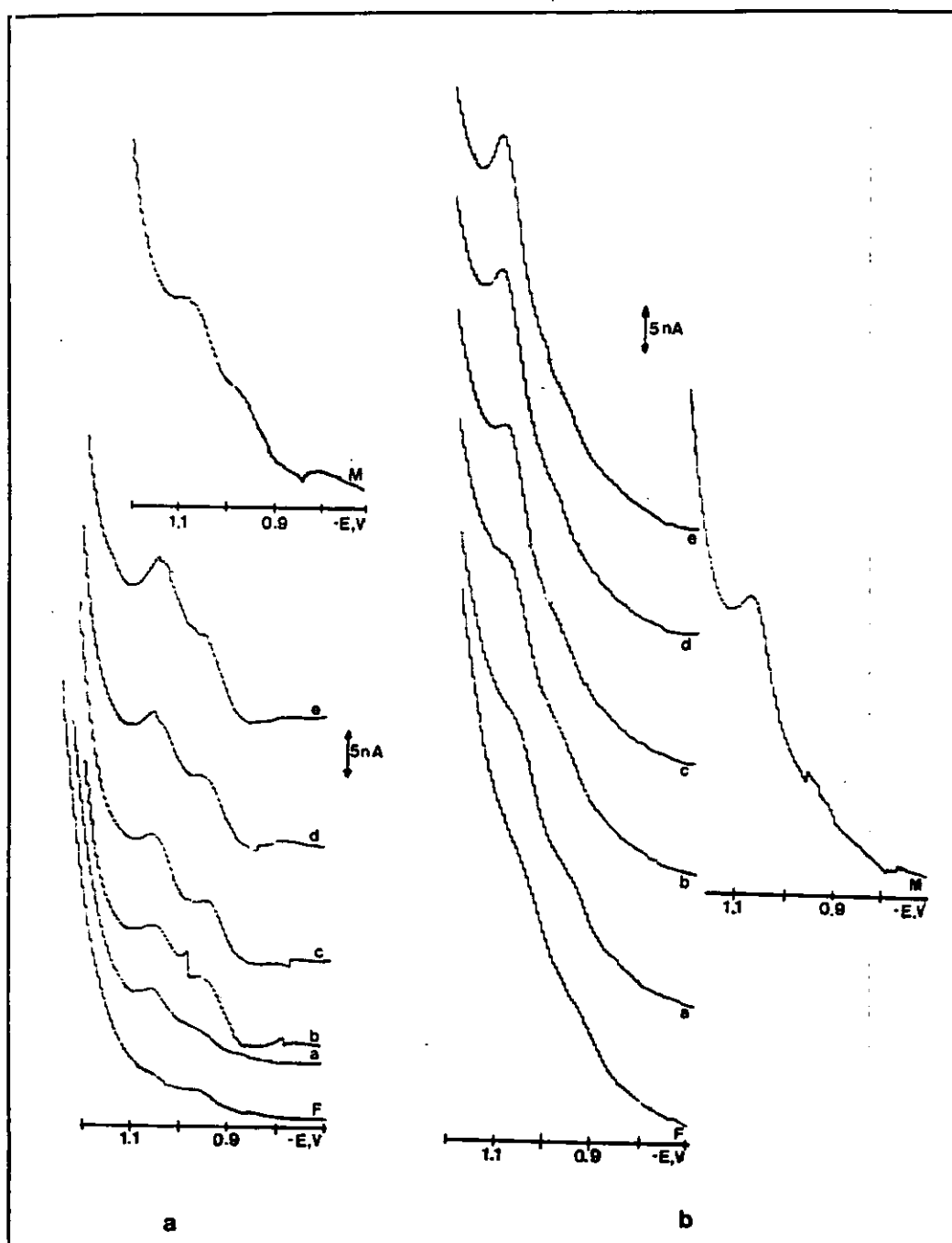


Figura 99. Polarogramas de disoluciones obtenidas al tratar muestras que no contenían herbicida (F), de las sucesivas adiciones realizadas (a-e) y de una muestra de (aM) metoprotina y (bM) terbutrina. v 10 mV s^{-1} ; t_p 0.5 s ; ΔE -50 mV ; Britton-Robinson 0.1 M pH 3.0 .

colgante de mercurio empleando tiempos de acumulación de 60 segundos para la metoprotrina y de 30 segundos en el caso de la terbutrina.

La cantidad de herbicida añadida a las muestras varió según el tipo de aguas: el nivel de concentración fue de 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ en aguas procedentes del riego de cultivos, donde es de esperar la presencia de una mayor cantidad de herbicidas, y de 5.0×10^{-9} mol L⁻¹ en aguas potables.

El procedimiento experimental utilizado se ha descrito en el apartado II.3.6.4. de esta Memoria. Por ensayos previos se comprobó que los cartuchos de C₁₈ se podían emplear con dos fines, concentración de las muestras y limpieza de la matriz sobre todo en el caso de las aguas procedentes de riego. En cuanto a los volúmenes de ruptura, se comprobó que, mientras en el caso de las aguas de riego eran algo superiores a los 50 mL, en el caso de las aguas potables eran superiores a 1 L. Por ello se decidió no pasar por los cartuchos más de 50 mL en el caso de las aguas de riego, y no superar 1 L en el caso de las aguas potables, con objeto de asegurar buenas recuperaciones. En cuanto a la elución de los herbicidas, se comprobó que si el cartucho se había activado con metanol, se eluían ambos en los 10 primeros mililitros.

Los estudios de recuperación que se realizaron a continuación se hicieron sobre cada pesticida individualmente. El primer paso consistió en la obtención de los voltamperogramas del fondo, es decir, se aplicó el procedimiento experimental especificado en el apartado II.3.6.4. de esta Memoria a una muestra de cada tipo de agua a la que no se le había añadido el herbicida considerado. Al fondo así obtenido se le añadieron alícuotas sucesivas de una disolución patrón de metoprotrina o terbutrina con el objeto de obtener calibrados en el intervalo de concentraciones comprendido entre 8.0×10^{-8} y 5.0×10^{-7} mol L⁻¹. Las rectas obtenidas para cada uno de los dos herbicidas se han comparado con las obtenidas a partir de disoluciones patrón de metoprotrina y terbutrina (Figuras

100 y 101), observándose una disminución muy acusada en las pendientes de los correspondientes calibrados. Las ecuaciones respectivas son:

* Metoprotina:

- Calibrado sobre el fondo:

$$\text{Agua de riego: } i_p(\text{nA}) = (-0.8 \pm 0.9) + (2.7 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ C(M)} \quad r=0.998$$

$$\text{Agua potable: } i_p(\text{nA}) = (-1.0 \pm 0.6) + (2.9 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (-1 \pm 5) + (1.3 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ C(M)} \quad r=0.998$

* Terbutrina

- Calibrado sobre el fondo:

$$\text{Agua de riego: } i_p(\text{nA}) = (-0.3 \pm 0.8) + (3.5 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

$$\text{Agua potable: } i_p(\text{nA}) = (0.8 \pm 0.8) + (3.8 \pm 0.3) \times 10^7 \text{ C(M)} \quad r=0.999$$

- Calibrado con patrones: $i_p(\text{nA}) = (-2.5 \pm 0.5) + (1.2 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ C(M)} \quad r=0.998$

Como puede apreciarse, los calibrados obtenidos son análogos tanto para el agua de riego como para el agua potable.

Una vez establecidas las características de las curvas de calibrado obtenidas al adicionar cada uno de los herbicidas sobre un fondo de las muestras, se procedió a efectuar los estudios de recuperación correspondientes. Siguiendo los procedimientos especificados en la sección experimental, la concentración final de los herbicidas en la disolución de medida fue siempre de $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Los resultados obtenidos a partir de cinco muestras para la recuperación de la metoprotina y de la terbutrina por separado se muestran en la Tabla LXXVIII para el caso de las aguas de riego y en la Tabla LXXIX para el caso de las aguas potables. Por otra parte, en la Figura 102 se muestran los voltamperogramas de dos fondos de agua de riego junto con las sucesivas adiciones realizadas con obje-

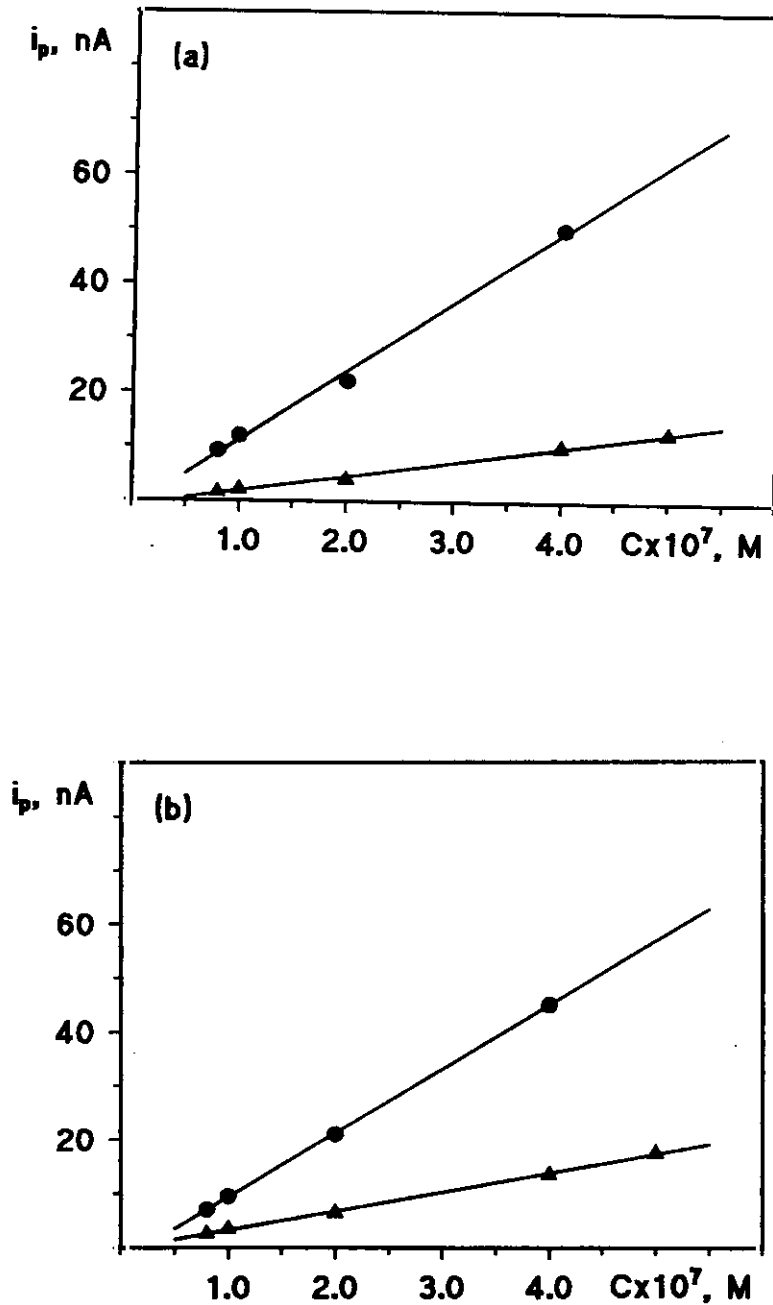


Figura 100. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para (a) metoprotina y (b) terbutrina en el intervalo de concentraciones 8.0×10^{-8} - 5.0×10^{-7} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas del herbicida 1.0×10^{-4} M al fondo de agua de riego obtenido después de tratar la muestra. HClO_4 0.1 M; E_{sc} -0.70 V; t_{sc} : (a) 60 s y (b) 30 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

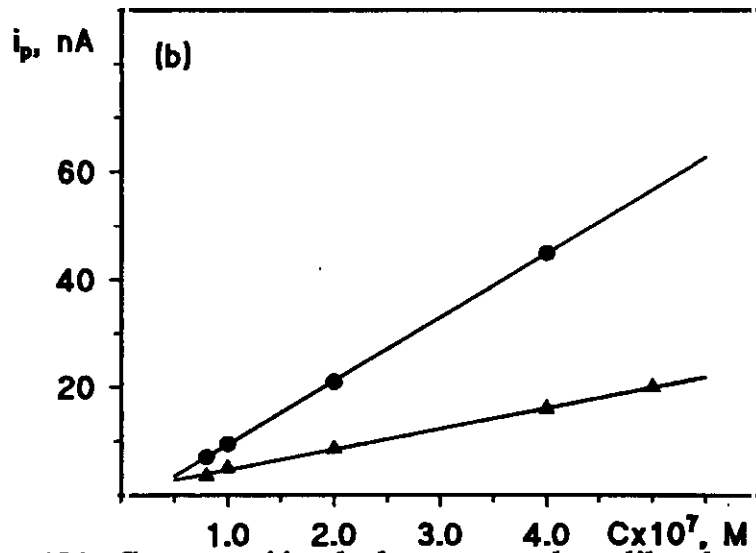
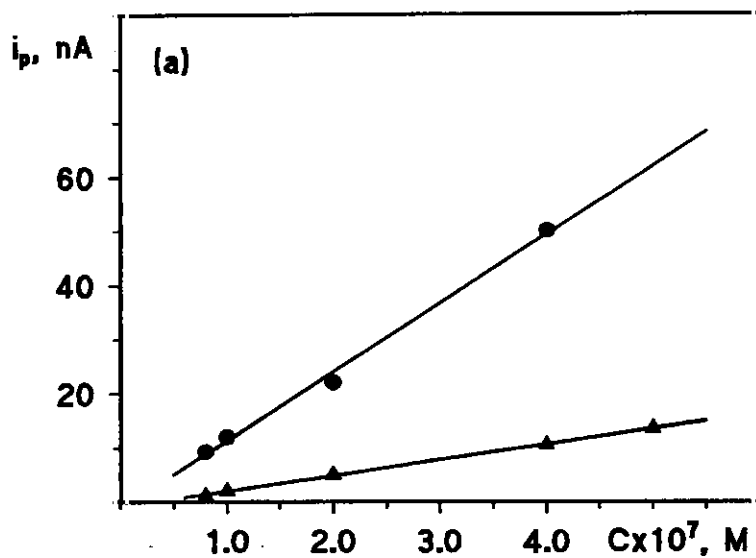


Figura 101. Comparación de las curvas de calibrado obtenidas para (a) metoprotina y (b) terbutrina en el intervalo de concentraciones 8.0×10^{-8} - 5.0×10^{-7} M, (•) con series de patrones y (▲) adicionando alícuotas del herbicida 1.0×10^{-4} M al fondo de agua potable obtenido después de tratar la muestra. HClO_4 0.1 M; E_{sc} -0.70 V; t_{sc} : (a) 60 s y (b) 30 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

TABLA LXXVIII

Estudios de recuperación de metoprotina y terbutrina en aguas de riego mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Herbicida	Muestra	Añadido $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperación %
Metoprotina	1	27.1	25.0	92
	2	27.1	23.1	85
	3	27.1	25.0	92
	4	27.1	23.1	85
	5	27.1	24.2	89
	Media		24 ± 1	89 ± 4
Terbutrina	1	24.1	20.8	86
	2	24.1	22.0	91
	3	24.1	21.5	89
	4	24.1	22.0	91
	5	24.1	22.0	91
	Media		21.7 ± 0.6	90 ± 3

to de obtener los correspondientes calibrados para cada herbicida, así como los voltamperogramas de redisolución obtenidos para una de las muestras de cada uno de ellos en las mismas condiciones de trabajo.

Como puede apreciarse en las Tablas LXXVIII y LXXIX, las recuperaciones obtenidas son, en todos los casos, cercanas al 90 %, aunque algo menores en el caso de las aguas potables dado el nivel de concentración, más bajo, analizado.

TABLA LXXIX

Estudios de recuperación de metoprotrina y terbutrina en aguas potables mediante voltamperometría de adsorción-redisolución

Herbicida	Muestra	Añadido $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperación %
Metoprotrina	1	1.36	1.21	89
	2	1.36	1.15	86
	3	1.36	1.21	89
	4	1.36	1.10	82
	5	1.36	1.21	89
	Media		1.18 ± 0.06	87 ± 4
Terbutrina	1	1.21	0.965	80
	2	1.21	1.10	90
	3	1.21	0.965	80
	4	1.21	0.929	78
	5	1.21	1.07	88
	Media		1.01 ± 0.09	83 ± 7

La desviación estándar relativa ha sido del 4.0 % y del 3.5 % en el caso de la metoprotrina y del 2.4 % y del 6.4 % en el caso de la terbutrina para aguas de riego y potables, respectivamente. Los intervalos de confianza reseñados en dichas Tablas se calcularon para un nivel de significación del 0.05. Los resultados obtenidos demuestran la aplicabilidad de los métodos de adsorción-redisolución desarrollados para la determinación de metoprotrina y terbutrina en muestras de aguas a bajos niveles de concentración.

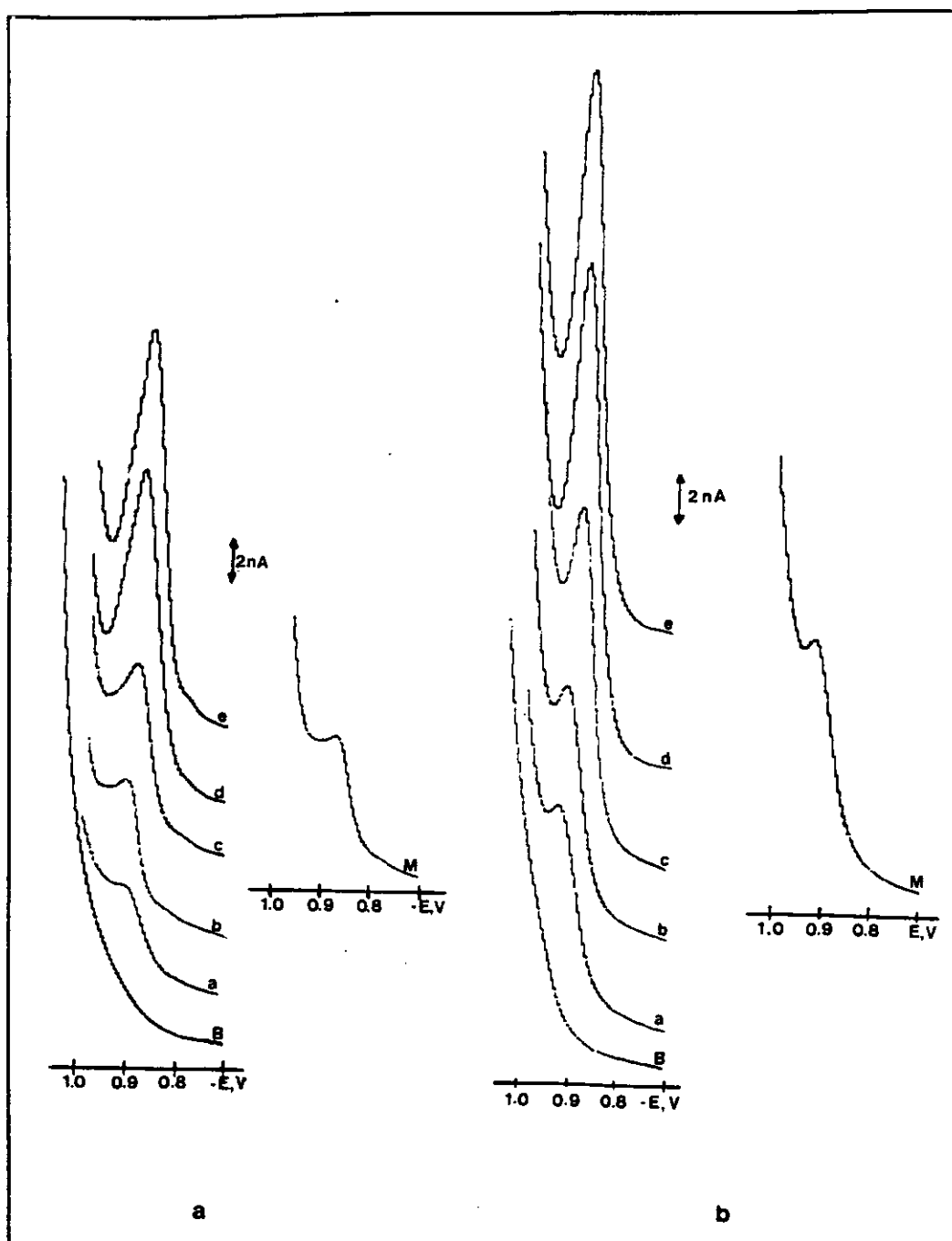


Figura 102. Voltamperogramas de disoluciones obtenidas al tratar muestras que no contenían herbicida (B), de las sucesivas adiciones realizadas (a-e) y de una muestra de (aM) metoproltrina y (bM) terbutrina. HClO_4 , 0.1 M; E_{ac} -0.70 V; t_{ac} : (a) 60 s y (b) 30 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

III.5. NUEVAS TENDENCIAS DE LA VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION: SU EMPLEO EN MEDIOS DISPERSOS

Actualmente son numerosas las ramas de la Química interesadas en los denominados medios dispersos. Dichos medios, disoluciones micelares, emulsiones y microemulsiones, se caracterizan fundamentalmente por utilizar agentes tensoactivos.

Los tensoactivos son sustancias orgánicas de cadena esencialmente lineal cuyas moléculas presentan una parte polar y otra no polar. La parte polar o hidrofílica de la molécula puede llevar carga, positiva o negativa, dando lugar a los llamados tensoactivos catiónicos (por ejemplo, CTAB) o aniónicos (jabones, detergentes de cadena sulfonada, etc.), respectivamente, o puede estar formada por cadenas de polioxietileno, dando lugar a los denominados tensoactivos no iónicos (e.g. tritón); por otro lado, existen los llamados tensoactivos anfólicos que se comportan como catiónicos, aniónicos o no iónicos dependiendo del pH de la disolución (betaínas, lecitinas, etc.). La parte no polar o hidrofóbica de la molécula está compuesta, normalmente, por una cadena alifática hidrocarbonada, si bien hay un gran número de tensoactivos con grupos hidrofóbicos aromáticos. La naturaleza dual, parte polar-parte no polar de estas moléculas, es la responsable de los fenómenos de actividad superficial, micelización y solubilización (161).

Las disoluciones micelares, micelas o sistemas micelares, de apariencia translúcida o transparente se obtienen cuando la concentración del tensoactivo es superior a un cierto valor denominado concentración micelar crítica (CMC) (162, 163). En estas disoluciones, las moléculas de tensoactivo forman agregados moleculares de dimensiones coloidales denominados micelas, con diámetros comprendidos entre 50 y 150 Å, en equilibrio con los respectivos monómeros.

Una de las propiedades más importantes de los tensoactivos, relacionada con la formación de micelas, es su capacidad de solubilización, o disolución espontánea de una sustancia, sólida, líquida, o gaseosa, por interacción reversible con las micelas de un tensoactivo en un disolvente, para formar una disolución isotrópica, estable termodinámicamente, en la que la sustancia solubilizada presenta una reducida actividad termodinámica. La importancia de este fenómeno, desde el punto de vista práctico, es la posibilidad de disolver sustancias en disolventes en que son normalmente insolubles (164). Esta propiedad, en polarografía, ha supuesto una gran ventaja sobre la utilización de medios hidroalcohólicos o disolventes orgánicos porque se solubiliza el compuesto orgánico insoluble en agua manteniéndose la conductividad del electrolito en solución acuosa, además de no ser necesarios electrodos de referencia especiales (165).

La emulsificación, formación de emulsiones a partir de dos fases líquidas inmiscibles, es probablemente la propiedad más versátil de los agentes tensoactivos para aplicaciones prácticas, por lo cual ha sido ampliamente estudiada.

Una emulsión es una suspensión "significativamente estable" de partículas de cierto tamaño de líquidos dentro de un segundo líquido inmisible. El término "significativamente estable" es relativo, ya que varía desde unos pocos minutos hasta algunos años. Pueden considerarse dos tipos de emulsiones según el tamaño de las partículas dispersas: macroemulsiones (10^6 - 2×10^3 Å) y microemulsiones (2×10^3 - 10^3 Å). La apariencia de una emulsión a simple vista viene determinada por el tamaño de la partícula dispersa: si es de $1 \mu\text{m}$ la emulsión tiene apariencia lechosa, entre 1 y $0.1 \mu\text{m}$ es blanco azulada, y entre 0.1 y $0.05 \mu\text{m}$ aparece de un gris semitransparente. Por consiguiente, las macroemulsiones son opacas y las microemulsiones son transparentes o semitransparentes (161).

Por otra parte, dependiendo de la naturaleza de la fase dispersa se

distinguen dos tipos de emulsiones: aceite-agua (O/W) y agua-aceite (W/O). Las primeras son una dispersión de un líquido inmisible en agua en una fase acuosa, siendo, en este caso, el aceite la fase discontinua y la fase acuosa la fase continua.

Dos líquidos puros inmiscibles no pueden formar por sí solos una emulsión, sino que para que una suspensión de un líquido en otro sea estable debe estar presente un tercer componente, llamado agente emulsificante, cuya misión es la de estabilizar el sistema, en principio, termodinámicamente inestable.

En general, las emulsiones O/W se forman con agentes emulsificantes que son más solubles en fase "agua" que en fase "aceite", mientras que las emulsiones W/O se forman mediante agentes emulsificantes más solubles en la fase "aceite". Las emulsiones O/W y W/O no están en equilibrio termodinámico la una con la otra, sino que una de ellas es normalmente más estable que la otra para un agente emulsificante en particular, a una concentración dada y en unas condiciones experimentales determinadas. De este modo, una puede convertirse en la otra cambiando dichas condiciones, fenómeno conocido como inversión de la emulsión (164).

Como agentes emulsificantes se han venido utilizando los tensoactivos, debido a las características particulares de su molécula. Estos actúan adsorbiéndose en la interfase líquido-líquido, formando una película interfacial orientada cuyas funciones dentro de la emulsión son (164):

- 1.- Reducir la tensión interfacial entre los dos líquidos inmiscibles y, consecuentemente, la inestabilidad termodinámica del sistema resultante, debido al aumento del área interfacial entre las dos fases.
- 2.- Disminuir la velocidad de coalescencia de las partículas líquidas dispersas (asociación espontánea de partículas pequeñas para formar otras grandes) formando una barrera mecánica estérica y/o eléctrica alrededor de ellas. Las

barreras estérica y eléctrica inhiben la aproximación de unas partículas a otras y la barrera mecánica aumenta la resistencia de las gotas dispersas al choque mecánico.

La estabilidad de las emulsiones se refiere, usualmente, a la resistencia a la coalescencia de sus gotitas dispersas. La velocidad a la que estas gotitas coalescen para formar grandes gotas produciéndose, eventualmente, la rotura de la emulsión, depende de los siguientes factores (164): naturaleza física de la película interfacial, existencia de una barrera eléctrica o estérica en las gotas, viscosidad de la fase continua y distribución del tamaño de las gotitas. En caso de ruptura de una emulsión, se necesitará un nuevo aporte de energía (agitación ultrasónica) para volver a obtenerla.

El empleo de pequeñas concentraciones de tensoactivos en Química Electroanalítica (supresores de máximos en polarografía) se conoce desde hace muchos años. Sin embargo, sólo recientemente se ha despertado interés por la utilidad de las disoluciones de tensoactivos por encima de la CMC. En estos casos se deben considerar siempre dos procesos fundamentales: solubilización del analito por la micela, e interacción del tensoactivo con la superficie del electrodo.

La solubilización de compuestos difícilmente solubles en agua, dando lugar a medios acuosos, minimiza, como se ha dicho anteriormente, algunos problemas relacionados con la utilización de disolventes orgánicos en electroanálisis, tales como su toxicidad, la necesidad de emplear disolventes de pureza elevada y, por consiguiente, caros, y los electrolitos soporte y electrodos de referencia que se requieren. Estos problemas pueden evitarse asimismo trabajando en emulsiones del tipo aceite-agua, las cuales pueden prepararse para estudios electroanalíticos a partir del analito disuelto en un pequeño volumen de disolvente orgánico y añadiendo una gran cantidad de agua, un electrolito soporte adecuado y un tensoactivo como agente emulsificante. Mediante suministro de una cierta

cantidad de energía en forma de agitación ultrasónica, se obtienen emulsiones que son predominantemente acuosas y que, por tanto, no necesitan electrodos de referencia especiales o purificación de los disolventes orgánicos. Además, la metodología propuesta posee un gran interés práctico, puesto que la extracción en disolventes orgánicos es el tratamiento normal para la preparación de la muestra cuando se quiere determinar analitos orgánicos y estos analitos se pueden extraer selectivamente de la muestra en disolventes orgánicos susceptibles de formar emulsiones. En nuestro equipo de investigación se han desarrollado métodos para la determinación de plaguicidas organoclorados, incluyendo una s-triazina, la simazina, en medios micelares y emulsionados mediante técnicas polarográficas con buenos resultados (166-171). Algunos de estos métodos se han aplicado con muestras de manzanas (168, 171) y de aguas (170).

Aunque la voltamperometría de adsorción-redisolución se utiliza cada vez más, como se ha puesto de manifiesto a lo largo de esta Memoria, para el desarrollo de nuevos métodos de gran sensibilidad, para la determinación de analitos orgánicos, estos métodos se han aplicado siempre en soluciones acuosas. El desarrollo de métodos de este tipo en medios micelares y emulsionados presenta un claro inconveniente, como es la interferencia que pueden provocar los tensoactivos utilizados para formar estos medios debido a su actividad superficial, lo que puede provocar una competición con el analito por la superficie del electrodo ocasionando una disminución de las intensidades de pico del analito de interés y, con ello una disminución de la sensibilidad del método con respecto al medio acuoso. Sin embargo, en la bibliografía se han propuesto algunos procedimientos para minimizar la interferencia provocada por los tensoactivos, elección cuidadosa del potencial de acumulación, utilización de tiempos de acumulación cortos, etc., entre los que destaca por su sencillez el uso de pequeñas cantidades de sílice en polvo que adsorben rápida y preferencialmente los tensoactivos presentes en la disolución (172, 173), habiéndose aplicado este método con analitos orgánicos, además de con metales (172). Otros procedimien-

tos utilizados son el cambio de medio y la acidificación de la muestra, métodos que se han aplicado para la determinación de metales en el HMDE por voltamperometría de redisolución anódica (174).

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio mediante voltamperometría de adsorción-redisolución de la terbutrina, de los tres herbicidas considerados en esta Memoria uno de los más insolubles en agua, en medios micelar y emulsionado.

III.5.1. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION DE LA TERBUTRINA EN MEDIOS DISPERSOS

Con objeto de desarrollar un nuevo método para la determinación de terbutrina en medios dispersos, en primer lugar, se ha procedido a elegir el tensoactivo que resulte ser más adecuado para realizar el estudio mediante voltamperometría de adsorción-redisolución empleando diferencial de impulsos en medio micelar. A continuación, se ha elegido el disolvente más apropiado para extraer la terbutrina y proceder a la formación de la emulsión, estudiándose su estabilidad una vez formada. A continuación, se ha procedido a realizar un estudio sistemático de las diferentes variables que afectan a la adsorción y posterior redisolución voltamperométrica de este compuesto para pasar finalmente a establecer las características analíticas de los nuevos métodos desarrollados.

III.5.1.1. Elección del tensoactivo

Todos los estudios de este apartado se han realizado por voltamperometría de adsorción-redisolución sobre el electrodo de gota colgante de mercurio utili-

zando las condiciones establecidas como más adecuadas en medio acuoso y que se especifican en la Tabla LI. Los tiempos de acumulación utilizados fueron 30 y 60 segundos, con objeto de comparar los resultados así obtenidos.

Con el fin de elegir el tensoactivo más adecuado se realizaron ensayos con distintos tensoactivos catiónicos (Hyaminas 1622, 2389 y 3500), aniónicos (pentanosulfonato sódico, laurilsulfato sódico y Tween 20, 40, 60 y 80) y no iónicos (Tritón X-100, X-305 y X-405, Pluronic F-68 y L-64, y Brij 30), todos ellos solubles en agua, en medio HClO₄ 0.1 mol L⁻¹ y con una concentración de terbutrina de 5.0x10⁻⁷ mol L⁻¹.

De todos los tensoactivos ensayados, sólo en presencia de dos tensoactivos aniónicos, el pentanosulfonato sódico y el laurilsulfato sódico, se obtienen picos de redisolución para la terbutrina. Los valores de la intensidad y del potencial de pico obtenidos en estos casos, así como en medio acuoso con fines de comparación, se resumen en la Tabla LXXX.

Como puede observarse, los resultados más aprovechables analíticamente se obtienen en presencia de pentanosulfonato sódico, apreciándose, como era de esperar, una disminución en la intensidad de pico de la terbutrina al aumentar la cantidad de tensoactivo presente en la disolución. Además, con la concentración más baja de pentanosulfonato sódico utilizada se observa, para tiempos de acumulación cortos, un pequeño aumento en la corriente de pico obtenida. En cuanto a los potenciales de pico, se observó un ligero desplazamiento hacia valores más negativos en presencia de tensoactivo, desplazamiento que fue algo mayor en el caso del laurilsulfato sódico. La anchura de pico a la media altura es constante e igual a 60 mV.

A la vista de estos resultados, se escogió el pentanosulfonato sódico para estudios posteriores.

TABLA LXXX

Voltamperometría de adsorción redisolución de terbutrina en medio micelar con distintos tensoactivos

Tensoactivo (concentración, %)	i_p , nA (tiempo de acumulación, s)			E_p , V
	(0)	(30)	(60)	
--- (medio acuoso)	7.0	55.5	67.5	-0.88

pentanosulfonato sódico				
(0.01)	11.0	61.0	66.5	-0.88
(0.05)	13.5	50.0	59.0	-0.89
(0.10)	14.0	46.5	43.5	-0.89

laurilsulfato sódico				
(0.01)	5.0	12.0	19.0	-0.92
(0.05)	1.5	6.0	6.5	-0.91
(0.10)	1.5	2.7	2.2	-0.91

III.5.1.2. Variación de la intensidad de pico y del potencial de pico con la concentración de pentanosulfonato sódico

Una vez elegido el tensoactivo, se procedió a estudiar la influencia de su concentración en el intervalo del 0 % al 0.1 % sobre las características del pico de redisolución de la terbutrina en las condiciones experimentales especificadas en el apartado anterior.

Los resultados obtenidos para tiempos de acumulación de 0, 30 y 60

segundos se recogen en la Tabla LXXXI, representándose la influencia de la concentración del tensoactivo sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina en la Figura 103.

TABLA LXXXI
Influencia de la proporción de pentanosulfonato sódico
sobre el pico de redisolución de la terbutrina

Concentración %	i_p , nA (tiempo de acumulación, s)			E_p , V
	(0)	(30)	(60)	
0.000	7.0	55.5	67.5	-0.88
0.001	7.5	60.0	70.5	-0.88
0.005	10.5	57.0	68.5	-0.88
0.010	11.0	61.0	66.5	-0.88
0.020	12.0	57.5	66.5	-0.88
0.030	13.5	57.5	67.0	-0.88
0.040	13.5	53.5	60.5	-0.88
0.050	13.5	50.0	59.0	-0.89
0.060	15.5	49.5	54.0	-0.89
0.070	16.5	47.0	51.0	-0.89
0.080	15.5	46.5	47.0	-0.89
0.090	11.5	42.0	45.5	-0.89
0.100	14.0	46.5	43.5	-0.89

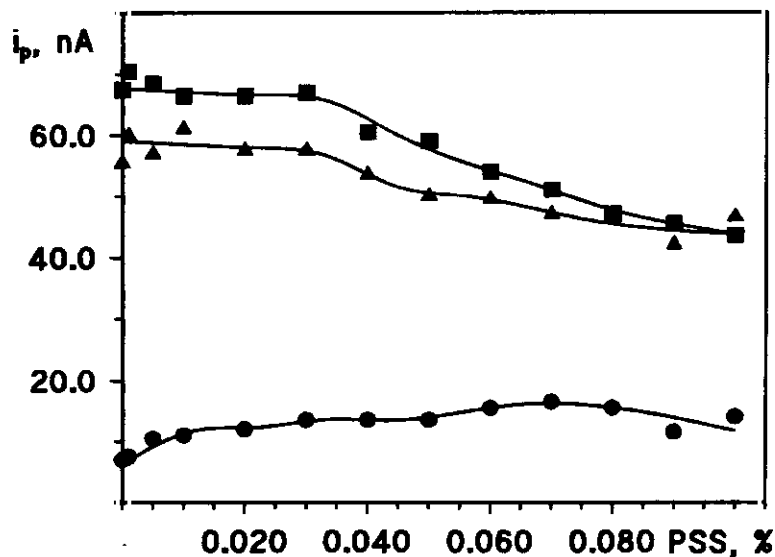


Figura 103. Efecto de la concentración de pentanosulfonato sódico en la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M. HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.7 V; t_{ac} : (●) 0 s, (▲) 30 s y (■) 60 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como se puede observar, mientras que la intensidad de pico tiende a aumentar, cuando no se aplica acumulación, hasta un porcentaje de pentanosulfonato sódico del 0.07 %, la tendencia cuando se aplica un tiempo de acumulación es a permanecer prácticamente constante hasta aproximadamente un 0.03 % de tensoactivo, disminuyendo después. La disminución de la intensidad de pico con el aumento de la concentración de tensoactivo a partir del 0.03 % es más acusada, como era de esperar, para el tiempo de acumulación mayor debido a que, en ese caso es mayor la adsorción del pentanosulfonato sódico sobre el electrodo de mercurio, compitiendo en mayor extensión con la adsorción del herbicida.

En cuanto al potencial de pico, se observó un ligero desplazamiento hacia valores más negativos para una concentración de pentanosulfonato sódico del 0.05

% permaneciendo constante después. La anchura del pico a la media altura permaneció constante e igual a 60 mV en todo el intervalo de concentraciones de tensoactivo estudiado.

La concentración de tensoactivo elegida para estudios posteriores en medio micelar fue del 0.03 %.

III.5.1.3. Medio emulsionado: obtención y estabilidad de la emulsión

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la determinación de plaguicidas en muestras como alimentos, aguas, suelos, etc., implica en la mayoría de los casos, su extracción con disolventes orgánicos. El acetato de etilo, disolvente generalmente utilizado en nuestro equipo de investigación para formar emulsiones O/W, ha sido utilizado para extraer triazinas, y entre ellas la terbutrina, de muestras de frutas y vegetales, con buenos resultados (95). Por ello se ha decidido trabajar con este disolvente para formar las emulsiones aceite-agua utilizando pentanosulfonato sódico como agente emulsificante.

Si bien las emulsiones pueden manifestar su inestabilidad por la coalescencia de las gotitas de fase orgánica o "rotura de la emulsión", desde el punto de vista electroanalítico interesa estudiar tal estabilidad como una función de la reproducibilidad y de la magnitud de la señal de redisolución del herbicida con las variables experimentales de la emulsión. Por consiguiente, se ha estudiado la estabilidad de la emulsión formada, empleando voltamperometría de adsorción-redisolución, analizando la influencia sobre la intensidad de pico y el potencial de pico del volumen de fase orgánica, de la concentración de tensoactivo y del tiempo de emulsificación.

III.5.1.3.1. Influencia del volumen de fase orgánica y de la concentración de tensoactivo sobre la intensidad de pico y el potencial de pico

Teniendo en cuenta que los tensoactivos actúan formando una película protectora en torno a las gotas de fase dispersa, parece lógico esperar que un determinado volumen de fase orgánica necesite una proporción mínima de tensoactivo para producir una emulsión estable. Al mismo tiempo, una mayor proporción de fase orgánica requerirá una mayor proporción de tensoactivo para formar la emulsión estable. Por tanto, una vez elegido el volumen de fase orgánica a utilizar para formar la emulsión, se procedió a realizar un estudio de la influencia de la concentración de agente emulsificante sobre el pico de redisolución de la terbutrina.

Las disoluciones se han preparado siguiendo la metodología expuesta en el apartado II.3.1. de esta Memoria. Los voltamperogramas se registraron después de aplicar tiempos de acumulación de 0 y 50 segundos a un potencial de acumulación de -0.6 V. El estudio se hizo en medio HClO₄ 0.1 M con una concentración de terbutrina de 5.0×10^{-7} mol L⁻¹.

En la Tabla LXXXII se recogen los resultados obtenidos al variar el volumen de fase orgánica (acetato de etilo) entre 0.0 y 3.0 mL para una proporción de agente emulsificante, pentanosulfonato sódico, en la emulsión del 0.03 %. Estos resultados se representan gráficamente en la Figura 104.

Como puede observarse, cuando no se aplica tiempo de acumulación la variación en la intensidad del pico de reducción de la terbutrina sobre el HMDE con el volumen de fase orgánica no es significativa, aunque se observa una ligera disminución para volúmenes mayores de 1.5 mL. Sin embargo, cuando se aplica un tiempo de acumulación de 50 segundos se observa una disminución de la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina a partir de volúmenes de

TABLA LXXXII

Influencia del volumen de acetato de etilo sobre las características del pico de redisolución de la terbutrina

Acetato de etilo, mL	SIN ACUMULACION			CON ACUMULACION (50 s)		
	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
0.0	12.0	-0.88	55	42.0	-0.88	55
0.5	15.0	-0.88	60	40.5	-0.88	60
1.0	13.5	-0.88	60	36.0	-0.89	60
1.5	14.0	-0.90	60	28.0	-0.90	60
2.0	9.0	-0.91	65	13.0	-0.91	60
2.5	10.0	-0.91	65	12.0	-0.91	55
3.0	10.0	-0.91	65	10.5	-0.91	60

acetato de etilo mayores de 0.5 mL, acentuándose esta disminución cuando el volumen de fase orgánica es superior a 1.0 mL. Por otro lado, se observa también que a partir de 2.0 mL de acetato de etilo no hay adsorción de terbutrina sobre el HMDE. En cuanto a los potenciales de pico se observa, tanto con acumulación como sin ella, un desplazamiento hacia valores más negativos a medida que aumenta el volumen de fase orgánica, no produciéndose, por otro lado, variaciones significativas en la anchura de pico.

Por todo ello, y a la vista de los resultados obtenidos, se decidió tomar un volumen de acetato de etilo de 1.0 mL para estudios posteriores.

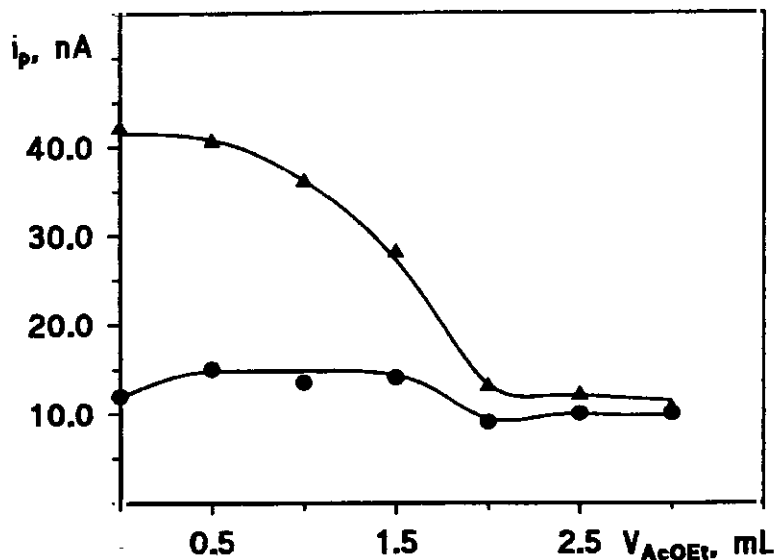


Figura 104. Efecto del volumen de acetato de etilo sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M. Acido pentanosulfónico 0.03 %; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.7 V; t_{ac} : (●) 0 s y (▲) 50 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Una vez elegido el volumen de fase orgánica a utilizar se procedió a realizar un estudio de la influencia de la proporción de pentanosulfonato sódico sobre las características del pico de redisolución de la terbutrina. Este estudio se hizo en las mismas condiciones experimentales especificadas anteriormente con un volumen de acetato de etilo de 1.0 mL, variando la proporción de pentanosulfonato sódico en el intervalo de 0 a 0.1 %. Los resultados obtenidos se han recogido en la Tabla LXXXIII y se han representado en la Figura 105.

Como puede observarse, la influencia de la concentración de agente emulsificante sobre la intensidad de pico de la terbutrina no es muy importante, obteniéndose, sin embargo, una intensidad algo mayor, cuando el tiempo de acumulación es de 50 segundos, para un 0.06 % de pentanosulfonato sódico. Ni

TABLA LXXXIII

Influencia de la concentración de pentanosulfonato sódico sobre las características del pico de redisolución de la terbutrina

Pentanosulfonato sódico, %	SIN ACUMULACION			CON ACUMULACION (50 s)		
	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
0.001	16.0	-0.89	60	36.0	-0.90	55
0.005	16.0	-0.88	60	32.5	-0.89	55
0.010	16.0	-0.89	60	34.5	-0.89	55
0.020	16.0	-0.89	60	34.0	-0.89	60
0.030	16.0	-0.88	60	36.0	-0.89	60
0.040	17.5	-0.88	60	38.0	-0.90	55
0.050	17.0	-0.88	60	40.0	-0.89	55
0.060	18.0	-0.89	60	42.0	-0.89	55
0.070	18.0	-0.89	60	41.0	-0.89	55
0.080	16.0	-0.88	55	40.0	-0.88	55
0.090	16.0	-0.88	55	41.0	-0.89	55
0.100	17.0	-0.88	55	40.0	-0.89	55

el potencial de pico, ni la anchura de pico a la media altura varían significativamente con la proporción de pentanosulfonato sódico presente en la disolución. Por todo ello, se decidió tomar una concentración de pentanosulfonato sódico del 0.06 % para llevar a cabo estudios posteriores en medio emulsionado.

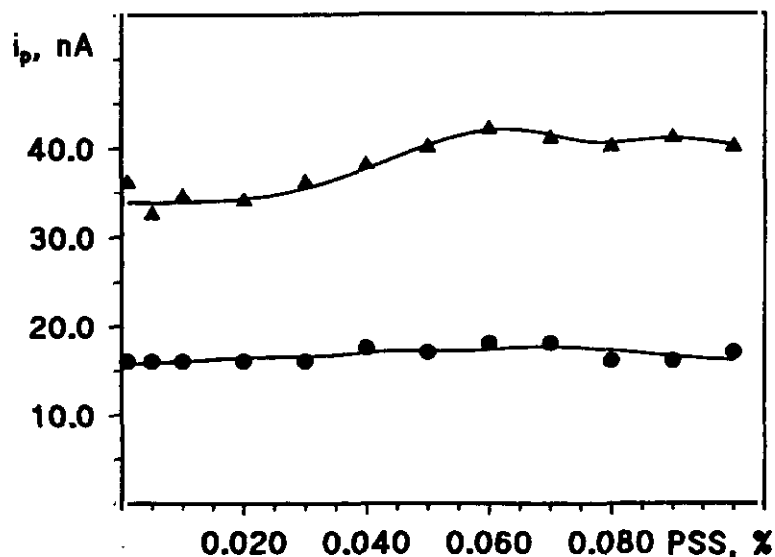


Figura 105. Efecto de la concentración de pentanosulfonato sódico sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M. Acetato de etilo 1.0 mL; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.7 V; t_{ac} : (●) 0 s y (▲) 50 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

III.5.3.2. Tiempo de emulsificación

La formación de emulsiones requiere un aporte de energía que, en este trabajo, se ha realizado mediante agitación ultrasónica. La cantidad de energía aportada es función del tiempo de aplicación de las ondas ultrasónicas, por lo que se ha optimizado este parámetro experimental.

El resto de las condiciones utilizadas son las mismas que en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla LXXXIV y se representan en la Figura 106.

TABLA LXXXIV

Influencia del tiempo de emulsificación
sobre las características del pico de redisolución de la terbutrina

Tiempo de emulsificación, min	SIN ACUMULACION			CON ACUMULACION (50 s)		
	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
0	16.0	-0.89	60	32.0	-0.89	55
1	16.0	-0.89	60	37.0	-0.90	55
2	15.0	-0.89	60	32.0	-0.90	55
3	17.0	-0.89	60	38.5	-0.89	55
4	16.0	-0.89	60	36.5	-0.89	55
5	15.5	-0.89	60	37.0	-0.90	55

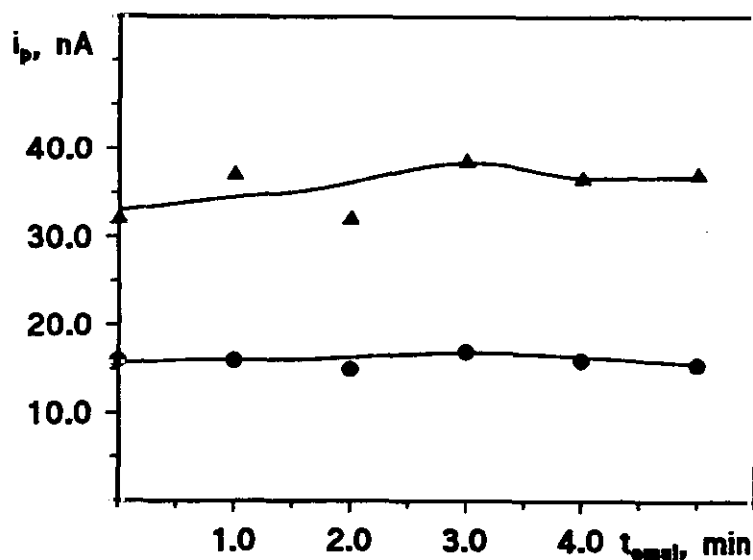


Figura 106. Efecto del tiempo de emulsificación sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M. Acetato de etilo 1.0 mL; pentanosulfonato sódico 0.06 %; HClO_4 0.1 M; E_{sc} -0.7 V; t_{ac} : (•) 0 s y (▲) 50 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como puede deducirse, ni la intensidad, ni el potencial, ni la anchura de pico varían significativamente con el tiempo de emulsificación habiéndose escogido para estudios posteriores un tiempo de 3 minutos.

Con objeto de comprobar la estabilidad de la emulsión formada se tomaron medidas a distintos tiempos de espera (tiempo transcurrido desde que se retira el matraz que contiene la emulsión del baño de ultrasonidos hasta que se toma la medida) en un intervalo de 10 a 60 minutos, durante el cual se mantenía la emulsión desoxigenándose con argón. Como es obvio, el burbujeo de Ar no producía la "rotura" de la emulsión. Las condiciones experimentales fueron las mismas que en el estudio anterior. Los resultados se recogen en la Tabla LXXXV y se representan en la Figura 107.

TABLA LXXXV
Influencia del tiempo de espera
sobre las características del pico de redisolución de la terbutrina

Tiempo de espera, min	SIN ACUMULACION			CON ACUMULACION (50 s)		
	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
10	16.0	-0.89	55	26.5	-0.90	55
20	16.0	-0.88	55	39.0	-0.89	55
30	14.0	-0.88	55	43.0	-0.88	55
40	14.0	-0.88	55	44.5	-0.88	55
50	13.0	-0.88	55	44.0	-0.88	55
60	14.0	-0.88	60	46.0	-0.88	60

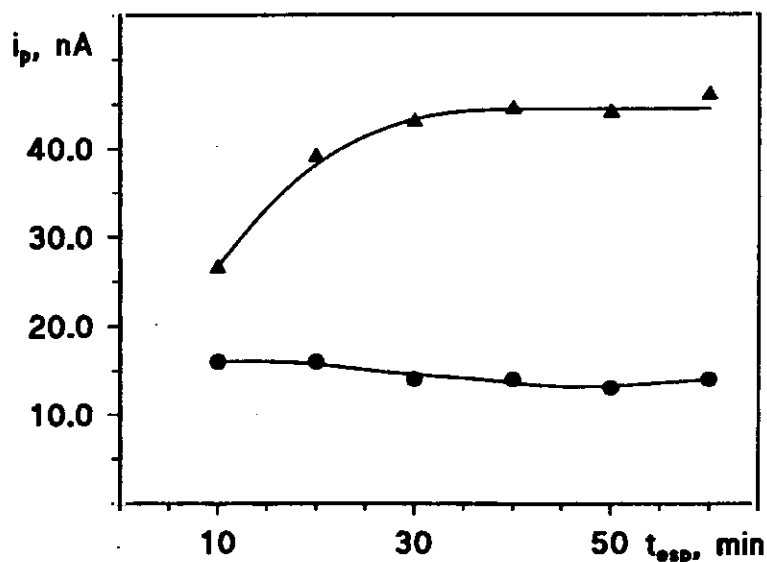


Figura 107. Efecto del tiempo de espera sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M. Acetato de etilo 1.0 mL; pentano-sulfonato sódico 0.06 %; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.7 V; t_{ac} : (\bullet) 0 s y (\blacktriangle) 50 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como puede observarse, mientras que la intensidad de pico no varía significativamente con el tiempo de espera cuando se realiza la medida sin período previo de acumulación, cuando el tiempo de acumulación es de 50 segundos se observa un aumento de la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina con el aumento del tiempo de espera hasta unos 30 minutos, permaneciendo constante para tiempos mayores. Estos resultados sugieren la necesidad de un período de desoxigenación de, al menos, 30 minutos para obtener los valores máximos de la corriente de pico, por lo que se eligió este tiempo para estudios posteriores.

III.5.1.4. Estudio sistemático de la variables que afectan al proceso de adsorción-redisolución

El estudio sistemático de las variables que afectan al proceso de adsorción-redisolución se ha llevado a cabo primero en medio micelar, utilizando las condiciones experimentales que se eligieron como más adecuadas en este medio, y después en medio emulsionado donde el tiempo de acumulación utilizado ha sido de 50 segundos (en vez de 30 segundos, como en medio micelar). Se ha decidido incluir en un mismo apartado a los resultados obtenidos en ambos medios, con objeto de facilitar así la comparación del comportamiento de la terbutrina en medio micelar y emulsionado.

Los estudios de la influencia del pH sobre la señal de la terbutrina se realizaron utilizando una concentración del herbicida de 5.0×10^{-7} mol L⁻¹, en medio HClO₄ de distintas concentraciones y, a partir de pH 1.5, empleando disoluciones reguladoras Britton-Robinson 0.1 M. Los resultados obtenidos se han recogido en las Tablas LXXXVI y LXXXVII, representándose en las Figuras 108 y 109.

Como puede observarse, la intensidad de pico de la terbutrina cuando no se aplica tiempo de acumulación aumenta muy ligeramente con el pH, tanto en medio micelar como en medio emulsionado, hasta pH 3.0, disminuyendo después, a partir de pH 4.0 en medio micelar y de pH 4.5 en medio emulsionado, bruscamente. Sin embargo, cuando se aplica un período de acumulación se observa, en ambos medios, un máximo en medio HClO₄ 0.1 M, manteniéndose, la intensidad de pico, aproximadamente constante en medio Britton-Robinson para valores de pH comprendidos ente 1.5 y 4.0-4.5, para disminuir bruscamente a valores mayores de pH hasta su desaparición aproximadamente a pH 6.0. Este comportamiento es similar al que se encontró en medio acuoso para este herbicida.

TABLA LXXXVI

Influencia del pH sobre las características de la señal de la terbutrina en medio micelar formado con pentanosulfonato sódico (Condiciones experimentales como en Figuras 108a y 109a)

pH	SIN ACUMULACION			CON ACUMULACION (30 s)		
	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
0.2	10.3	-0.78	60	22.5	-0.81	70
0.5	11.0	-0.84	60	48.0	-0.84	60
1.0	12.0	-0.88	60	48.5	-0.88	60
1.5	12.5	-0.92	60	45.0	-0.92	60
2.0	13.0	-0.94	60	43.5	-0.95	60
2.5	11.5	-0.98	60	42.5	-0.98	65
3.0	14.0	-1.01	65	41.5	-1.01	65
3.5	11.5	-1.03	65	41.0	-1.03	70
4.0	13.5	-1.05	65	37.5	-1.04	75
4.5	9.0	-1.07	70	30.5	-1.08	80
5.0	6.2	-1.10	80	20.0	-1.11	95
5.5	2.5	-1.17	100	8.0	-1.16	120
6.0	---	---	---	---	---	---

En cuanto a los potenciales de pico, en ambos medios se observa un desplazamiento hacia valores más negativos a medida que aumenta el valor del pH. Este comportamiento, similar al observado en medio acuoso, indica que se produce una reacción de protonación previa a la reducción de la terbutrina. Por otro lado, no se observan cambios apreciables entre los potenciales de pico de la

TABLA LXXXVII

Influencia del pH sobre las características de la señal de la terbutrina en medio emulsionado formado con pentanosulfonato sódico y acetato de etilo
(Condiciones experimentales como en Figuras 108b y 109b)

pH	SIN ACUMULACION			CON ACUMULACION (30 s)		
	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	E_p , V	$W_{1/2}$, mV
0.2	11.5	-0.82	55	23.0	-0.82	70
0.5	14.5	-0.85	55	36.0	-0.85	60
1.0	17.0	-0.88	55	43.0	-0.88	60
1.5	16.0	-0.92	60	38.0	-0.92	60
2.0	14.5	-0.95	60	38.0	-0.95	60
2.5	17.5	-0.97	65	38.0	-0.98	65
3.0	18.0	-1.00	65	37.0	-1.00	65
3.5	16.0	-1.03	70	37.0	-1.03	70
4.0	15.0	-1.04	75	34.0	-1.04	75
4.5	15.0	-1.06	85	34.0	-1.06	80
5.0	9.0	-1.10	100	21.0	-1.10	95
5.5	3.0	-1.17	160	7.0	-1.17	120
6.0	---	---	---	---	---	---

terbutrina adsorbida en el electrodo y los obtenidos sin período de acumulación, lo que indica que el proceso de reducción de la triazina adsorbida es el mismo que cuando la terbutrina difunde hacia el electrodo. Tampoco se han observado diferencias significativas entre los potenciales de pico obtenidos en medio micelar y los obtenidos en medio emulsionado.

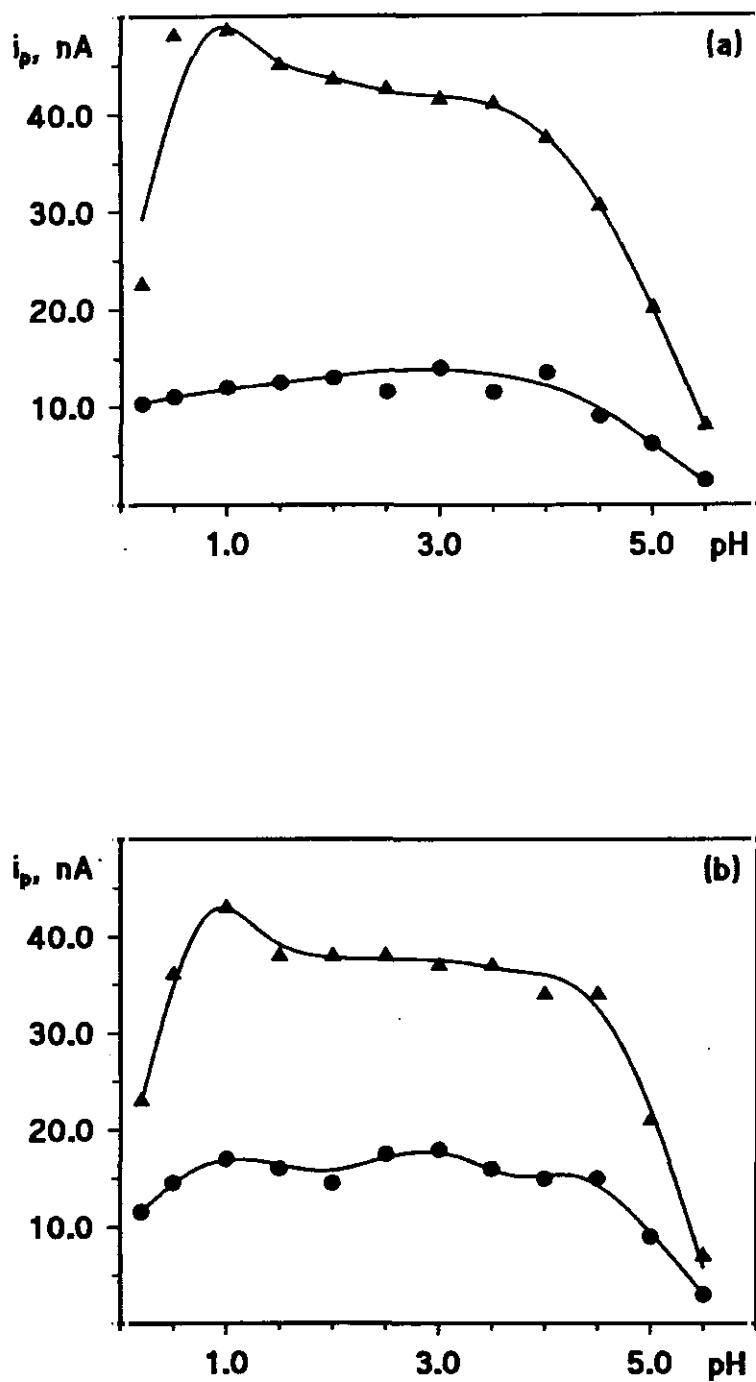


Figura 108. Efecto del pH sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; t_{ac} : (•) 0 s, (a▲) 30 s y (b▲) 50 s; E_{ac} -0.70 V; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

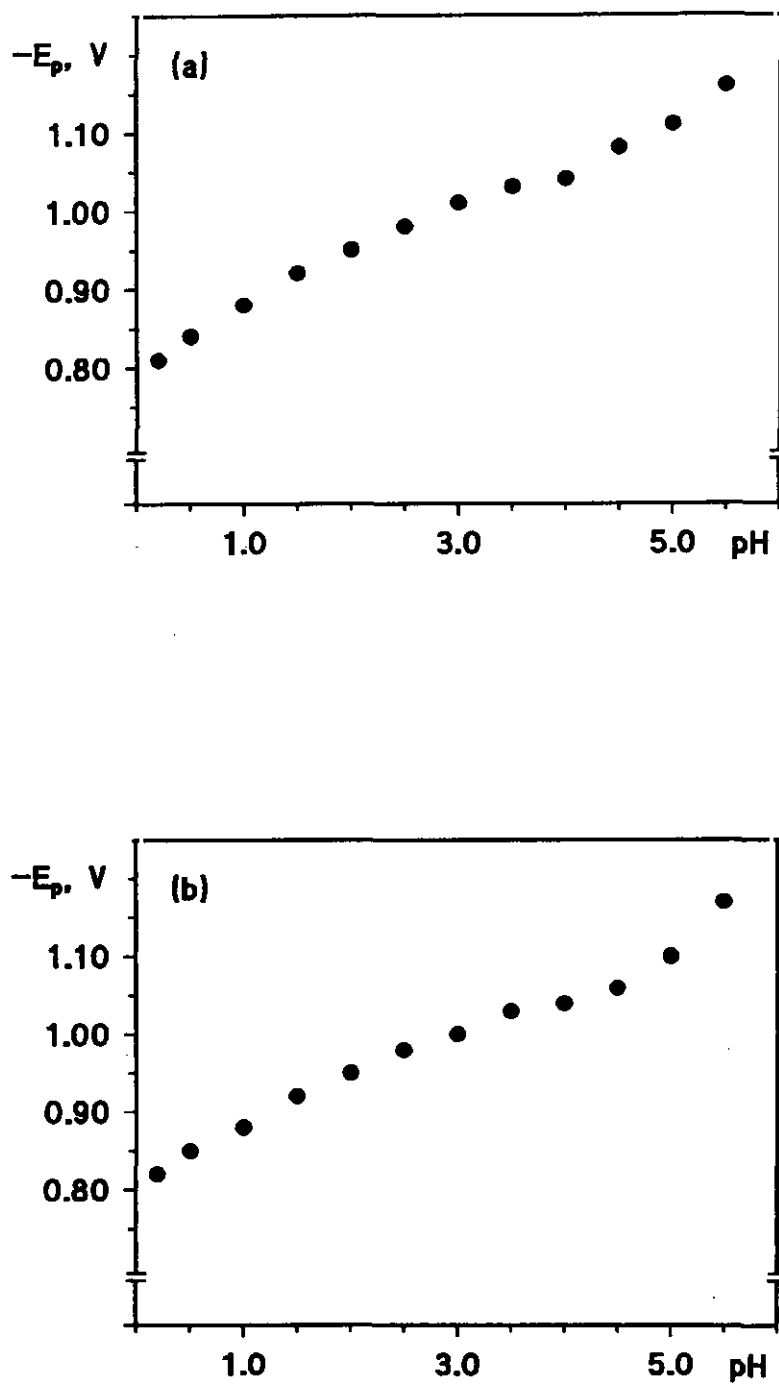


Figura 109. Efecto del pH sobre el potencial del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; t_{ac} : (a) 30 s y (b) 50 s; E_{ac} -0.70 V; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Por lo que respecta a la anchura de pico a la semialtura, tanto en medio micelar como en medio emulsionado permanece constante para valores de pH ácidos hasta 3.0, aumentando después con el pH, más acusadamente cuanto menor es la adsorción de la terbutrina sobre el electrodo, es decir, a valores más básicos de pH.

A la vista de los resultados obtenidos se decidió continuar trabajando, tanto en disoluciones micelares, como en las emulsiones aceite-agua, en medio HClO_4 de concentración 0.1 mol L^{-1} .

El estudio de la influencia del **potencial de acumulación** sobre la intensidad del pico de la terbutrina llevó a los resultados recogidos en la Tabla LXXXVIII y representados en la Figura 110. Las condiciones experimentales fueron las especificadas anteriormente, con tiempos de acumulación de 60 segundos en medio micelar y de 50 segundos en medio emulsionado.

Como puede observarse, para potenciales de acumulación más negativos que -0.40 V la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina se puede considerar constante. Para estudios posteriores se tomó como potencial de acumulación -0.60 V , con objeto de efectuar medidas lo más precisas posible de las intensidades de pico.

A continuación se ha realizado el estudio de la influencia del **tiempo de acumulación** sobre la intensidad de pico de la terbutrina a dos niveles distintos de concentración del herbicida: $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ y $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Las condiciones experimentales utilizadas fueron las especificadas anteriormente. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla LXXXIX y se representan en la Figura 111.

TABLA LXXXVIII

Efecto del potencial de acumulación sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina en medios micelar y emulsionado (Condiciones experimentales como en Figura 110)

E_{ac} , V	i_p , nA	
	Medio micelar	Medio emulsionado
-0.20	48.0	36.0
-0.30	56.0	39.0
-0.40	60.0	42.5
-0.50	60.0	43.0
-0.60	60.0	44.0
-0.70	60.0	43.0

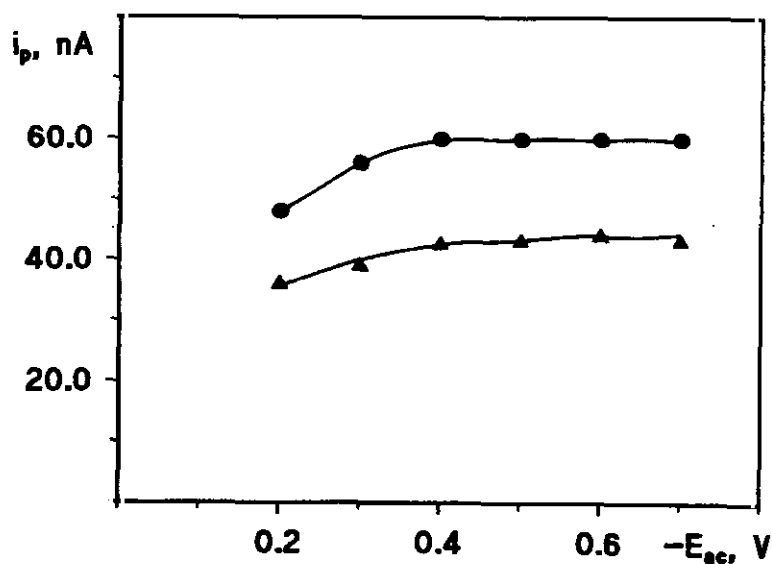


Figura 110. Efecto del potencial de acumulación sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M: (•) medio micelar y (▲) medio emulsionado; HClO_4 0.1 M; t_{ac} : (•) 60 s y (▲) 50 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV .

TABLA LXXXIX

Efecto del tiempo de acumulación sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina en medios micelar y emulsionado (Condiciones experimentales como en Figura 111)

Concentración mol L ⁻¹	t _{ac} s	i _p nA	
		Medio micelar	Medio emulsionado
5.0x10 ⁻⁷	0	18.0	10.0
	10	36.0	22.0
	20	42.5	27.5
	30	46.0	32.5
	40	49.5	37.0
	50	50.0	40.0
	60	50.0	42.0
	70	49.0	44.0
	80	48.0	41.0
	100	43.0	37.5
	120	39.0	34.5
	5.0x10 ⁻⁸	0	1.0
10		2.5	2.0
20		3.0	3.0
30		3.5	4.0
40		4.0	4.0
50		5.0	4.5
60		5.5	4.5
80		6.0	5.0
100		6.5	5.5
120		7.0	6.0
150		7.5	6.5
180		6.0	7.0
240			6.0
300		3.0	

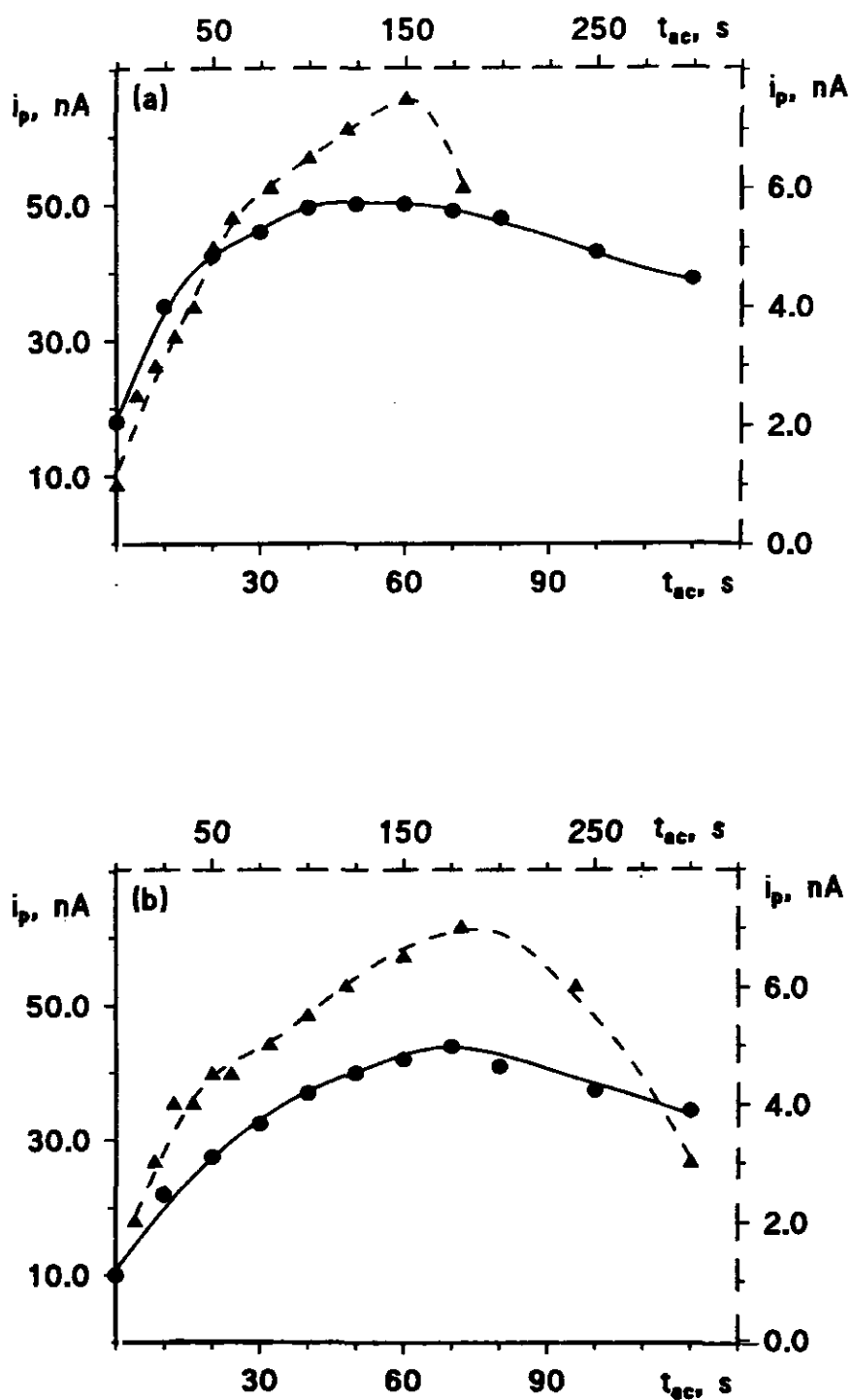


Figura 111. Efecto del tiempo de acumulación sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina (\bullet) 5.0×10^{-7} M y (\blacktriangle) 5.0×10^{-8} M: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.60 V; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

Como puede observarse, la intensidad de pico tiende a aumentar con el tiempo de acumulación hasta que se llega a la saturación de la superficie del electrodo, momento a partir del cual, o bien permanece constante, o incluso disminuye. A la vista de los resultados obtenidos, los tiempos de acumulación escogidos para establecer posteriormente las características analíticas de los métodos desarrollados fueron de 50 y 150 segundos en medio micelar y de 70 y 150 segundos en medio emulsionado.

Otros parámetros instrumentales como el tiempo de reposo, la velocidad de agitación, la velocidad de barrido de potencial y la amplitud del impulso aplicado tienen una influencia sobre la respuesta voltamperométrica de la terbutrina similar a la encontrada cuando se trabajó en medio acuoso. Los resultados obtenidos en este tipo de estudios se han recogido en la Tabla XC habiéndose representado las correspondientes tendencias en las Figuras 112, 113, 114 y 115.

El tiempo de reposo, al igual que ha ocurrido con otros estudios de este tipo realizados en esta Memoria, no tuvo una influencia significativa sobre la intensidad del pico de la terbutrina, ni en medio micelar (Figura 112b) ni en medio emulsionado (Figura 112b), por lo que, al igual que en otros casos, se decidió tomar 15 segundos para estudios posteriores con el fin de permitir una concentración uniforme del herbicida en la superficie de la gota de mercurio y para asegurar que la etapa de redisolución subsiguiente se lleva a cabo en una disolución quiescente.

En cuanto al tamaño de la gota, como puede observarse en la Figura 113, tanto en medio micelar como en medio emulsionado, la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina aumenta linealmente con este parámetro, por lo que para estudios posteriores se eligió el valor mayor, 0.52 mm^2 .

TABLA XC

Influencia del tiempo de reposo, la velocidad de agitación, la velocidad de barrido y la amplitud del impulso sobre las señales de redisolución de la terbutrina en medios micelar y emulsionado
(Condiciones experimentales como en Figuras 112, 113, 114 y 115)

Variable		Medio micelar		Medio emulsionado	
Tiempo de reposo s		i_p , nA		i_p , nA	
	0	42.5		44.0	
	5	42.5		44.5	
	10	42.5		44.0	
	15	42.0		44.0	
	20	41.0		43.0	
	25	40.5		43.0	
	30	39.5		43.0	
Tamaño de gota mm^2		i_p , nA		i_p , nA	
	0.25	20.0		21.5	
	0.40	31.5		35.0	
	0.52	41.5		48.0	
Velocidad de agitación r.p.m.		i_p , nA		i_p , nA	
	500	39.0		40.5	
	1000	45.0		44.0	
	1500	46.0		47.0	
	2000	48.5		49.0	
	2500	48.0		49.0	
3000	48.0		51.0		
Velocidad de barrido mV s^{-1}		i_p , nA	$W_{1/2}$, mV	i_p , nA	$W_{1/2}$, mV
	2	19.0	40	16.0	45
	5	36.0	50	33.5	50
	10	47.0	55	45.0	60
	25	52.5	90	55.5	80
	50	43.5	120	53.0	120
Amplitud del impulso mV		i_p , nA		i_p , nA	
	-10	8.0		7.0	
	-50	59.0		51.0	

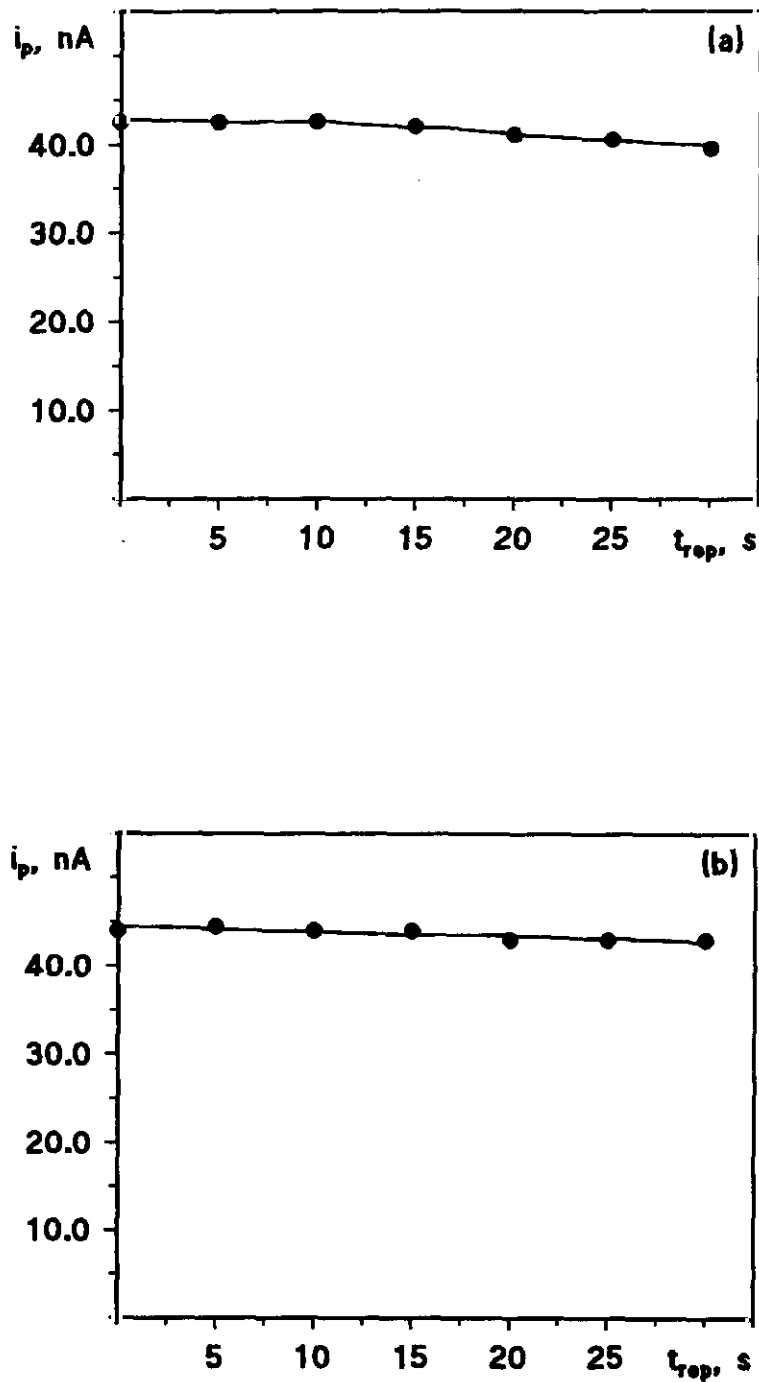


Figura 112. Efecto del tiempo de reposo sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.60 V; t_{ac} (a) 50 s y (b) 70 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

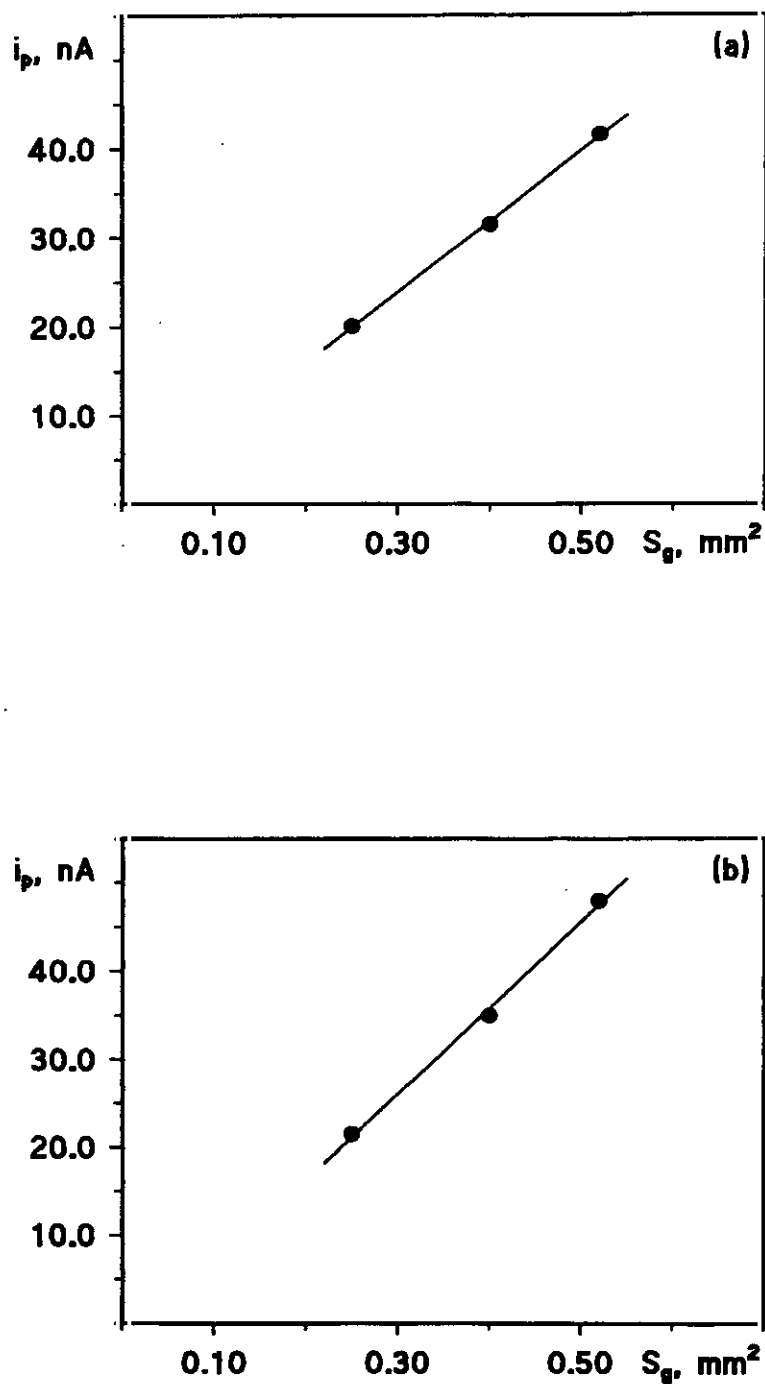


Figura 113. Efecto del tamaño de gota sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbustrina 5.0×10^{-7} M: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.60 V; t_{ac} (a) 50 s y (b) 70 s; t_{rep} 15 s; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

En cuanto a la velocidad de agitación (Figura 114), la intensidad de pico aumenta, tanto en medio micelar como en medio emulsionado, al aumentar dicho parámetro hasta 2000 r.p.m., valor a partir del cual permanece constante. Para estudios posteriores se eligió una velocidad de 3000 r.p.m..

La velocidad de barrido (Figura 115), al aumentar, provoca un aumento de la intensidad del pico hasta 25 mV s^{-1} . Sin embargo, tanto en medio micelar como en medio emulsionado el valor obtenido a 50 mV s^{-1} es menor que a 25 mV s^{-1} , mientras que en medio acuoso se observaba una estabilización. En cuanto a la anchura de pico, lo mismo que ocurría en medio acuoso, tanto en medio micelar como en medio emulsionado aumenta significativamente con la velocidad de barrido disminuyendo, con ello, la selectividad de las medidas. Por lo tanto y teniendo en cuenta ambos efectos, se eligió como velocidad de barrido más adecuada para estudios posteriores 10 mV s^{-1} , ya que era la que mejor relación ofrecía entre las intensidades y las anchuras de pico.

Ni la anchura, ni el potencial del pico de redisolución de la terbutrina se modificaron significativamente con la amplitud del impulso aplicado, tanto en medio micelar como en medio emulsionado, observándose, sin embargo, un aumento de las intensidades de pico que se multiplicaron por un factor de 7.3 en ambos medios al aumentar la amplitud del impulso, en valor absoluto, de -10 a -50 mV. En consecuencia, se ha elegido como valor óptimo para llevar a cabo la redisolución de la terbutrina una amplitud del impulso de -50 mV.

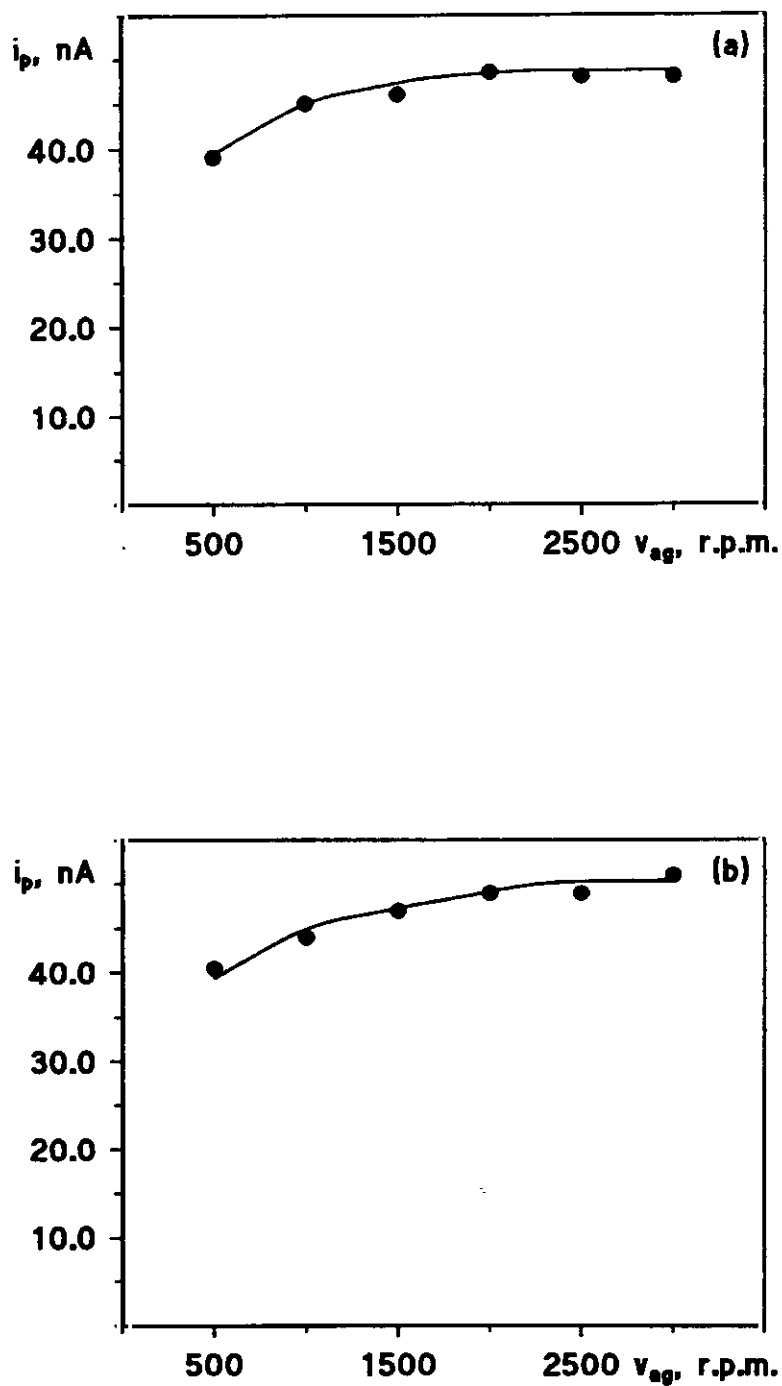


Figura 114. Efecto de la velocidad de agitación sobre la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina 5.0×10^{-7} M: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.60 V; t_{ac} (a) 50 s y (b) 70 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50 mV.

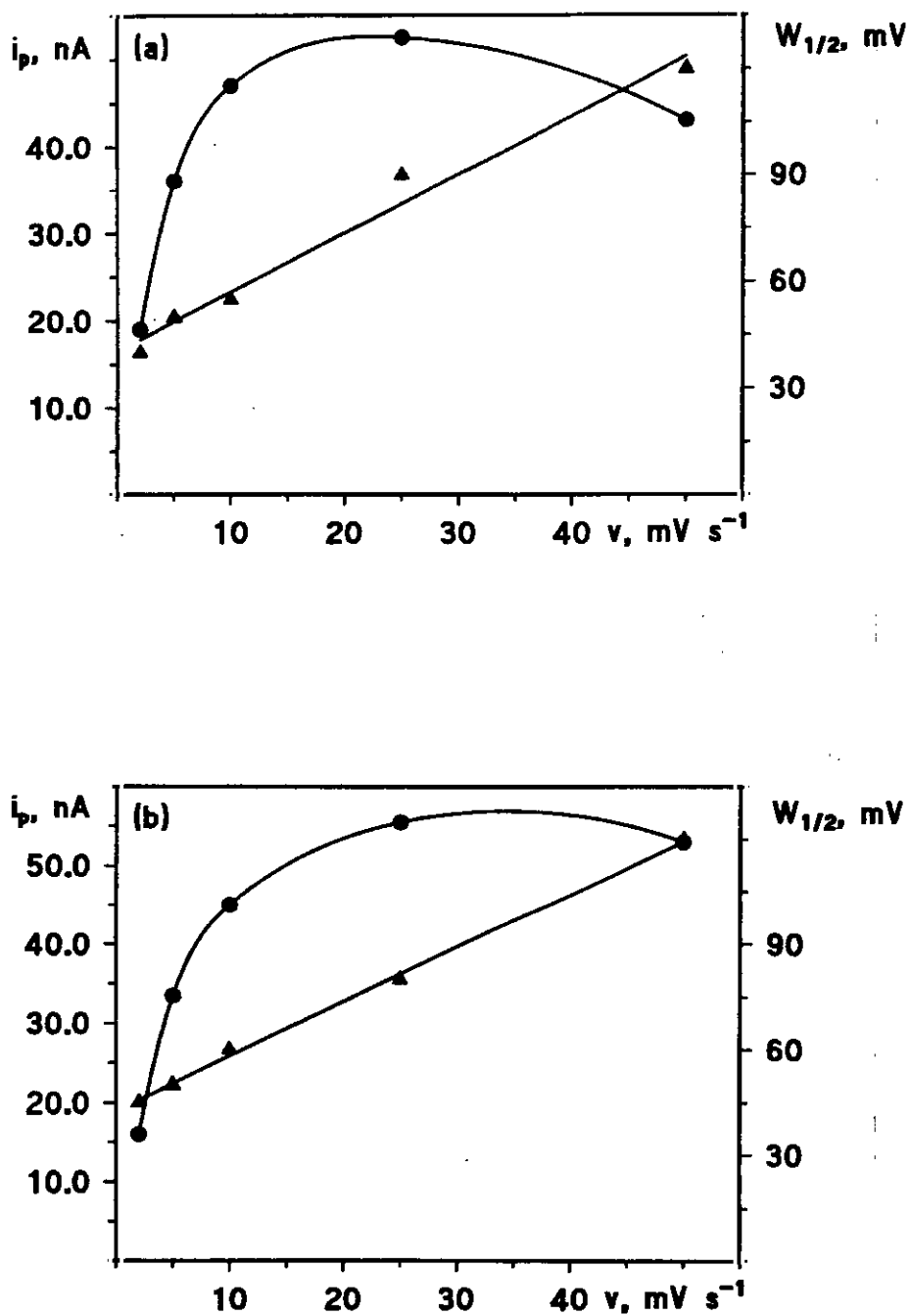


Figura 115. Efecto de la velocidad de barrido sobre la intensidad (\bullet) y la anchura (\blacktriangle) del pico de redisoluci3n de la terbustrina $5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$: (a) medio micelar y (b) medio emulsionado; HClO_4 , 0.1 M; E_{ac} -0.60 V; t_{ac} (a) 50 s y (b) 70 s; t_{rep} 15 s; tama1o gota 0.52 mm^2 ; v_{ag} 3000 r.p.m.; ΔE -50 mV.

III.5.1.5. Características analíticas

Se han establecido las características analíticas de los métodos desarrollados empleando 50 segundos de tiempo de acumulación en medio micelar y 70 segundos en medio emulsionado, es decir, utilizando los tiempos de acumulación más pequeños escogidos en el estudio sistemático de esta variable. El resto de las variables experimentales utilizadas han sido: medio HClO_4 0.1 M, potencial de acumulación -0.60 V, tiempo de reposo 15 s, velocidad de agitación durante la acumulación 3000 r.p.m., tamaño de la gota 0.52 mm^2 , velocidad de barrido 10 mV s^{-1} y amplitud del impulso -50 mV.

En primer lugar se obtuvieron las curvas de calibrado para la terbutrina, tanto en medio micelar como en medio emulsionado. Los resultados obtenidos se representan en las Figuras 116 y 117, respectivamente. En ambos casos sólo se obtuvo un intervalo lineal de concentraciones, de ecuación:

* Medio micelar (t_{ac} 50 s):

$$6.0 \times 10^{-9} - 4.0 \times 10^{-7} \quad i_p(\text{nA}) = (-0.1 \pm 0.7) + (1.37 \pm 0.05) \times 10^8 C(\text{M}) \quad r = 0.999$$

* Medio emulsionado (t_{ac} 70 s):

$$6.0 \times 10^{-9} - 2.0 \times 10^{-7} \quad i_p(\text{nA}) = (-0.9 \pm 0.6) + (1.91 \pm 0.07) \times 10^8 C(\text{M}) \quad r = 0.999$$

Los valores de las pendientes de estos calibrados son algo menores que el obtenido para el intervalo lineal de concentración más bajo en medio acuoso con un tiempo de acumulación de 60 segundos, lo que indica que la sensibilidad en medio micelar y emulsionado es menor que en medio acuoso. Por otro lado, la sensibilidad en medio emulsionado es superior a la obtenida en medio micelar para tiempos de acumulación del mismo orden.

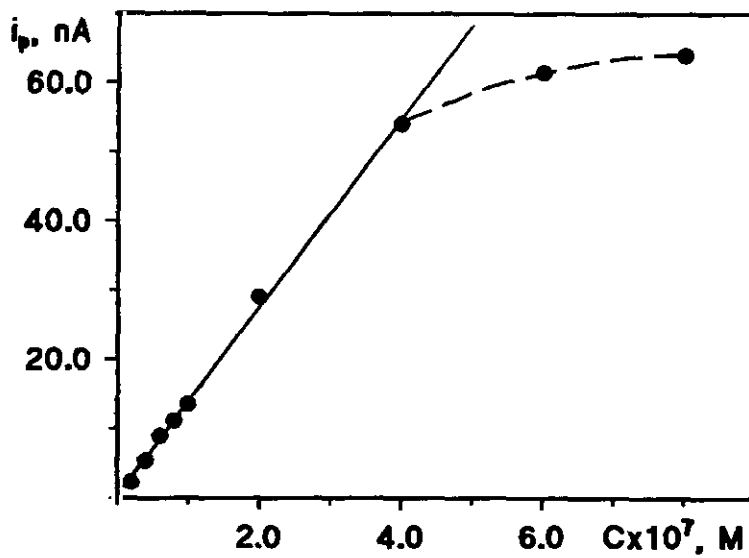
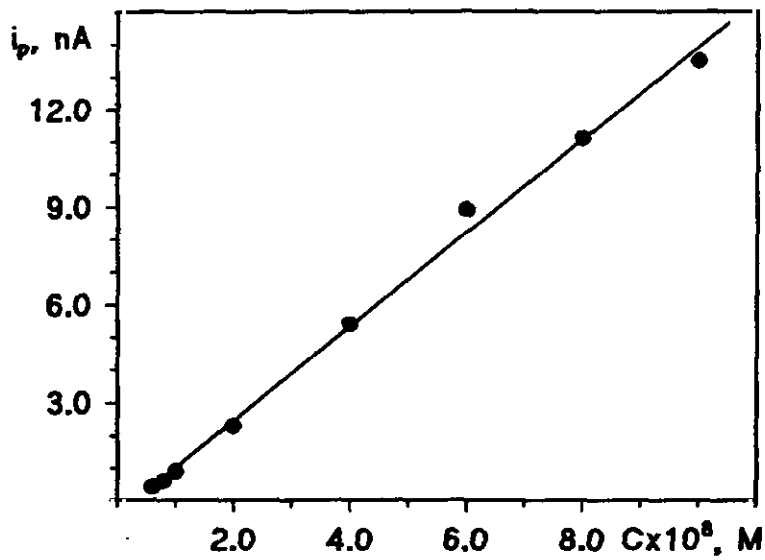


Figura 116. Curvas de calibrado obtenidas para la terbutrina en medio micelar formado por pentanosulfonato sódico al 0.03 %. HClO_4 , 0.1 M; E_{ac} - 0.60 V; t_{ac} 50 s; t_{rec} 15 s; tamaño gota 0.52 mm^2 ; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s^{-1} ; ΔE -50mV.

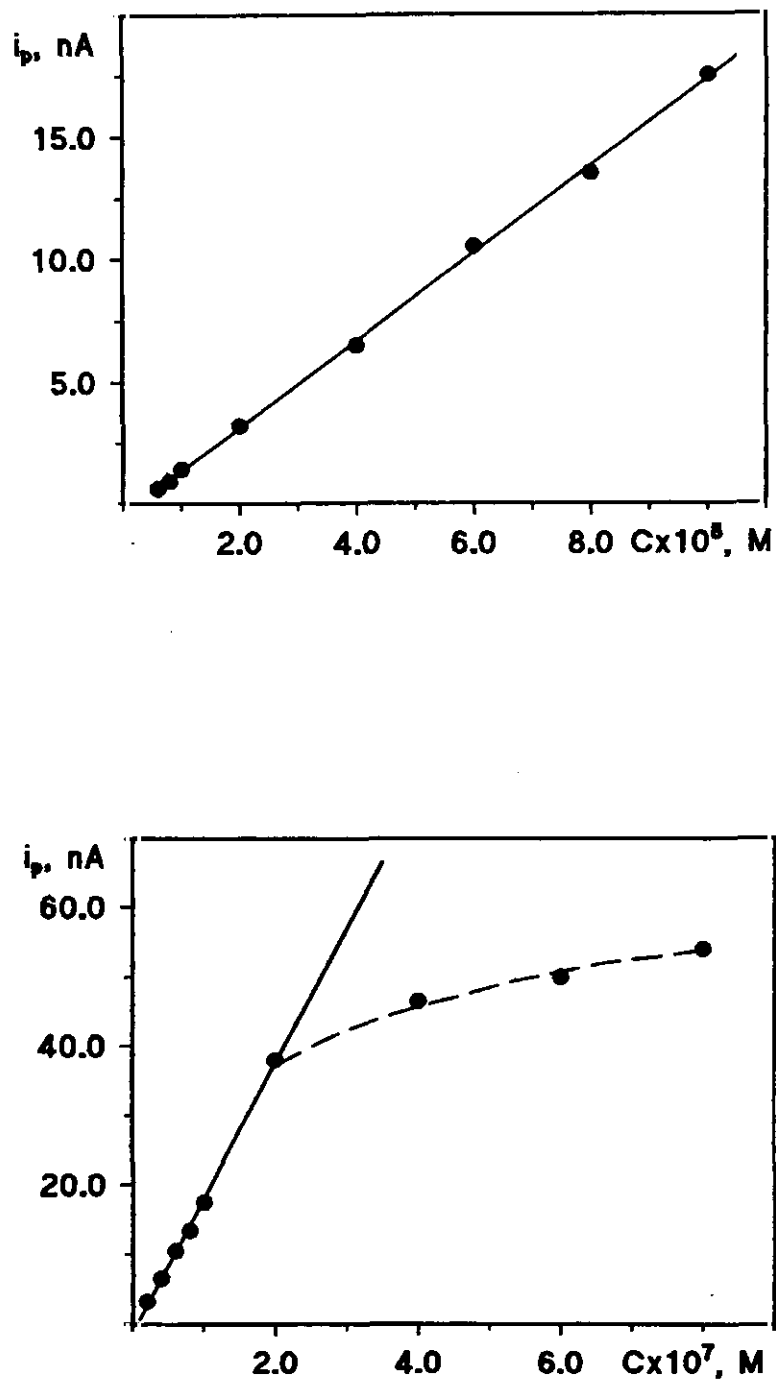


Figura 117. Curvas de calibrado obtenidas para la terbutrina en medio emulsionado formado por acetato de etilo y pentanosulfonato sódico al 0.06 %. HClO_4 0.1 M; E_{ac} -0.60 V; t_{ac} 50 s; t_{rep} 15 s; tamaño gota 0.52 mm²; v_{ag} 3000 r.p.m.; v 10 mV s⁻¹; ΔE -50mV.

Las características analíticas de los métodos desarrollados en medio micelar con 50 segundos de acumulación y en medio emulsionado con 70 segundos como tiempo de acumulación se han recogido en la Tabla XCI. Los criterios seguidos para calcular los límites de determinación y detección son los mismos que en apartados anteriores.

TABLA XCI

Características analíticas de los métodos desarrollados en medios dispersos

Medio	Tiempo de acumulación s	RSD* %	Límite de determinación mol L ⁻¹	Límite de detección mol L ⁻¹
Micelar	50	6.4	7.5x10 ⁻⁹	2.2x10 ⁻⁹
Emulsionado	70	4.3	3.6x10 ⁻⁹	1.1x10 ⁻⁹

*, para un nivel de concentración de 2.0x10⁻⁸ mol L⁻¹ (n=10)

Cuando se aplicó el método desarrollado en medio acuoso con 60 segundos de acumulación se obtuvo una desviación estándar relativa del 3.9 %, un límite de determinación de 2.5x10⁻⁹ mol L⁻¹ y un límite de detección de 7.5x10⁻¹⁰ mol L⁻¹, características, todas ellas, algo mejores que las obtenidas en medios dispersos. Sin embargo, la adsorción del tensoactivo utilizado en medio emulsionado no supone un deterioro importante de las características analíticas del método, lo que permite aprovechar la ventaja que este medio supone para la extracción del herbicida de muestras de aguas y alimentos con el disolvente utilizado para formar la emulsión, es decir, con acetato de etilo. Esto evitará tener que llevar el disolvente a sequedad con las consiguientes pérdidas que ello puede suponer.

Por otro lado, se pretende realizar próximamente un estudio de la influencia de la adición de sílice en polvo a este tipo de disoluciones, con objeto de comprobar si se podrían formar disoluciones micelares y emulsiones con mayores cantidades de tensoactivo sin perder sensibilidad, como es de esperar a partir de los resultados, mencionados al principio de este capítulo, obtenidos por Kubiak y Wang (172).

Queda, por tanto, abierta en nuestro laboratorio una línea de investigación importante utilizando la técnica de voltamperometría de adsorción-redisolución en medios dispersos para la determinación de herbicidas en muestras de aguas y alimentos en los que sean susceptibles de encontrarse a bajos niveles de concentración.

IV. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el estudio polarográfico de los herbicidas dinoseb, metoprotina y terbutrina, de la aplicación de la voltamperometría de adsorción-redisolución a estos compuestos, de los estudios de recuperación efectuados en distintos tipos de muestras, así como de la extensión de la metodología voltamperométrica de adsorción-redisolución en medios dispersos, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

IV.1. POLAROGRAFIA DEL DINOSEB, DE LA METOPROTRINA Y DE LA TERBUTRINA

- 1.- El dinoseb da lugar a dos ondas de reducción que son debidas a cada uno de los grupos nitro que posee la molécula. En cuanto a las dos triazinas, se observa una señal de reducción bien definida para cada una de ellas, que implica un enlace $-C=N-$ del anillo de sus moléculas.
- 2.- El efecto del pH sobre las respuestas polarográficas ha sido estudiado mediante polarografía de muestreo de corriente y diferencial de impulsos en el intervalo $HClO_4$ 1 M - pH 12.5 (medio Britton-Robinson). En todos los casos los potenciales de onda media o de pico se hacen más negativos a medida que aumenta el pH, lo que implica que hay reacciones de protonación acopladas a los procesos de transferencia electrónica. A partir de los puntos de corte de las representaciones $E_{1/2} = f(pH)$ y $E_p = f(pH)$ se han calculado los valores de pK_a de la metoprotina (4.0 mediante dpp), de la terbutrina (4.4) y del dinoseb (4.2), así como del pK' polarográfico para este mismo compuesto (5.3).
- 3.- Por lo que respecta a las intensidades de pico, en el caso del dinoseb, la del primer pico aumenta ligeramente con el pH hasta pH 10.0, donde presenta un máximo. El segundo pico, sin embargo, presenta a partir de pH 3.0-3.5 una

tendencia a disminuir con el pH. En cuanto a las triazinas, las intensidades de pico aumentan con el pH, alcanzando un valor máximo a pH 3.0 para ambos herbicidas, a partir del cual empiezan a decrecer y prácticamente desaparecen a pH 6.0, debido a la hidrólisis de ambos compuestos.

- 4.- Se ha elegido un valor de pH 3.0 para llevar a cabo el estudio polarográfico de la metoprotrina y de la terbutrina. Para el dinoseb se escogieron dos valores de pH, 3.0 y 10.0; al pH ácido se obtienen los picos más estrechos en dpp, mientras que a pH 10.0 hay una diferencia de potencial máxima entre las dos reducciones, siendo también el pH al que se obtiene una mayor corriente de pico para la primera reducción.
- 5.- La corriente límite de reducción polarográfica de ambas s-triazinas está controlada por difusión, como puede deducirse a partir de los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la altura corregida del depósito de mercurio sobre la intensidad límite en polarografía normal y en polarografía *tast*, del efecto de la temperatura sobre i_L , obteniéndose coeficientes de temperatura menores al 2 % y de la relación existente entre la concentración de metoprotrina y terbutrina y dicha corriente límite en polarografía *tast*. Por lo que respecta al dinoseb, la corriente límite de la primera onda está también controlada por difusión, según los mismos criterios anteriores. Sin embargo, el comportamiento de la segunda onda no se ajusta al esperado para ondas controladas por difusión, pudiendo atribuirse a la existencia de fenómenos de adsorción.
- 6.- La aplicación de diversos criterios para establecer el grado de reversibilidad de los procesos de reducción mediante polarografía *tast*: análisis logarítmico de los polarogramas y criterio $E_{3/4} - E_{1/4}$, y mediante polarografía diferencial de impulsos: influencia de la amplitud del impulso sobre el potencial de pico, la intensidad de pico y la anchura de semipico, pone de manifiesto que las

reacciones de reducción del dinoseb, de la metoprotrina y de la terbutrina muestran un comportamiento irreversible.

- 7.- Los voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre un electrodo de gota colgante de mercurio para el dinoseb muestran dos picos de reducción en el barrido inicial. El barrido inverso origina un pico de oxidación debido posiblemente a la formación de la imina correspondiente a partir de la amina formada en la primera reducción. En un segundo barrido de potencial hacia valores negativos, la imina formada se reduce dando lugar, mediante un proceso redox reversible, a la amina original. En cuanto a las triazinas, se observó un pico catódico bien definido, en ambos casos, no obteniéndose picos en el barrido inverso de potencial, lo que confirma la irreversibilidad de los procesos electródicos.
- 8.- Las representaciones del $\log i_p$ frente al $\log v$ (velocidad de barrido de potencial) en voltamperometría de barrido lineal sobre el HMDE muestran, para el dinoseb relaciones lineales para ambos picos, cuyas pendientes sugieren un control mixto difusión-adsorción en todos los casos. Por lo que respecta a las triazinas, para velocidades de barrido hasta 50 mV s^{-1} se cumplen las previsiones para corrientes controladas por difusión, sin embargo, para altas velocidades de barrido, la dependencia encontrada se aproxima a una relación lineal entre i_p y v , lo que pone de manifiesto el control por adsorción de la corriente.
- 9.- A partir de la ecuación de Ilkovic, empleando la pendiente de los calibrados obtenidos mediante polarografía dc con muestreo de corriente, se han obtenido los valores de los coeficientes de difusión: 8.56×10^{-7} y $1.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la primera onda del dinoseb a pH 3.0 y 10.0, respectivamente; 1.30×10^{-6} y $3.98 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la segunda onda del dinoseb a pH 3.0 y 10.0, respectivamente; $6.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la metoprotrina y $1.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la terbutri-

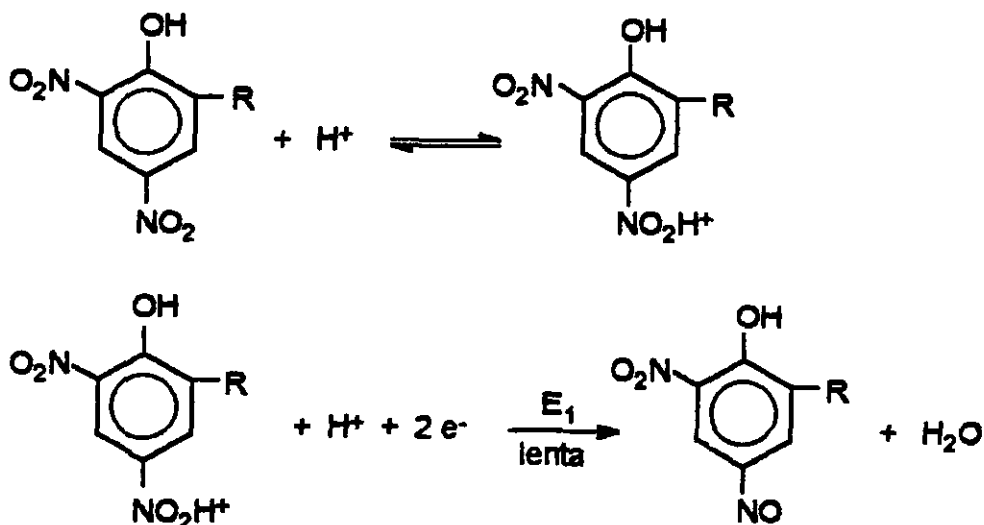
na, ambos calculados a pH 3.0.

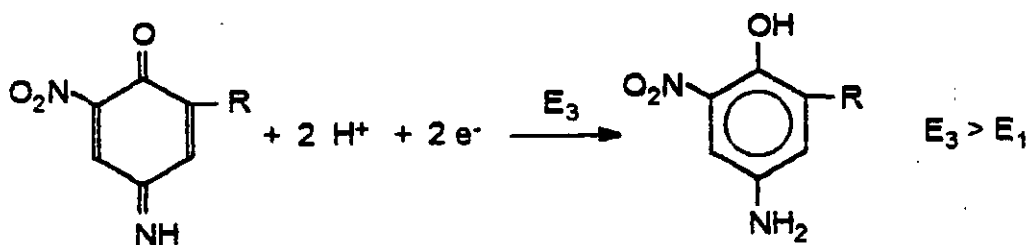
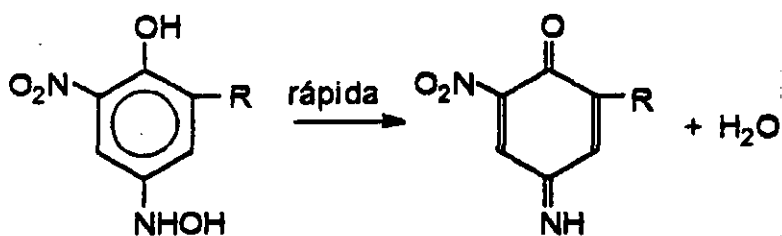
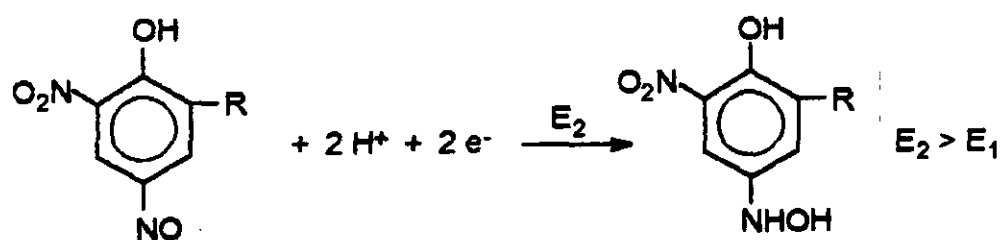
10.- Los valores del parámetro cinético αn_a se han calculado a partir de las pendientes obtenidas en el análisis logarítmico de los polarogramas del herbicida y a partir del valor de $E_{3/4}-E_{1/4}$. Los resultados obtenidos mediante el análisis logarítmico han sido: 1.61 y 1.64 para la primera onda del dinoseb a pH 3.0 y pH 10.0, respectivamente; 1.72 y 0.97 para la segunda onda del dinoseb a pH 3.0 y pH 10.0, respectivamente; 1.20 para la metoprotrina y 1.50 para la terbutrina, ambos calculados a pH 3.0. La constante de velocidad heterogénea k° , a $E=0$ en la escala de potencial utilizada se ha calculado a partir de las representaciones del $\log i$ frente a E para valores medidos en el pie de la onda polarográfica. los valores de k° , así calculados son: 6.0×10^{-6} y $1.5 \times 10^{-13} \text{ cm s}^{-1}$ para la primera onda del dinoseb a pH 3.0 y 10.0, respectivamente; 1.9×10^{-9} y $8.8 \times 10^{-13} \text{ cm s}^{-1}$ para la segunda onda del dinoseb a pH 3.0 y 10.0, respectivamente; $8.0 \times 10^{-19} \text{ cm s}^{-1}$ para la metoprotrina y $4.5 \times 10^{-25} \text{ cm s}^{-1}$ para la terbutrina, ambos calculados a pH 3.0.

11.- A partir del conjunto de resultados obtenidos se proponen los siguientes mecanismos de reducción:

a) Dinoseb

- en medio ácido y para la primera onda de reducción:

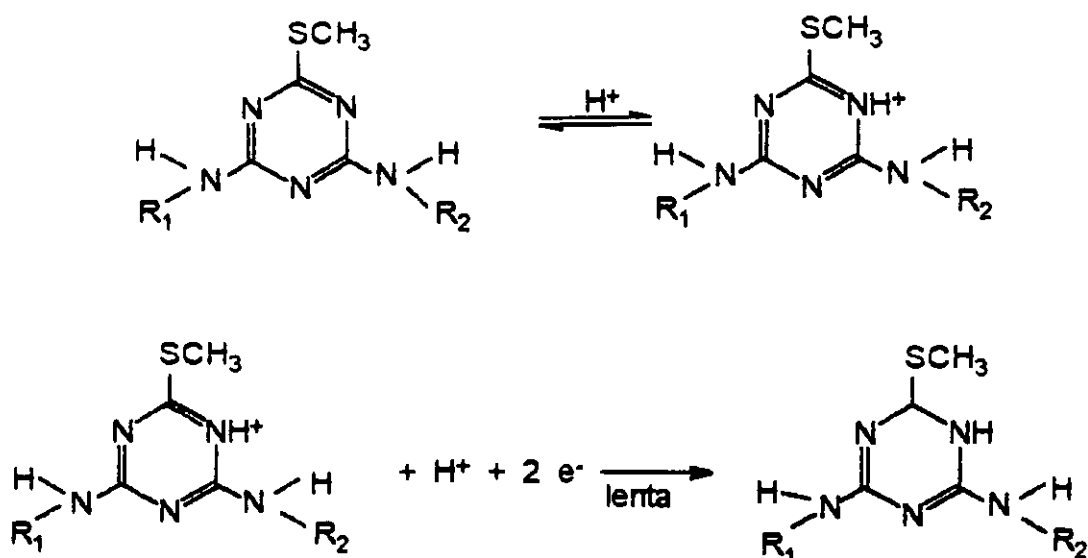




La segunda onda consistiría en una serie análoga de pasos, pero con el grupo nitro situado en posición orto con respecto al grupo fenólico.

- por lo que se refiere a pH 10.0, el valor de la pendiente en el tramo de pH superior a 4.7 indica que el número de protones implicado es de uno, lo que se puede explicar mediante un equilibrio de protonación previo del grupo nitro, seguido de la reducción lenta del grupo nitro protonado (etapa determinante) a grupo nitroso, pero ahora sin participación de los protones, por estar disociado el grupo fenólico ($\text{p}K_a=4.7$). El resto de las etapas transcurriría siguiendo los mismos pasos comentados para pH 3.0.

b) Metoprotina y terbutrina



Aunque la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el azufre es muy pequeña, parece más probable la protonación en uno de los nitrógenos situados en posición orto con respecto al grupo mercapto debido a su mayor basicidad. Dada la gran similitud entre los dos nitrógenos en orto, no se puede asegurar cual de ellos es el que se protona.

12.- Mediante polarografía diferencial de impulsos se han obtenido calibrados lineales en los intervalos de concentración:

dinoseb (pH 3.0): 6.0×10^{-7} - 10.0×10^{-6} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-5} - 10.0×10^{-5} mol L⁻¹;

dinoseb (pH 10.0): 4.0×10^{-7} - 10.0×10^{-6} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-5} - 10.0×10^{-5} mol L⁻¹;

metoprotina: 2.0×10^{-7} - 10.0×10^{-7} mol L⁻¹, 1.0×10^{-6} - 10.0×10^{-6} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-5} - 6.0×10^{-5} mol L⁻¹;

terbutrina: 1.0×10^{-7} - 10.0×10^{-7} mol L⁻¹, 1.0×10^{-6} - 10.0×10^{-6} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-5} - 4.0×10^{-5} mol L⁻¹;

13.- Se han evaluado las características analíticas de los métodos desarrollados mediante polarografía diferencial de impulsos, recogiendo en la siguiente Tabla:

HERBICIDA	pH	RSD %	LIMITE DE	LIMITE DE
			DETERMINACION	DETECCION
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹
Dinoseb	3.0*	2.8	6.2x10 ⁻⁷	1.9x10 ⁻⁷
	10.0**	2.4	4.7x10 ⁻⁷	1.4x10 ⁻⁷
Metoprotrina	3.0	4.6	2.3x10 ⁻⁷	6.9x10 ⁻⁸
Terbutrina	3.0	4.7	9.4x10 ⁻⁸	2.8x10 ⁻⁸

*, 2^a pico

** , 1^{er} pico

14.- Se ha evaluado mediante polarografía diferencial de impulsos el grado de interferencia de otros herbicidas sobre los valores de i_p y E_p de cada uno de los tres herbicidas estudiados. Se formaron todas las parejas posibles entre ellos y, además, se estudió la influencia de la presencia de otro nitrofenol, el DNOC, y de dos clorotriazinas (simazina y propazina). Por lo que respecta al dinoseb, no se encuentra interferencia por parte de ninguna de las triazinas ensayadas, pero sí por parte del DNOC, a partir de relaciones molares dinoseb:DNOC de 1:0.1, a pH 3.0 y de 1:0.02 a pH 10.0.

Por otro lado, los nitrofenoles no muestran interferencia sobre la señal de la metoprotrina y de la terbutrina. Sin embargo, todas las triazinas ensayadas provocan un aumento de la intensidad de pico de la triazina considerada cuando aumenta la concentración de la tomada como interferente. Así, para la metoprotrina se produce un error relativo inferior al 10 % para relaciones *metoprotrina:interferente* menores de 1:0.2, 1:1.4 y 1:0.2 para simazina, propazina y terbutrina, respectivamente. En el caso de la terbutrina, estas relaciones son de 1:0.3, 1:1.5 y 1:0.3, para simazina, propazina y metoprotrina, respectivamente.

15.- Los métodos desarrollados se han aplicado a la determinación de dinoseb en

manzanas, y de metoprotrina y de terbutrina en peras, alimentos en los que es posible encontrar estos herbicidas.

16.- La determinación de dinoseb en manzanas se ha llevado a cabo utilizando cloruro de metileno como extractante del herbicida de las muestras. Posteriormente se realiza un proceso de limpieza del extracto obtenido sobre columna de florisil, eluyendo con cloruro de metileno. Se realizaron estudios de recuperación del dinoseb añadido a las manzanas a un nivel de concentración de $0.24 \mu\text{g}$ de dinoseb por gramo de manzana. Empleando un calibrado obtenido al adicionar dinoseb sobre el fondo de la muestra se ha obtenido, para cinco muestras, una recuperación media de $0.23 \pm 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ de manzana ($96 \pm 5 \%$), lo que pone de manifiesto la validez del método empleado.

17.- La determinación de metoprotrina y de terbutrina se ha realizado individualmente en muestras de peras a un nivel de concentración de $0.190 \mu\text{g}$ de metoprotrina y $0.167 \mu\text{g}$ de terbutrina por gramo de pera. Como disolvente extractante se empleó en este caso el n-hexano, mientras que como eluyente del cartucho de florisil se utilizó cloruro de metileno. Obtenidos los calibrados tras adicionar alícuotas de cada una de las s-triazinas sobre un fondo de la muestra, y por interpolación de las intensidades obtenidas con cinco muestras de cada uno de los dos herbicidas individualmente, se han obtenido recuperaciones de $0.17 \pm 0.02 \mu\text{g}$ de metoprotrina por gramo de pera ($90 \pm 9 \%$) y de $0.15 \pm 0.01 \mu\text{g}$ de terbutrina por gramo de pera ($92 \pm 8 \%$). Estos resultados ponen de manifiesto la validez de los métodos polarográficos puestos a punto para este tipo de aplicación.

IV.2. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION DEL DINOSEB, DE LA METOPROTRINA Y DE LA TERBUTRINA SOBRE EL ELECTRODO DE GOTA COLGANTE DE MERCURIO

- 18.- La posibilidad de efectuar una etapa de preconcentración por adsorción de cada uno de los herbicidas estudiados sobre el electrodo de mercurio ha sido evaluada mediante la obtención de curvas electrocapilares sobre el DME y por voltamperometría cíclica sobre el HMDE. Las curvas electrocapilares muestran que, para el dinoseb, la adsorción ocurre principalmente a potenciales mayores de -0.10 V, mientras que para la metoprotrina y la terbutrina se produce, fundamentalmente, en el intervalo de potencial comprendido entre -0.40 y -0.90 V.
- 19.- En el caso del dinoseb, cuando se llevó a cabo un barrido de potencial mediante voltamperometría cíclica entre 0.00 y -0.60 V, a pH 5.0, sin ningún período de acumulación se observaron dos picos de reducción a -0.21 y -0.36 V. Cuando se aplica un tiempo de acumulación de 15 segundos a un potencial de 0.00 V los dos picos catódicos son significativamente mayores que los obtenidos sin acumulación como resultado de la adsorción del dinoseb y de su producto de reducción intermediario.
- 20.- En cuanto a la metoprotrina y a la terbutrina, sus voltamperogramas cíclicos se obtuvieron en medio HClO_4 , 0.1 M entre -0.70 y -1.10 V. Cuando se aplicó un período de acumulación a -0.70 V, las alturas de los picos de reducción de ambas triazinas eran significativamente mayores que las obtenidas sin período de acumulación, lo que confirma la adsorción de ambas triazinas sobre la superficie del electrodo de mercurio.
- 21.- En todos los casos, los potenciales de pico no variaron significativamente con respecto a los obtenidos sin acumulación, indicando que la adsorción de los

herbicidas sobre el electrodo no es fuerte.

- 22.- Para una concentración de herbicida de 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ en los tres casos, cuando no se lleva a cabo acumulación, se obtienen valores de las pendientes para las representaciones del log i_p frente al log v en voltamperometría de barrido lineal sobre el HMDE, próximos a los esperados teóricamente (0.5) para corrientes controladas por difusión. Sin embargo, aplicando períodos de acumulación se obtienen valores de las pendientes cercanos a la unidad, como era de esperar cuando se produce adsorción sobre el electrodo.
- 23.- La adsorción del dinoseb, de la metoprotrina y de la terbutrina sobre el HMDE puede, en consecuencia, ser utilizada como etapa de preconcentración efectiva de estos compuestos antes de su determinación cuantitativa. En la etapa de redisolución se ha utilizado, en todos los casos, la técnica diferencial de impulsos debido a las mejores características analíticas que ofrece.
- 24.- La optimización de las distintas variables experimentales que afectan a la señal de redisolución de los herbicidas permite concluir:
- 24.1) Las intensidades de los dos picos de redisolución del dinoseb sufren un aumento brusco con el pH hasta un valor de 5.0, donde se obtienen los valores máximos. En cuanto a los potenciales de pico, no se observan diferencias con el tiempo de acumulación, desplazándose hacia potenciales más negativos a medida que aumenta el pH. Comparando los valores de los puntos de corte en las representaciones $E_p = f(\text{pH})$ con los obtenidos por polarografía de muestreo de corriente se observa que los valores de pK_a y de pK' son mayores en el caso de los compuestos adsorbidos sobre el HMDE que cuando predomina la difusión del analito hacia el electrodo.

Como pH de trabajo se eligió pH 5.0 por ser donde se obtienen mayores intensidades de pico.

24.2) La intensidad de pico de redisolución tanto de la metoprotrina como de la terbutrina, es máxima en medio HClO_4 0.1 M. A valores de pH mayores de 5.0 se observa una disminución brusca de dichas intensidades que prácticamente desaparecen a pH 6.0. Los potenciales de pico se desplazan hacia valores más negativos al aumentar el pH con dos intervalos lineales cuyos puntos de intersección se encuentran a pH 5.1 para la metoprotrina y a pH 4.6 para la terbutrina, y que se ha supuesto que corresponden a los valores del $\text{p}K_a$ de los herbicidas adsorbidos. Estos resultados sugieren que la forma protonada de los herbicidas es la especie electroactiva que se adsorbe en el HMDE.

Se ha elegido como medio de trabajo HClO_4 0.1 M que es el medio con mejor relación señal/fondo.

24.3) En el caso del dinoseb, la adsorción es prácticamente independiente del potencial de acumulación, aunque a circuito abierto es algo menor. Se ha elegido un valor de 0.00 V por la mayor facilidad de medida de las intensidades de pico y por ser un potencial que permite una mayor selectividad. En cuanto a la metoprotrina y a la terbutrina, las intensidades de pico que se obtuvieron a circuito abierto eran mucho menores que las obtenidas aplicando un potencial, alcanzando un valor máximo a -0.70 V.

24.4) Al nivel de concentración $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, las intensidades de los dos picos de redisolución del dinoseb aumentan linealmente con el tiempo de acumulación hasta 15 segundos, siendo máximas para valores de 35-40 segundos. Para una concentración $6.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, la representación de i_p frente al tiempo de acumulación es lineal para el primer pico, hasta los 2

- minutos, haciéndose prácticamente constante después de 3 minutos. En cuanto al segundo pico de redisolución, su intensidad aumenta linealmente hasta 1 minuto, alcanzándose un valor máximo a los 3-4 minutos para mostrar una tendencia a disminuir con tiempos superiores.
- 24.5) La metoprotina muestra un aumento lineal de su intensidad de pico de redisolución con el tiempo de acumulación hasta aproximadamente 60 segundos para un nivel de concentración de 5.0×10^{-7} mol L⁻¹, 90 segundos al nivel 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ y 180 segundos para 1.0×10^{-8} mol L⁻¹. En cuanto a la terbutrina, para las concentraciones 5.0×10^{-7} mol L⁻¹, 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ y 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ se alcanzan máximos en las intensidades de pico para 60, 120 y 180 segundos, respectivamente.
- 24.6) La señal de redisolución no se modifica para ningún herbicida al variar el **tiempo de reposo**.
- 24.7) El valor de la corriente de redisolución es directamente proporcional al **tamaño de gota de mercurio** en todos los casos.
- 24.8) La intensidad de pico de los tres herbicidas aumenta con la **velocidad de agitación de la disolución** debido a la mayor efectividad de la preconcentración.
- 24.9) Las intensidades pico para el dinoseb aumentan con la **velocidad de barrido de potencial** en todo el intervalo estudiado, mientras que para las dos triazinas alcanzan un valor máximo entre 10 y 25 mV s⁻¹. La anchura de pico aumenta, en los tres casos, con la velocidad de barrido. Como compromiso entre sensibilidad y selectividad se ha elegido como valor de trabajo 10 mV s⁻¹.

24.10) Las intensidades de pico de los herbicidas aumentaron con la **amplitud del impulso aplicado** en el intervalo estudiado (hasta -50 mV).

Las condiciones de trabajo escogidas se recogen en la siguiente Tabla:

VARIABLE	INTERVALO EXAMINADO	VALOR ESCOGIDO		
		Dinoseb	Metoprotina	Terbutrina
Electrólito soporte: pH	HClO ₄ : 0.1 - 1.0 B-R 0.1 M: 1.5-12.5	B-R 0.1 M: 5.0	HClO ₄ 0.1 M: 1.0	HClO ₄ 0.1 M: 1.0
Potencial de acumulación, V	0.00 - -0.80	0.00	-0.70	-0.70
Tiempo de acumulación, s	0 - 420	40 y 120	60, 90 y 180	30, 60, 120 y 180
Tiempo de reposo, s	0 - 30	15	15	15
Tamaño de gota, mm ²	0.25 - 0.52	0.52	0.52	0.52
Velocidad de agitación, r.p.m.	0 - 3000	3000	3000	3000
Velocidad de barrido, mV s ⁻¹	2 - 50	10	10	10
Amplitud del impulso, mV	-10 - -50	-50	-50	-50

25.- Los intervalos de concentración en los que se han obtenido calibrados lineales para el dinoseb, la metoprotina y la terbutrina en las condiciones óptimas de trabajo se recogen en la siguiente Tabla:

Herbicida	Tiempo de acumulación s	Intervalo de linealidad mol L ⁻¹
Dinoseb (1 ^{er} pico)	40	3.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷ 1.0x10 ⁻⁷ - 6.0x10 ⁻⁷
	120	1.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷
Dinoseb (2 ^o pico)	40	3.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷ 1.0x10 ⁻⁷ - 6.0x10 ⁻⁷
	120	1.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 4.0x10 ⁻⁸
Metoprotrina	60	2.0x10 ⁻⁸ - 1.0x10 ⁻⁷ 1.0x10 ⁻⁷ - 4.0x10 ⁻⁷
	90	2.0x10 ⁻⁸ - 2.0x10 ⁻⁷
	180	8.0x10 ⁻⁹ - 2.0x10 ⁻⁷
Terbutrina	30	8.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁷ 1.0x10 ⁻⁷ - 4.0x10 ⁻⁶
	60	5.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 2.0x10 ⁻⁷
	120	2.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 2.0x10 ⁻⁷
	180	2.0x10 ⁻⁹ - 1.0x10 ⁻⁸ 1.0x10 ⁻⁸ - 2.0x10 ⁻⁷

En general, puede decirse que la pendiente de estos calibrados aumenta con el tiempo de acumulación, si bien el uso de tiempos de acumulación elevados no siempre es interesante desde el punto de vista del tiempo de análisis requerido. Asimismo, al aumentar el tiempo de acumulación se observa una

disminución de la pendiente de un intervalo de linealidad al siguiente más concentrado, debido, probablemente, a un mayor recubrimiento de la gota de mercurio.

26.- Las características analíticas de los métodos desarrollados utilizando los calibrados anteriores se resumen en la siguiente Tabla:

Herbicida	Tiempo de acumulación s	RSD %	Límite de determinación mol L ⁻¹	Límite de detección mol L ⁻¹
Dinoseb	40	8.4	3.4x10 ⁻⁹	1.0x10 ⁻⁹
	120	3.9	1.5x10 ⁻⁹	4.6x10 ⁻⁹
Metoprotrina	60	3.4	2.7x10 ⁻⁸	8.1x10 ⁻⁹
	90	3.4	1.5x10 ⁻⁸	4.6x10 ⁻⁹
	180	5.0	8.0x10 ⁻⁹	2.4x10 ⁻⁹
Terbutrina	30	5.5	5.7x10 ⁻⁹	1.7x10 ⁻⁹
	60	3.9	2.5x10 ⁻⁹	7.5x10 ⁻¹⁰
	120	4.9	2.0x10 ⁻⁹	5.9x10 ⁻¹⁰
	180	3.1	1.7x10 ⁻⁹	5.2x10 ⁻¹⁰

Teniendo en cuenta los niveles de concentración utilizados, la precisión de los métodos es buena. Los límites de determinación y detección para el dinoseb y la terbutrina son del mismo orden, mientras que para la metoprotrina son algo mayores, lo que parece indicar que su adsorción sobre la gota de mercurio es más débil que en los otros casos. Los límites de detección alcanzados ponen de manifiesto la utilidad de la técnica voltamperométrica

de adsorción-redisolución para la determinación de estos herbicidas a bajos niveles de concentración.

- 27.- Se ha evaluado el grado de interferencia de diversos plaguicidas, estudiando su influencia sobre los valores de i_p y E_p de cada uno de los tres herbicidas objeto de estudio. Para ello, se formaron todas las parejas posibles entre ellos y, además, se estudió la influencia que ejerce el DNOC sobre el dinoseb, y las clorotriazinas propazina y simazina sobre la metoprotrina y sobre la terbutrina.

La presencia de DNOC da lugar a un aumento de las intensidades de los dos picos de redisolución del dinoseb a partir de relaciones molares dinoseb:interferente de 1:0.3 para un tiempo de acumulación de 40 segundos y de 1:0.2 cuando dicho tiempo es de 120 segundos. Por otra parte, no se ha apreciado ningún cambio significativo ni en el valor del potencial de pico, ni en los valores de las intensidades de pico del dinoseb cuando se encuentra en presencia de metoprotrina o de terbutrina a pH 5.0 hasta una relación molar dinoseb:interferente de 1:20.

El pico de redisolución obtenido para la metoprotrina y para la terbutrina en las condiciones óptimas de trabajo aumentó en todos los casos con la concentración de interferente, excepto en presencia de dinoseb, donde se obtuvieron errores negativos debido a la adsorción espontánea de este herbicida sobre el HMDE, lo que reduce la eficiencia de adsorción de las dos triazinas. La interferencia más importante la produce la terbutrina sobre la metoprotrina y viceversa, mientras que la simazina y propazina interfieren en mucha menor medida ya que no se adsorben. Las relaciones molares metoprotrina:interferente que producen un error relativo aproximado del 10 % son 1:0.8, 1:0.4, 1:0.4 y 1:0.2, para un tiempo de acumulación de 60 segundos y de 1:0.4, 1:1, 1:0.8 y 1:0.2 con un tiempo de acumulación de 180

- segundos, para el dinoseb, la propazina, la simazina y la terbutrina, respectivamente. En cuanto a la terbutrina, estas relaciones molares fueron de 1:1, 1:0.2, 1:6 y 1:0.2 para un tiempo de acumulación de 60 segundos y de 1:0.8, 1:0.8, 1:10 y 1:0.4 para un tiempo de acumulación de 180 segundos para el dinoseb, la propazina, la simazina y la metoprotrina, respectivamente.
- 28.- Se obtuvieron calibrados lineales para el dinoseb a pH 5.0 en el intervalo de concentración 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ en presencia de metoprotrina como interferente a tres niveles de concentración: 1.0×10^{-8} mol L⁻¹, 5.0×10^{-8} mol L⁻¹ y 1.0×10^{-7} mol L⁻¹. No se aprecian variaciones significativas en las características de los calibrados obtenidos cuando el interferente está presente en los dos niveles de concentración más bajos; sin embargo, para el nivel más elevado se observó un aumento de la pendiente del calibrado obtenido en presencia de metoprotrina con respecto al obtenido en su ausencia.
- 29.- Cuando se determina metoprotrina en presencia de dinoseb, no se obtienen diferencias significativas ni entre las ordenadas, ni entre las pendientes de los correspondientes calibrados.
- 30.- Se obtuvieron calibrados lineales, en el margen 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, tanto para el dinoseb en presencia de terbutrina, como para ésta en presencia del primero. No se aprecian, en ningún caso, diferencias significativas en las ordenadas y las pendientes de los calibrados obtenidos, lo que sugiere que, tanto la terbutrina como el dinoseb, se pueden determinar uno en presencia del otro a los niveles de concentración estudiados sin que se produzca interferencia importante.
- 31.- Se obtuvieron calibrados lineales, en el margen 2.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹, para la metoprotrina en presencia de terbutrina y para esta última en presencia de la primera, excepto en los dos casos en que la sustancia interferente se

encuentra en concentración 1.0×10^{-7} mol L⁻¹. La metoprotrina puede determinarse en presencia de terbutrina al nivel de 1.0×10^{-8} mol L⁻¹ sin que exista interferencia, y viceversa. Sin embargo, ninguna de las dos s-triazinas se puede determinar en presencia de la otra, en el intervalo de concentraciones estudiado, cuando la concentración de la triazina interferente sea mayor de 1.0×10^{-8} mol L⁻¹, haciéndose necesaria una separación previa de ambos herbicidas.

- 32.- Los métodos desarrollados se han aplicado a la determinación de dinoseb en manzanas y en zumos de manzana, y de metoprotrina y terbutrina en aguas potables y en aguas procedentes del riego de cultivos.
- 33.- Empleando el mismo extractante que cuando se aplicó el procedimiento polarográfico en impulsos, el mismo procedimiento de limpieza del extracto y eluyendo, asimismo, con cloruro de metileno, se han realizado estudios de recuperación del dinoseb añadido a manzanas a un nivel de concentración de $0.12 \mu\text{g g}^{-1}$ mediante voltamperometría de adsorción-redisolución, con un tiempo de acumulación de 40 segundos. Se ha puesto de manifiesto una considerable pérdida de eficiencia en la adsorción del analito cuando se trabaja con muestras de manzanas, lo que hace que la determinación sólo se haya podido efectuar a un nivel de concentración de dinoseb bastante elevado para tratarse de un método de redisolución. Empleando un calibrado obtenido al adicionar dinoseb sobre el fondo de la muestra, se ha obtenido, a partir de cinco muestras, una recuperación media de $0.109 \pm 0.007 \mu\text{g g}^{-1}$ de manzana ($91 \pm 6 \%$), lo que pone de manifiesto la validez del método empleado.
- 34.- Se han realizado estudios de recuperación del dinoseb añadido a zumos comerciales de manzana de forma que se obtuvo un nivel de concentración de $12 \mu\text{g}$ de herbicida por litro de zumo. El disolvente extractante y eluyente

utilizado es el mismo que con las muestras de manzanas, si bien ahora, en lugar de columnas de florisil construidas en el laboratorio, se emplearon cartuchos comerciales efectuándose la elución a vacío. Con 40 segundos como tiempo de acumulación y utilizando un calibrado obtenido al adicionar dinoseb sobre el fondo de la muestra se obtuvo una recuperación de $11.1 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ de zumo ($92 \pm 4 \%$), lo que pone de manifiesto la validez del método.

- 35.- Los estudios de recuperación de metoprotina y terbutrina en aguas potables y en aguas procedentes del riego de cultivos se han llevado a cabo empleando tiempos de acumulación de 60 segundos para la metoprotina y de 30 segundos en el caso de la terbutrina. la cantidad de herbicida añadida a las muestras fue de $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ en aguas de riego, donde es de esperar la presencia de una mayor cantidad de herbicidas, y de $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ en aguas potables. Las muestras enriquecidas, una vez filtradas, se pasaron por cartuchos de C_{18} de donde se eluyen con cloruro de metileno. Utilizando calibrados obtenidos al adicionar cada uno de los herbicidas sobre un fondo de las muestras, se obtuvieron recuperaciones, para cinco muestras en cada caso, del 89 ± 4 y $90 \pm 3 \%$ para la metoprotina y la terbutrina, respectivamente, en aguas de riego, y de 87 ± 4 y $83 \pm 7 \%$ en aguas potables. Estos resultados demuestran la aplicabilidad de los métodos desarrollados para la determinación de metoprotina y de terbutrina en muestras de aguas a bajos niveles de concentración.

IV.3. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION DEL DINOSEB SOBRE ELECTRODO DE PELICULA DE MERCURIO

- 36.- Se ha desarrollado un método para la determinación de dinoseb sobre el electrodo de película de mercurio sobre un soporte de carbono vitrificado

con objeto de comparar los resultados obtenidos con los descritos para el HMDE.

37.- Se ha optimizado la formación de la película de mercurio depositada con anterioridad a la medida del analito.

37.1) El electrodo de carbono vitrificado fue pretratado con anterioridad a su recubrimiento con la película de mercurio, lavándolo con HNO_3 (1:1), activándolo electroquímicamente rotando a 3000 r.p.m. en HNO_3 0.3 M durante 10 minutos aplicando un potencial de -2.0 V, puliéndolo con alúmina, sumergiéndolo en agua destilada con agitación ultrasónica y secando su superficie con un secador de aire.

37.2) La película de mercurio se ha depositado a partir de una disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1.0×10^{-3} M en HNO_3 0.1 M a través de la cual se pasó una corriente de argón durante diez minutos. El potencial aplicado fue de -1.3 V, durante 150 segundos, rotando el electrodo de disco de carbono a 3000 r.p.m.. Dado que se comprobó experimentalmente que cuanto menor era la temperatura ambiente utilizada en la etapa de formación de la película, más intensos eran los picos de redisolución del dinoseb adsorbido, se empleó una temperatura para ello de 15 ± 1 °C. Se comprobó que si, después de formar la película, las medidas de redisolución se realizaban a temperatura superior a la anterior, se producía una disminución en las intensidades de pico del dinoseb, por lo que se decidió mantener la temperatura desde el momento de formación de la película y durante todo el proceso de medida en 15 ± 1 °C.

38.- La optimización de las distintas variables experimentales que pueden afectar a la adsorción y/o a la redisolución del dinoseb sobre el MFE permite concluir:

- 38.1) La reducción del dinoseb sobre este electrodo da lugar a un primer pico de redisolución muy estrecho e intenso. Sin embargo, el pico debido a la segunda reducción es mucho menos intenso y de mayor anchura que el anterior, lo que indica que el primer producto de reducción del dinoseb se adsorbe sobre la película de mercurio más débilmente que el compuesto inicial.
- 38.2) La influencia del pH sobre las intensidades de pico de redisolución del dinoseb es mucho más crítica que cuando se trabajó con el HMDE. Al aumentar el pH se observó un desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores más negativos, obteniéndose sólo un tramo lineal para cada uno de ellos. Las mayores intensidades de pico se obtienen a pH 5.0, siendo, para el primero aproximadamente 25 veces mayor que la obtenida con el HMDE. Para valores de pH mayores de 5.0 se observa una brusca disminución de dichas intensidades y a $\text{pH} > 8.0$ desaparecen ambos picos.
- 38.3) La adsorción del dinoseb es mayor cuando se aplica un potencial de acumulación de 0.00 V.
- 38.4) Para un nivel de concentración de 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ se observó un aumento pronunciado de la intensidad del primer pico de reducción del dinoseb hasta los 20 segundos, para prácticamente estabilizarse a tiempos de acumulación más elevados. Para dinoseb 6.0×10^{-9} mol L⁻¹ se obtuvo un aumento lineal de la intensidad de dicho primer pico hasta los 300 segundos, donde se estabiliza.
- 38.5) Se optimizaron, asimismo, otros parámetros instrumentales tales como el tiempo de reposo, la velocidad de agitación de la disolución, la velocidad de barrido de potencial y la amplitud del impulso aplicado. Las condiciones elegidas se resumen en la siguiente Tabla:

VARIABLE	INTERVALO EXAMINADO	VALOR ESCOGIDO
pH	2.0 - 8.0	5.0
Potencial de acumulación, V	+0.10 - -0.10	0.00
Tiempo de acumulación, s	0 - 360	40, 300
Tiempo de reposo, s	0 - 25	15
Velocidad de agitación, r.p.m.	0 - 3000	3000
Velocidad de barrido, mV s ⁻¹	2 - 50	10
Amplitud del impulso, mV	-10 - -50	-50

39.- Usando 40 segundos como tiempo de acumulación se han obtenido calibrados lineales para el dinoseb en los intervalos de concentración: 1.0×10^{-7} - 6.0×10^{-7} mol L⁻¹, 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ y 2.0×10^{-9} - 1.0×10^{-8} mol L⁻¹. Empleando 300 segundos dichos intervalos fueron 1.0×10^{-9} - 1.0×10^{-8} mol L⁻¹ y 3.0×10^{-10} - 1.0×10^{-9} mol L⁻¹. Se observó un aumento apreciable en las pendientes de estos calibrados con respecto a las obtenidas con el HMDE, lo que indica un aumento apreciable de la sensibilidad del método desarrollado con el MFE.

40.- Las características analíticas del método desarrollado a partir de los calibrados anteriores se recogen en la Tabla siguiente:

TIEMPO DE ACUMULACION s	RSD %	LIMITE DE DETERMINACION mol L ⁻¹	LIMITE DE DETECCION mol L ⁻¹
40	8.9	2.1×10^{-9}	6.2×10^{-10}
300	11.9	3.6×10^{-10}	1.1×10^{-10}

La precisión del método se ha calculado para un nivel de concentración de 6.0×10^{-9} mol L⁻¹, para el tiempo de acumulación de 40 segundos, y de 6.0×10^{-10} mol L⁻¹ con un tiempo de acumulación de 300 segundos. En cuanto a los límites de determinación y detección, se observa una mejora significativa con respecto a los obtenidos sobre el HMDE, gracias a la posibilidad de aplicar largos períodos de acumulación sobre la película de mercurio. Así, el límite de determinación obtenido con 300 segundos es algo más de cuatro veces menor que el obtenido con el mayor tiempo de acumulación utilizado sobre la gota de mercurio (120 segundos).

- 41.- Se evaluó el efecto que ejerce la presencia de los herbicidas DNOC, metoprotrina y terbutrina sobre los valores de la intensidad y del potencial de pico del dinoseb. De los tres herbicidas ensayados, solamente el DNOC produjo variaciones significativas en la intensidad de pico del dinoseb a partir de relaciones molares dinoseb:interferente de 1:0.7, lo que mejora ligeramente la selectividad conseguida sobre el HMDE. En cuanto a la metoprotrina y a la terbutrina, no se pudo observar ninguna señal sobre el MFE por encontrarse ésta demasiado próxima a la barrera de reducción del medio.
- 42.- El método desarrollado se ha aplicado a la determinación de dinoseb en zumos de manzana. El disolvente extractante y eluyente utilizado es el mismo que en el método desarrollado para el HMDE.
- 43.- Se han realizado estudios de recuperación a dos niveles de concentración: 12.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zumo (5.0×10^{-8} mol L⁻¹ en la disolución analítica final), utilizando un tiempo de acumulación de 40 segundos, y 1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (5.0×10^{-9} mol L⁻¹), para lo que se utilizó un tiempo de acumulación de 300 segundos. Obtenidos los calibrados correspondientes tras adicionar alícuotas sucesivas de una disolución patrón de dinoseb sobre un fondo de la muestra, y por interpolación de las intensidades obtenidas con cinco muestras para cada

nivel de concentración ensayado, se han obtenido recuperaciones de $11.0 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ de zumo ($91 \pm 4 \%$) y $1.1 \pm 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($90 \pm 9 \%$), respectivamente. Estos resultados ponen de manifiesto la validez del método empleado para la determinación de dinoseb a bajos niveles de concentración en este tipo de muestras.

IV.4. VOLTAMPEROMETRIA DE ADSORCION-REDISOLUCION EN MEDIOS DISPERSOS

- 44.- Con el fin de evaluar la posibilidad de aplicar la metodología propia de la voltamperometría de adsorción-redisolución en medios micelares y emulsiones del tipo aceite-agua se ha desarrollado un método para la determinación de terbutrina en estos medios dispersos.
- 45.- Empleando un HMDE y utilizando voltamperometría diferencial de impulsos en la etapa de redisolución, el pentanosulfonato sódico es el tensoactivo, de todos los ensayados, que proporciona los resultados más aprovechables analíticamente en la disolución micelar formada.
- 46.- La intensidad de pico de la terbutrina permanece prácticamente constante, y similar a la obtenida sin aplicar ningún período de acumulación, hasta aproximadamente un 0.03 % de tensoactivo, disminuyendo después. Esta disminución es más acusada a medida que el tiempo de acumulación es mayor debido a que, de este modo, la adsorción competitiva del tensoactivo con el herbicida sobre la superficie del electrodo es más acusada. En cuanto al potencial de pico, se observó un ligero desplazamiento hacia valores más negativos para una concentración de pentanosulfonato sódico del 0.05 %, permaneciendo constante después.

-
- 47.- Las emulsiones aceite-agua se han formado utilizando acetato de etilo como fase orgánica (ha sido utilizado para extraer triazinas de muestras de frutas y verduras) y pentanosulfonato sódico como agente emulsificante.
- 48.- Aplicando un tiempo de acumulación de 50 segundos, se observó una disminución de la intensidad del pico de redisolución de la terbutrina a partir de volúmenes de acetato de etilo mayores de 0.5 mL, acentuándose esta *disminución cuando el volumen de fase orgánica es superior a 1.0 mL*. A partir de 2.0 mL no hay adsorción de terbutrina sobre el HMDE. Se decidió tomar un valor de acetato de etilo de 1.0 mL para estudios posteriores. La influencia de la concentración de agente emulsificante, en el intervalo 0.001 - 0.100 %, sobre la intensidad de pico de la terbutrina no es importante.
- 49.- Con un tiempo de emulsificación de 3 minutos y para 50 segundos de período de acumulación, se ha demostrado que se obtienen valores máximos de la corriente de pico tras un período de desoxigenación de, al menos, 30 minutos.
- 50.- El estudio sistemático de las distintas variables que afectan al proceso de adsorción-redisolución permite deducir que:
- 50.1) Tanto en medio micelar como en medio emulsionado, se obtuvieron valores máximos de i_p en medio HClO_4 0.1 M, observándose un comportamiento similar con el pH al que se encontró en disoluciones acuosas, al igual que ocurre para los potenciales de pico.
- 50.2) La intensidad de pico de redisolución de la terbutrina se puede considerar constante, tanto en medio micelar como emulsionado, para **potenciales de acumulación más negativos que -0.40 V**.
- 50.3) La intensidad de pico tiende a aumentar con el **tiempo de acumulación**

hasta llegar a la saturación de la superficie del electrodo. Los tiempos de acumulación escogidos fueron de 50 segundos en medio micelar y 70 segundos en medio emulsionado.

50.4) Otros parámetros instrumentales como el tiempo de reposo, el tamaño de la gota del HMDE, la velocidad de agitación, la velocidad de barrido de potencial y la amplitud del impulso aplicado tienen una influencia sobre la respuesta voltamperométrica de la terbutrina similar a la encontrada en medio acuoso.

51.- Se han obtenido calibrados lineales para la terbutrina en los intervalos 6.0×10^{-9} - 4.0×10^{-7} mol L⁻¹, en medio micelar, y 6.0×10^{-9} - 2.0×10^{-7} en medio emulsionado. Los valores de las pendientes de estos calibrados son algo menores que el obtenido para el intervalo lineal de concentración más bajo en medio acuoso con un tiempo de acumulación de 60 segundos, lo que indica que la sensibilidad en medio micelar y emulsionado es menor que en medio puramente acuoso. Por otro lado, la sensibilidad en medio emulsionado es superior a la obtenida en medio micelar para tiempos de acumulación del mismo orden.

52.- Las características analíticas de los métodos desarrollados se recogen en la siguiente Tabla:

Medio	Tiempo de acumulación s	RSD* %	Límite de determinación mol L ⁻¹	Límite de detección mol L ⁻¹
Micelar	50	6.4	7.5×10^{-9}	2.2×10^{-9}
Emulsionado	70	4.3	3.6×10^{-9}	1.1×10^{-9}

*, para un nivel de concentración de 2.0×10^{-8} mol L⁻¹ (n=10)

Estas características son ligeramente peores que las obtenidas en medio acuoso con 60 segundos de acumulación.

- 53.- Se ha demostrado que la adsorción del tensoactivo utilizado en medio emulsionado no supone un deterioro importante de las características analíticas del método, lo que permite aprovechar la ventaja que este medio supone para la extracción del herbicida en muestras de aguas y alimentos con el disolvente utilizado para formar la emulsión, lo que evitará etapas del método analítico, tales como llevar el disolvente a sequedad, y por tanto las pérdidas asociadas.

V. BIBLIOGRAFIA

- 1.- **Chemistry, Agriculture and the Environment.** Richardson, M.L. Ed. The Royal Society of Chemistry, (1991).
- 2.- Stastny, M.; Benadiková, H.; Nepozitek, J.; Volf, R.. *Sb. Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Anal. Chem.*, H17, 69-85, (1982).
- 3.- Boletín Oficial del Estado nº 69. Sábado 21 de Marzo de 1987.
- 4.- The Drinking Water Directive; *Official Journal*, N229/1, Directive 80/778/EEC, (1980).
- 5.- Boletín Oficial del Estado nº 124. Martes 24 de Mayo de 1988.
- 6.- Boletín Oficial del Estado nº 226. Jueves 20 de Septiembre de 1990.
- 7.- Primo Yúfera, E.; Carrasco Dorrien, J.M.. **Química Agrícola II: Plaguicidas y Fitorreguladores.** Ed. Alhambra, (1980).
- 8.- Wayland, J.H.Jr.. **Pesticides Studied in Man.** Williams & Wilkins, Baltimore, MD 21202, (1982).
- 9.- **Nanogen Index: A Dictionary of Pesticides and Chemical Pollutants.** Kingsley Packer, Nanogens International, Freedom, Ca 95019, (1975).
- 10.- **The Pesticide Index.** Kidd, H & James, D.R. Ed.. The Royal Society of Chemistry, (1991).
- 11.- **The Merck Index.** Eleventh Edition. Merck y Co, Inc., Rahway, N.J., (1989).
- 12.- Bandal, S.K.; Casida, J.E.. *J. Agr. Food Chem.*, 20(6), 1235-45, (1972).
- 13.- Feltes, J.; Levsen, K., Volmer, D.; Spiekermann, M.. *J. Chromatogr.*, 518(1), 21-40, (1990).
- 14.- Boletín Oficial del Estado nº 265. Sábado 4 de Noviembre de 1989.
- 15.- Ramsteiner, K.; Hörmann, W.D.; Eberle, D.O.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 57(1), 192-201, (1974).
- 16.- Leclerq, P.A.; Pacáková, V.. *J. Chromatogr.*, 178, 193-207, (1979).
- 17.- Smolková, E. Jr.; Pacáková, V.; *Chromatographia*, 11(12), 698-702, (1978).
- 18.- Sherma, J.; *Anal. Chem.*, 63, 118R-130R, (1991).
- 19.- Sherma, J.; *Anal. Chem.*, 61, 153R-165R, (1989).
- 20.- Sherma, J.; *Anal. Chem.*, 59, 18R-31R, (1987).
- 21.- Sherma, J.; Zweig, G.; *Anal. Chem.*, 57, 1R-15R, (1985).

- 22.- Sherma, J.; Zweig, G.; *Anal. Chem.*, 55, 57R-70R, (1983).
- 23.- Sherma, J.; Zweig, G.; *Anal. Chem.*, 53, 77R-88R, (1981).
- 24.- Kratochvil, B.; Al-Daher, I.M.; *Analyst*, 106(1264), 796-9, (1981).
- 25.- Polak, J.; *Chem. Listy*, 77(3), 306-10, (1983).
- 26.- Krause, R.T.; Wang, Y.; *J. Chromatogr.*, 459, 151-62, (1988).
- 27.- Meyer, A.; Henze, G.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 332(8), 898-903, (1989).
- 28.- Klosinska, J.; Zadrozinska, J.; *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, 37(3), 189-94, (1986).
- 29.- Johansson, C.E.; *Pestic. Sci.*, 9(4), 313-22, (1978).
- 30.- Cessna, A.J.; *J. Agric. Food Chem.*, 27(1), 191-3, (1979).
- 31.- Gardner, R.C.; McKellar, R.L.; *J. Agric. Food Chem.*, 28(2), 258-61, (1980).
- 32.- Chmil, V.D.; *Zh. Anal. Khim.*, 35(12), 2413-17, (1980).
- 33.- Ragab, M.T.; Everett, Ch.F.; DeMarco, A.C.; *J. Agric. Food Chem.*, 31(2), 449-51, (1983).
- 34.- Le Cloirec, C.; Le Cloirec, P.; Elmghari, M.; Morvan, J.; Martin, G.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 14(2), 127-45, (1983).
- 35.- Fuchsbichler, G.; *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, 176(3), 203-5, (1983).
- 36.- Haefner, M.; *Gesunde Pflanz.*, 35(7), 177-88, (1983).
- 37.- Fuchsbichler, G.; *Landwirtsch. Forsch.*, 36(1-2), 130-9, (1983).
- 38.- Ngan, F.; Ikesaki, T.; *J. Chromatogr.*, 537(1-2), 385-95, (1991).
- 39.- Pfeifer, B.; Wycisk, S.; Schlett, C; *GIT Spez. Chromatogr.*, 11(1), 10-11, 14-15, (1991).
- 40.- Pfeifer, B.; Wycisk, S.; Schlett, C; *Umwelt-Technol. Aktuell*, 2(2), 19-20, 22-3, (1991).
- 41.- Bernal, J.L.; Del Nozal, M.J.; Atienza, J.; Jiménez, J.J.; *Chromatographia*, 33(1-2), 67-76, (1992).
- 42.- Sergeant, D.B.; Zitko, V.; Burr ridge, L.E.; *Tech. Rep. - Fish Mar. Serv. (Can.)*, 887, 120 pp., (1979).
- 43.- Roseboom, H.; Herbold, H.A.; *J. Chromatogr.*, 208(1), 137-40, (1981).
- 44.- Roseboom, H.; Wammes, J.I.J.; Wegman, R.C.C.; *Anal. Chim. Acta*, 132, 195-9, (1981).

- 45.- Wegman, R.C.C.; Wammes, J.I.; *Meded. Fac. Landbouwwet., Rijksuniv. Gent*, 48(4), 961-9, (1983).
- 46.- Di Corcia, A.; Marchetti, M.; *Anal. Chem.*, 63(6), 580-5, (1991).
- 47.- Schlett, C.; *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 339(6), 344-7, (1991).
- 48.- Hogendoorn, E.A.; Goewie, C.E.; van Zoonen, P.; *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 339(6), 348-56, (1991).
- 49.- Loconto, P.R.; *J. Liq. Chromatogr.*, 14(7), 1297-314, (1991).
- 50.- Di Corcia, A.; Marchetti, M.; *Org. Micropollut. Aquat. Environ., Proc. Eur. Symp.*, 6th 1990, 337-43, (1991).
- 51.- Di Corcia, A.; Marchetti, M.; *Environ. Sci. Technol.*, 26(1), 66-74, (1992).
- 52.- Farrington, D.S.; Martindale, R.W.; Woollam, C.J. *Analyst*, 107(1270), 71-5, (1982).
- 53.- Martindale, R.W.; *Analyst*, 113, 1229-33, (1988).
- 54.- Szeto, S.Y.; Price, P.M.; *J. Agric. Food Chem.*, 39(9), 1614-17, (1991).
- 55.- Farrington, D.S.; Lovett, J.F.; Lynch, V.P. *Analyst*, 108(1284), 353-60, (1983).
- 56.- McKone, C.E.; Byast, T.H.; Hance, R.J.; *Analyst*, 97, 653-6, (1972).
- 57.- Marchidan, S.; *Rev. Roum. Chim.*, 22(1), 127-32, (1977).
- 58.- Totir, N.; Marchidan, S.; Volanschi, C.; Cimpoeru, N.; Andrei, R.; Funduc, I.; *Rev. Roum. Chim.*, 22(1), 137-43, (1977).
- 59.- Pacáková, V.; Nemeč, I.; *J. Chromatogr.*, 148(1), 273-81, (1978).
- 60.- Polak, J.; Volke, J.; *Cesk. Farm.*, 32(8), 282-90, (1983).
- 61.- Benadiková, H.; Kalvoda, R.; *Anal. Lett.*, 17(A13), 1519-31, (1984).
- 62.- Lippolis, M.T.; Concialini, V.; *Talanta*, 35(3), 235-6, (1988).
- 63.- Bourque, C.L.; Duguay, M.M.; Gautreau, Z.M.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 37, 187-97, (1989).
- 64.- Ambrus, A.; Lantos, J.; Visi, E.; Csatlós, I.; Sárvári, L.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64(3), 733-42, (1981).
- 65.- Ambrus, A.; Hargitai, E.; Karoly, G.; Fulop, A.; Lantos, J.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64(3), 743-8, (1981).

- 66.- Zadrozinska, J.; Ludwicki, J.K.; Klosinska, J.; *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, 36(4), 313-21, (1985).
- 67.- Kovac, J.; Tekel, J.; Kurucova, M.; *Z. Lebensm. - Unters. Forsch.*, 184(2), 96-100, (1987).
- 68.- Chmil, V.D.; *Zh. Anal. Khim.*, 42(11), 2048-53, (1987).
- 69.- Bailey, r.; LeBel, G.; Lawrence, J.F.; *J. Chromatogr.*, 161, 251-7, (1978).
- 70.- Tekel, J.; Farkas, P.; Schultzová, K.; Kovacicová, J.; Szokolay, A.; *Z. Lebensm. - Unters. Forsch.*, 186(4), 319-22, (1988).
- 71.- Erickson, M.D.; Frank, C.W.; Morgan, D.P.; *J. Agric. Food Chem.*, 27(4), 740-3, (1979).
- 72.- Becker, G.; *Dtsch. Lebns. - Rundsch.*, 75(5), 148-52, (1979).
- 73.- Baranov, Y.S.; Khilik, L.A.; Klisenko, M.A.; *Khim. Sel'sk. Khoz.*, 17(6), 57-9, (1979).
- 74.- Voznakova, Z.; Ondrej, J.; Popl, M.; *Sb. Vys. Sk. Chem. - Technol. Praze, Anal. Chem.*, H17, 57-68, (1982).
- 75.- Wagman, R.C.C.; Van den Broek, H.H.; Hofstee, A.W.M.; Marsman, J.A.; *Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent.* 49(3b), 1231-9, (1984).
- 76.- Janda, V.; Marha, K.; *J. Chromatogr.*, 329(1), 186-8, (1985).
- 77.- Bardalaye, P.C.; Wheeler, W.B.; Meister, Ch.W.; Templeton, J.L.; *Food Addit. Contam.*, 2(4), 283-94, (1985).
- 78.- Bardalaye, P.C.; Wheeler, W.B.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 25(1-3), 105-13, (1986).
- 79.- Viden, I.; Rathouska, Z.; Davidek, J.; Hajslova, J.; *Z. Lebensm. - Unters. Forsch.*, 185(2), 98-105, (1987).
- 80.- Brodesser, J.; Schoeler, H.F.; *Vom Wasser*, 69, 61-71, (1987).
- 81.- Leoni, V.; Puccetti, G.; Cremisini, C.; Ciaramella, I.; De Luca, A.E.; Casuccio, A.; Sirilli, D.; Grella, A.; *Metodi Anal. Acque*, 7(4), 41-51, (1987).
- 82.- Grandwl, M.; Weil, L.; Quentin, K.E.; *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 21(1), 21-4, (1988).
- 83.- Tekel, J.; Farkas, P.; *Sb. UVTIZ, Protavin. Vedy.*, 6(1), 23-8, (1988).

- 84.- Bandemer, T.; Stan, H.J.; *CLB, Chem. Labor Betr.*, 41(10), 578-84, (1990).
- 85.- Benfenati, E.; Tremolada, P.; Chiappetta, L.; Frassanito, R.; Bassi, G.; Di Toro, N.; Fanelli, R.; Stella, G.; *Chemosphere*, 21(12), 1411-21, (1990).
- 86.- Aakerblom, M.; Thoren, L.; Staffas, A.; *Vaar Foeda*, 42(4-5), 236-43, (1990).
- 87.- Nemoto, S.; Suzuki, T.; Saito, Y.; *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 31(4), 333-8, (1990).
- 88.- Mattern, G.C.; Liu, Ch. H.; Louis, J.B.; Rosen, J.D.; *J. Agric. Food Chem.*, 39(4), 700-4, (1991).
- 89.- Weil, H.; Haberer, K.; *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 339(6), 405-8, (1991).
- 90.- Stan, H.J.; Bockhorn, A.; *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 339(3), 158-65, (1991).
- 91.- Tekel, J.; Schultzova, K.; Farkas, P.; Kovacicová, J.; Brandsteterova, E.; *J. High Resolut. Chromatogr.*, 14(6), 423-4, (1991).
- 92.- Liao, W.; Joe, T.; Cusick, W.G.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74(3), 554-65, (1991).
- 93.- Benfenati, E.; Fanelli, R.; *Acqua Aria*, 7, 667-9, (1991).
- 94.- Edgell, K.W.; Jenkins, E.L.; López-Avila, V.; Longbottom, J.E.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74(2), 295-309, (1991).
- 95.- Kadenczki, L.; Arpad, Z.; Gardi, I.; Ambrus, A.; Gyorfí, L.; Reese, G.; Ebing, W.; *J. AOAC Int.*, 75(1), 53-61, (1992).
- 96.- Eichner, M.; Renner, R.; *Z. Lebensm. - Unters. Forsch.*, 170(1), 1-4, (1980).
- 97.- Muir, D.C.G.; *J. Agric. Food Chem.*, 28(4), 714-19, (1980).
- 98.- Reupert, R.; Ploeger, E.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 331(5), 503-9, (1988).
- 99.- Battista, M.; Di Corcia, A.; Marchetti, M.; *J. Chromatogr.*, 454, 233-42, (1988).
- 100.- Pacáková, V.; Stulík, K.; Příhoda, M.; *J. Chromatogr.*, 442, 147-56, (1988).
- 101.- Ramsteiner, K.A.; *J. Chromatogr.*, 465(2), 410-16, (1989).
- 102.- Battista, M.; Di Corcia, A.; Marchetti, M.; *Anal. Chem.* 61(9), 935-9, (1989).
- 103.- Stahl, M.; Luehrmann, M.; Kicinski, H.G.; Kettrup, A.; *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 22(3), 124-7, (1989).

- 104.- Tekel, J.; Kovacicova, J.; Schultzova, K.; *J. Planar Chromatogr. - Mod. TLC*, **2(6)**, 481-3, (1989).
- 105.- Kicinski, H.G.; *Schweiz Lab.-Z.*, **47(10)**, 363-68, (1990).
- 106.- Kicinski, H.G.; *Lebensm.-Biotechnol.*, **7(4)**, 159-64, (1990).
- 107.- Kicinski, H.G.; *CLB Chem. Labor. Biotech.*, **42(9)**, 487-8, 491-3, (1991).
- 108.- Reupert, R.; Zube, I.; Ploeger, E.; *GIT Spez. Chromatogr.*, **11(2)**, 106-10, 112-15, (1991).
- 109.- Miles, C.J.; *J. Chromatogr.*, **592(1-2)**, 283-90, (1992).
- 110.- Miller, H.; Cramer, P.; Drinkwine, A.; Shan, A.; Trischan, G.; Going, J.; *Adv. Identif. Anal. Org. Pollut. Water*, **1**, 115-38, (1981).
- 111.- Popl, M.; Voznáková, Z.; Tatar, V.; Strnadová, J.; *J. Chromatogr. Sci.*, **21(1)**, 39-42, (1983).
- 112.- Xu, Y.; Lorenz, W.; Pfister, G.; Bahadir, M.; Korte, F.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **325(4)**, 377-80, (1986).
- 113.- Tekel, J.; Spanar, M.; Kovacicová, J.; *Cesk. Hyg.*, **33(9)**, 531-7, (1988).
- 114.- Hajslová, J.; Ryparová, L.; Viden, I.; Davídek, J.; Kocourek, V.; Zemanová, I.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38(2)**, 105-14, (1990).
- 115.- Xu, Y.; Lorenz, W.; Pfister, G.; Bahadir, M.; Korte, F.; *GSF Ber, Gemeinsame Forschungsproj. Inst. Hydrobiol. Acad. Sin. Wuhan. V.R.*, **9/90**, 18-21, (1990).
- 116.- Huber, S.J.; Hock, B.; *Z. Pflanzenkrankh. Pflanzenschutz*, **92(2)**, 147-56, (1985).
- 117.- Huber, S.J.; Hock, B.; *GIT Fachz. Lab.*, **29(10)**, 969-70, (1985).
- 118.- Stránský Z.; *J. Chromatogr.*, **320(1)**, 219-31, (1985).
- 119.- Krivánková, L.; Bocek, P.; Tekel, J.; Kovacicová, J.; *Electrophoresis*, **10(10)**, 731-4, (1989).
- 120.- Foret, F.; Sustáček, V.; Bocek, P.; *Electrophoresis*, **11(1)**, 95-7, (1990).
- 121.- Thurman, E.M.; Meyer, M.; Pomes, M.; Perry, Ch. A.; Schwab, A.P.; *Anal. Chem.*, **62(18)**, 2043-8, (1990).
- 122.- Goolsby, D.A.; Thurman, E.M.; Clark, M.L.; Pomes M.L.; *ACS Symp. Ser.*,

- 451, 86-99, (1990).
- 123.- Rubio, F.M.; Itak, J.A.; Scutellaro, A.M.; Selisker, M.Y.; Herzog, D.P.; *Food Agric. Immunol.*, **3**(3-4), 113-25, (1991).
- 124.- Bond, A.M.; **Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry**. Elsevier Ed., Londres, (1980).
- 125.- Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. J. Willey & Sons, Inc., Nueva York, (1980).
- 126.- Zuman, P.; **The elucidation of Organic Electrode Processes**. Academic Press Inc., Nueva York, (1969).
- 127.- Meites, L.; **Polarographic Techniques**. 2ª Ed., Interscience Publishers, J. Willey & Sons, Inc., Nueva York, (1965).
- 128.- Parry, E.P.; Osteryoung, R.A.; *Z. Anal. Chem.*, **37**, 164, (1965).
- 129.- Wang, J.. **Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications**, VCH Publishers, Deerfield Beach, (1985).
- 130.- Kalvoda, R.; Kopanica, M.; *Pure & Appl. Chem.*, **61**(1), 97-112, (1989).
- 131.- Smyth, W.F.; *Anal. Chem. Symp. Ser.*, **25**, (Electrochem., Sens. - Anal.), 29-36, (1986).
- 132.- Wang, J.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 508-11, (1990).
- 133.- Scottery, J.P.; Anderson, C.W.; *Anal. Chem.*, **57**, 1989, (1987).
- 134.- Wang, J.; *Int. Lab.*, **15**(8), 68, 70-2, 74-6, (1985).
- 135.- Stara, V.; Kopanica, M.; *Anal. Chim. Acta*, **161**, 315-24, (1984).
- 136.- Lam, N.K.; Kopanica, M.; *Anal. Chim. Acta*, **161**, 315-24, (1984).
- 137.- Rodríguez Procopio, J.; Sevilla Escribano, M.T.; Hernández Hernández, L.; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **33**, 27-9, (1988).
- 138.- Li, Ch.; James, B.D.; Magee, R.J.; *Electroanalysis*, **2**, 63-7, (1990).
- 139.- Li, Ch.; James, B.D.; Magee, R.J.; *Electroanalysis*, **2**, 69-73, (1990).
- 140.- Baizer, M.M.; Lund, H.. **Organic Electrochemistry**. Marcel Dekker, Inc. (2ª Ed.), Nueva York, (1983).
- 141.- De la Cruz Yagüez, L.I.; Pingarrón Carrazón, J.M.; Polo Díez, L.M.; *Química Analítica*, **10**(3), 189-204, (1991).

-
- 142.- Ammar, F.; Saveant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.*, **47**, 215, (1973).
- 143.- Laviron, E.; *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 1-9, (1980).
- 144.- Laviron, E.; Roullier, L.; Degrand, C.; *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 11-23, (1980).
- 145.- Smyth, M.R.; Smyth W.F.; *Analyst*, **103**, 529-567, (1978).
- 146.- Morales, A.; Ritcher, P.; Toral, M.I.; *Analyst*, **112**, 965, (1987).
- 147.- Mishra, A.K.; Gode, K.D.; *Analyst*, **110**, 31, (1985).
- 148.- Janda, M.; Holy, P.; *Chem. Listy*, **71**, 897, (1977).
- 149.- ACS Commitee on Environmental Improvement: Principles of Environmental Analysis; *Anal. Chem.*, **55**, 2210, (1983).
- 150.- Hasebe, K.; Osteryoung, J.; *Anal. Chem.*, **47**, 2412, (1975).
- 151.- Liteanu, C.; Rica, I. **Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis**. John Wiley, Nueva York, (1980).
- 152.- Massart, D.L.; Vandegiuste, B.G.M.; Deming, S.N.; Michote, Y.; Kaufman, C.. **Data Handling in Science and Technology. Chemometrics: a Textbook. Volumen 2**. Elsevier Science Publisher, (1990).
- 153.- Florence, T.M.; *J. Electroanal. Chem.*, **27**, 273, (1970).
- 154.- Wang, J.; Luo, D-B.; *Talanta*, **31(9)**, 703, (1984).
- 155.- Kamau, G.N.; *Anal. Chim. Acta*, **207**, 1, (1988).
- 156.- Wang, J.; Hutchins-Kumar, L.D.; *Anal. Chem.*, **58**, 402, (1986).
- 157.- Matusiewicz, H.; Fish, J.; Malinski, T.; *Anal. Chem.*, **59**, 2264, (1987).
- 158.- Wojciechowski, M.; Balcerzak, J.; *Anal. Chem.*, **62**, 1325, (1990).
- 159.- Fish, J.R.; Ciszewski, A.; Malinski, T.; *Electroanalysis*, **2**, 293, (1990).
- 160.- Amez del Pozo, J.; Costa García, A.; Miranda Ordieres, A.J.; Tuñón Blanco, P.; *Electroanalysis*, **4**, 87, (1992).
- 161.- Atwood, D.; Florence, T.. **Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology**. Chapman & Hall, Londres, (1983).
- 162.- Lissant, K.J.. **Emulsions and Emulsion Technology**. Marcel Dekker, Nueva York, (1978).
- 163.- **Microemulsions**. I.D. Robb Ed., Plenum, Nueva York, (1982).

-
- 164.- Rosen, M.J.; **Surfactants and Interfacial Phenomena**. John Wiley & Sons, Inc. Nueva York, (1978).
- 165.- Hinze, W.L. **Use of Surfactant and Micellar Systems in Analytical Chemistry. Solution Chemistry of Surfactants. Volumen I**. K.L. Mittal Ed., Plenum Publishing Corporation, Nueva York, (1979).
- 166.- Reviejo García, A.J.; Ruiz Barrio, A.; Pingarrón Carrazón, J.M.; Polo Díez, L.M.; *Anal. Chim. Acta*, **246**, 293-300, (1991).
- 167.- Reviejo, A.J.; Samprón, A.; Pingarrón, J.M.; Polo, L.M.; *Electroanalysis*, **4**, 111-120, (1992).
- 168.- Reviejo García, A.J.; González Cortés, A.; Pingarrón Carrazón, J.M.; Polo Díez, L.M.; *Anal. Chim. Acta*, **264**, 141-47, (1992).
- 169.- Reviejo García, A.J.; Pingarrón Carrazón, J.M.; Polo Díez, L.M.; *Talanta*, **39**, 899-906, (1992).
- 170.- Gálvez, R.; Pedrero, M.; Manuel de Villena, F.J.; Pingarrón, J.M.; Polo, L.M.; *Anal. Chim. Acta*, **273**, 343-49, (1993).
- 171.- Reviejo, A.J.; Buyo, F.; Pingarrón, J.M.; Peral, J.L.; *Electroanalysis*, **5**, 303-9, (1993).
- 172.- Kubiak, W.; Wang, J.; *J. Electroanal. Chem.*, **258**, 41-8, (1989).
- 173.- Kubiak, W.; Wang, J.; *Talanta*, **36(8)**, 821-4, (1989).
- 174.- Morrison, G.M.P.; Florence, T.M.; Stauber, J.L.; *Electroanalysis*, **2**, 9-14, (1990).