

# IDENTIFICATION ET FRACTIONNEMENT DES PRINCIPAUX INSECTICIDES ORGANO-PHOSPHORÉS PAR CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

M. SALAMÉ

*Laboratoire de Toxicologie, Faculté de Médecine,  
Université de Liège (Belgique)*

(Reçu le 27. avril 1964)

Différents auteurs se sont préoccupés de séparer les insecticides organo-phosphorés par chromatographie. Les premiers utilisèrent la chromatographie sur colonne (LAWS ET WEBLEY<sup>1</sup>), d'autres, la chromatographie sur papier en une ou deux dimensions (MITCHELL<sup>2</sup>, MCKINLEY ET READ<sup>3</sup>, LE MOAN<sup>4</sup>). Plus récemment, BÄUMLER ET RIPPSTEIN<sup>5</sup> proposèrent la technique de chromatographie en couche mince pour la séparation de sept organo-phosphorés soufrés.

Dans cette publication, nous donnons les résultats d'une étude systématique des mobilités relatives d'une série d'insecticides organo-phosphorés traités en chromatographie en couche mince par différents éluants. Cette étude permet de définir un procédé d'identification efficace et rapide de chacun des insecticides retenus par l'utilisation de deux systèmes choisis.

## CONDITIONS ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### (1) *Insecticides*

Notre expérimentation a porté sur dix insecticides organo-phosphorés choisis parmi les plus utilisés, savoir: un phosphate (le D.D.V.P. ou O-2,2-dichlorovinyl O,O-diméthyl phosphate); quatre thiophosphates (le Parathion ou E 605 ou O,O-diéthyl O-*p*-nitrophényl thiophosphate, le Diazinon ou O,O-diéthyl O-(2-isopropyl-6-méthyl-4-pyrimidyl thiophosphate, le Demeton-Méthyl ou E 154 ou O,O-diméthyl 2-(éthylthio)-éthyl thiophosphate, le Mercapto-Phos ou S 1752 ou O,O-diméthyl O-4-(méthylmercapto)-3-méthylphényl thiophosphate), cinq dithiophosphates (le Malathion ou O,O-diméthyl S-dicarboéthoxyéthyl dithiophosphate, le Rogor (Dimethoate) ou O,O-diméthyl S-carbamylméthyl dithiophosphate, le E 1582 ou Azinphos Méthyl ou O,O-diméthyl S-(4-oxobenzotriazino-3-méthyl) dithiophosphate, le E 1513 ou Azinphos Éthyl ou O,O-diéthyl S-(4-oxobenzotriazino-3-méthyl) dithiophosphate, le F.A.C. ou diéthyl-S-isopropyl-mercapto-méthyl dithiophosphate).

### (2) *Technique utilisée*

La technique générale de préparation des plaques est celle employée par STAHL<sup>6</sup>. La polarité élevée des esters phosphoriques nécessite l'emploi d'un substrat lui-même assez polaire. Avec la cellulose, par exemple, tous les produits se retrouvent à front de solvant. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le silicagel.



Le pouvoir éluant étant soumis à plusieurs variables, la classification de JACQUES ET MATHIEU<sup>7</sup> a servi à l'établissement d'une série de systèmes d'éluion. L'éther de pétrole retenu comme solvant le moins polaire, fut enrichi avec différents solvants de polarité croissante tels le chloroforme, l'acétone, l'éthanol, l'acétate d'éthyle et le méthanol. Une autre série fut obtenue en enrichissant dans les mêmes proportions, du benzène avec les mêmes solvants (Tableau I). En remplaçant l'éther de pétrole par l'hexane, on a obtenu des résultats sensiblement parallèles.

### (3) Techniques de révélation

Les méthodes employées pour la révélation des organo-phosphorés en chromatographie sur papier, donnent également de bons résultats en couche mince, plusieurs procédés sont décrits par ZWEIG<sup>8</sup>. Les deux systèmes suivants nous paraissent les plus intéressants.

(i) La méthode de MACRAE ET MCKINLEY<sup>9</sup> décrite par WADE ET MORGAN<sup>10</sup>. Elle permet de révéler un grand nombre d'organo-phosphorés (phosphates et thiophosphates).

La plaque est soumise aux vapeurs de brome pendant une dizaine de minutes puis vaporisée par une solution à 0.1 % de  $\text{FeCl}_3$  dans l'éthanol à 80 %, on laisse sécher 15 min. Les ions ferriques non complexés sont mis en évidence par une solution à 1 % d'acide sulfosalicylique dans l'éthanol à 80 %. On obtient des taches blanches sur un fond mauve. La sensibilité est de l'ordre de 5  $\mu\text{g}$ .

(ii) Le chlorure de palladium à 0.5 % en solution chlorhydrique permet de révéler jusqu'à 2  $\mu\text{g}$  d'un ester organo-phosphoré soufré, on observe des taches jaune foncé sur fond blanc. Il ne révèle le Parathion qu'à la concentration de 10  $\mu\text{g}$ . Cependant, on peut arriver à révéler 2  $\mu\text{g}$  de ce produit en traitant ensuite la plaque, par du KOH alcoolique à 15 %.

### RÉSULTATS

De l'ensemble des systèmes d'éluants étudiés, 16 systèmes ont été retenus. Les mobilités relatives de dix esters phosphoriques choisis sont rassemblées dans le Tableau I. Aucun système ne permet de séparer valablement et en une seule opération, les dix produits étudiés.

La comparaison des différents  $R_F$  obtenus dans les différents systèmes montre toutefois, qu'il est possible au moyen de deux chromatographies successives, d'identifier de façon spécifique, un quelconque des produits étudiés. Un premier système, constitué par le mélange éther de pétrole-acétone (75:25) ( $\text{Ea}_2$ ) permet de classer les esters en deux catégories: ceux à  $R_F$  supérieur à 0.55 et ceux inférieurs à 0.42 par ordre de  $R_F$  décroissant. Un second système choisi dans le Tableau II, en fonction des résultats obtenus lors de la première chromatographie, permet d'identifier à coup sûr, le ou les produits en cause.

On peut constater que le nombre d'atomes de soufre ou sa position dans la molécule n'ont aucune influence sur la mobilité de l'ester phosphorique. C'est la polarité de la molécule seule qui conditionne le  $R_F$  de chaque système solvant utilisé.

### RÉSUMÉ

La mobilité d'une dizaine d'esters organo-phosphorés choisis parmi les plus utilisés a été étudiée en chromatographie en couche mince par différents éluants. Deux chro-

TABLEAU II  
SYSTÈMES ÉLUANTS POUR L'IDENTIFICATION DES INSECTICIDES ORGANO-PHOSPHORÉS

Insecticide	Système																
	Ea <sub>1</sub>	Ea <sub>2</sub>	Ea <sub>3</sub>	Ec <sub>1</sub>	Ec <sub>2</sub>	Ec <sub>3</sub>	Eae <sub>1</sub>	Eae <sub>2</sub>	Ed <sub>1</sub>	Ed <sub>2</sub>	Em <sub>1</sub>	Em <sub>2</sub>	Em <sub>3</sub>	Ba <sub>3</sub>	Ba <sub>4</sub>	Ba <sub>5</sub>	
Diazinon		R			X	T		X	X		X	R	X		X		
E 605 Parathion		R		X	X			X			X	R			X		
S 1752 Mercapto-Phos		R		X				X			X	R	X		X		
Malathion	T	R						X		X	X	R	X		X		
E 1513 Azinphos Ethyl		R					X	X		X		R					X
E 1582 Azinphos Methyl		R				X	X	X				R					X
F.A.C.		R				X		T				R					X
E 154 Demethon Methyl		R					X	X				R					
D.D.V.P.		R			T							R					
Rogor		R	T					X				R					

\* T: Système permettant d'isoler le produit de tous les autres.

X: Système permettant d'isoler le produit d'un ou de plusieurs autres présentant des  $R_F$  voisins.

R: Système de référence.

matographies successives permettent de manière simple et rapide de détecter et d'identifier avec sensibilité et précision, l'un des pesticides étudiés.

#### SUMMARY

The mobilities of ten of the most common organo-phosphoric esters in thin-layer chromatography have been studied using different solvent systems. Two successive chromatograms allow a rapid and specific identification of each of the studied pesticides.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> E. Q. LAWS ET D. J. WEBLEY, *Analyst*, 86 (1961) 249.
- <sup>2</sup> L. C. MITCHELL, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 43 (1960) 810.
- <sup>3</sup> W. P. MCKINLEY ET S. I. READ, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 45 (1962) 467.
- <sup>4</sup> G. LE MOAN, *Ann. Fals. Expert. Chim.*, 55 (1962) 63.
- <sup>5</sup> J. BAÜMLER ET S. RIPPSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1162.
- <sup>6</sup> E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323.
- <sup>7</sup> J. JACQUES ET J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim. France*, (1946) 94.
- <sup>8</sup> G. ZWEIG (Editeur), *Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives*, Vol. 1, Academic Press, New-York, 1963.
- <sup>9</sup> H. F. MACRAE ET W. P. MCKINLEY, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 44 (1961) 207.
- <sup>10</sup> H. E. WADE ET D. M. MORGAN, *Nature*, 171 (1953) 529.

*J. Chromatog.*, 16 (1964) 476-480