

CHROM. 9763

IDENTIFICATION DE ONZE HERBICIDES DU GROUPE DES URÉES SUBSTITUÉES PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE ET EN PHASE GAZEUSE

I. APPLICATION AUX EAUX NATURELLES

R. DELEU

Comité pour l'Étude de l'Altération du Milieu de Production agricole (IRSIA), Faculté des Sciences agronomiques de l'État, 5800-Gembloux (Belgique)

et

J.-P. BARTHELEMY et A. COPIN

Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences agronomiques de l'État, 5800-Gembloux (Belgique)

(Reçu le 13 septembre 1976)

SUMMARY

Identification of eleven urea herbicides by thin-layer and gas-liquid chromatography. I. Application to natural waters

By the combined use of two-dimensional thin-layer chromatography and gas chromatography (with an electron capture detector), the authors succeeded in separating and identifying eleven urea herbicides at levels of up to 4 ppb. The method has been applied to natural surface waters.

INTRODUCTION

L'utilisation, toujours accrue des herbicides du groupe des urées substituées, aussi bien en culture céréalière qu'en arboriculture fruitière ou en horticulture, pose le problème de leur éventuelle présence dans les eaux de surface¹. En recourant à la chromatographie en couches minces, Katz², Smith et Fitzpatrick³, Abbott *et al.*⁴, ainsi que Ebing⁵, séparent et identifient quelques uns de ces herbicides. Geissbühler et Gross⁶ ont mis au point la séparation sur couche de cellulose des amines obtenues par hydrolyse de certaines de ces urées. La chromatographie en phase gazeuse est également appliquée à la détermination de ces biocides. Ainsi McKone et Hance⁷ et Jarczyk^{8,9} utilisent un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur spécifique à l'azote pour séparer ou doser des herbicides appartenant à cette famille. Néanmoins, le nombre des urées étudiées restant toujours faible, ces études sont fragmentaires. Nous avons, quant à nous, recherché une méthode qui permet la séparation et l'identification de onze dérivés de l'urée en utilisant conjointement les techniques chromatographiques en couches minces (CCM) et en phase gazeuse (CPG).

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

Herbicides étudiés

Les herbicides étudiés se différencient par la nature des substituants (X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2) fixés aux deux atomes d'azote (Tableau I).

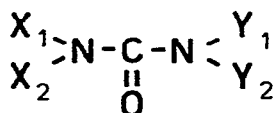


TABLEAU I

NATURE DES SUBSTITUANTS (X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2) FIXÉS AUX DEUX ATOMES D'AZOTE

	Nom communs	Substituants			
		X_1	X_2	Y_1	Y_2
1	Buturon	H	4-chlorophényl	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CH
2	Chlorbromuron	H	3-chloro-4-bromophényl	CH ₃	-O-CH ₃
3	Chlortoluron	H	3-chlorotoluyl	CH ₃	CH ₃
4	Diuron	H	3,4-dichlorophényl	CH ₃	CH ₃
5	Fénuron	H	phényl	CH ₃	CH ₃
6	Isoproturon	H	cuményl	CH ₃	CH ₃
7	Linuron	H	3,4-dichlorophényl	CH ₃	-O-CH ₃
8	Monuron	H	4-chlorophényl	CH ₃	CH ₃
9	Métabenzthiazuron	CH ₃	2-benzothiazolyl	CH ₃	H
10	Métoxuron	H	3-chloro-6-metoxyphényl	CH ₃	CH ₃
11	Neburon	H	3,4-dichlorophényl	CH ₃	C ₄ H ₉

Mise au point des méthodes de séparation et d'identification

Séparation par chromatographie ascendante sur couche mince. Des différents adsorbants utilisés (alumine, polyamide, cellulose et Kieselgel), les meilleures séparations ont été obtenues sur les plaques Polygram SILG UV₂₅₄ (Macherey, Nagel et Cie., Düren, Allemagne fédérale). Aucun système d'éluant n'a pu résoudre le mélange des onze urées en ses différents composants au cours d'un seul développement ascendant. Néanmoins, les séparations les plus poussées ont été observées avec les trois mélanges de solvants suivants (voir Tableau II): (A) éther diéthylique (P.A.)-toluène (P.A.) (1:3); (B) éther diéthylique (P.A.)-toluène (P.A.) (2:1); (C) solvant A + solvant B (*cf.* plus-bas); (D) chloroforme (redistillé 61°)-nitrométhane (1:3).

Pour toutes les séparations, nous avons utilisé des cuves Desaga recouvertes sur une de leur face par du papier MN827. Les plaques de chromatographie, sans aucune activation spéciale, sont soumises à un développement ascendant de 15 cm après une saturation de 15 min en présence du solvant. La visualisation des 5 µg de chacun des herbicides s'effectue sous lampe UV à 254 µm.

Lorsque le développement unidimensionnel avec le mélange d'éther sulfurique et de toluène dans la proportion 1:3 (solvant A) est complété par une élution dans la même direction avec le 2ème mélange (B), le R_F des différents composés est repris dans la colonne C du même Tableau II.

Afin d'améliorer la séparation de ces herbicides, nous avons effectué une chro-

TABLEAU II

 $R_F \times 100$ DES HERBICIDES URÉES

Herbicide	Solvant			
	A	B	C*	D
Buturon	29	51	63	70
Chlorbromuron	31	50	56	69
Chlortoluron	7	19	19	37
Diuron	6	14	15	44
Fénuron	6	16	16	28
Isoproturon	6	18	16	31
Linuron	29	49	56	67
Monuron	4	12	12	33
Métabenzthiazuron	14	26	30	42
Métoxuron	4	11	10	30
Néburon	24	49	52	67

* Développement unidimensionnel avec le solvant A complété dans la même direction avec le solvant B.

matographie bidimensionnelle. Dans le premier sens, la plaque est soumise à un double développement unidimensionnel avec, successivement, les mélanges d'éluants A et B. Dans le deuxième sens, nous avons utilisé le mélange chloroforme-nitrométhane. Les autres paramètres de la séparation sont ceux qui ont servi à la réalisation des chromatographies monodimensionnelles. Dans ces conditions, dix taches distinctes apparaissent (Fig. 1).

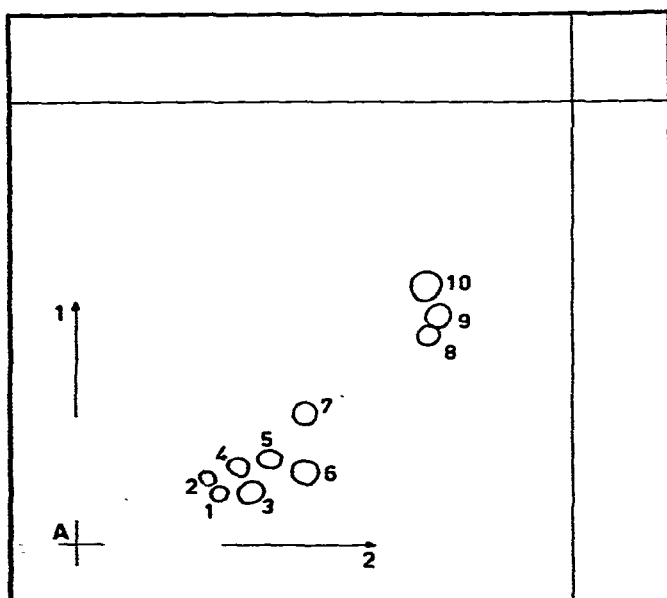


Fig. 1. Chromatographie sur couches minces bidimensionnelles des onze urées. 1 = Métoxuron; 2 = fénuron; 3 = monuron; 4 = isoproturon; 5 = chlortoluron; 6 = diuron; 7 = métabenzthiazuron; 8 = néburon; 9 = linuron + chlorbromuron; 10 = buturon. A = Point de départ; sens 1 = solvant C; sens 2 = solvant D.

En se rapportant aux valeurs de R_F reprises aux colonnes C et D du Tableau II, neuf d'entre elles ont pu être attribuées sans ambiguïtés à neuf herbicides différents. La dernière tache (tache No. 9) constitue un mélange de linuron et de chlorbromuron dont la séparation n'est pas réalisée dans les conditions de chromatographie choisies.

Révélation et identification. La révélation par examen sous lampe UV₂₅₄ peut être remplacée pour tous les herbicides, à l'exception du métabenzthiazuron, par l'utilisation de réactifs plus sélectifs. Le Tableau III reprend les résultats obtenus pour des quantités de 1 µg d'herbicide urée.

TABLEAU III

RÉVÉLATION PAR RÉACTIFS

Méthodes de révélation: (A) révélation sous lampes UV₂₅₄; (B) réactif au nitrate d'argent¹⁰; (C) réactif de Bratton-Marshall¹¹; (D) réactif à la diéthylaminobenzaldéhyde.

Herbicide	Méthode de révélation*			
	A	B	C	D
Buturon	+	+	+	+
Chlorbromuron	+	+	+	(+)
Chlortoluron	+	+	+	+
Diuron	+	+	+	(+)
Fénuron	+	—	+	+
Isoproturon	+	—	+	+
Linuron	+	+	+	(+)
Monuron	+	+	+	(+)
Métabenzthiazuron	+	—	—	—
Métoxuron	+	+	+	+
Néburon	+	+	+	—

* +, Révélation nette; (+), révélation peu visible; —, révélation inopérante.

La séparation du linuron du chlorbromuron et la confirmation de l'identité de la plupart des taches apparues en CCM ont pu être obtenues par la chromatographie en phase gazeuse. Le Tableau IV reprend le temps de rétention relatif au néburon (T_R) de chacune des urées étudiées ainsi que les conditions d'analyse qui ont conduit à ces résultats. L'absence de valeurs de T_R pour le métabenzthiazuron, le fénuron et l'isoproturon est liée à l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons.

Après la révélation sous lumière ultra-violette, les taches individualisées sur la chromatoplaque bidimensionnelle sont récupérées et extraites pendant 1 h par 2 ml d'acétone. Dans ces conditions, la solubilisation des herbicides varie de 70–95% de la quantité présente sur la plaque de chromatographie.

Application de la méthode à des eaux de surface

La méthode a d'abord été appliquée à une eau de la Rulles. Cet affluent de la Semois (Belgique) est considéré comme une des dernières rivières non polluées de la partie sud du pays. Un échantillon de 625 ml de cette eau est extrait par agitation manuelle avec trois fois 50 ml de CHCl₃. Les extraits chloroformiques passés sur un filtre hydrofuge MN616 WA 1/4 sont évaporés à sec à basse température (30–35°). Le résidu d'évaporation est solubilisé dans 250 µl de CHCl₃ et déposé quantitativement

TABLEAU IV

ANALYSE DES URÉES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE —TEMPS DE RÉTENTION RELATIF AU NÉBURON

Appareillage: Hewlett-Packard 5730; détecteur: capture d'électrons au ^{63}Ni ; température: injecteur 250°, colonne 140°, détecteur 250°; gaz vecteur: argon-méthane (95:5); débit: 43 ml min $^{-1}$; colonne: longueur 1.80 m, diamètre intérieur 2 mm, phase stationnaire OV-17 10%, OV-210 10% dans le rapport 1/4 sur Chromosorb W-HP, 100-120 mesh.

<i>Herbicide</i>	T_R
Buturon	0.48
Chlorobromuron	1.66
Chlorotoluron	0.62
Diuron	1.00
Fénuron	—
Isoproturon	—
Linuron	1.00
Métabenzthiazuron	—
Métoxuron	1.94
Monuron	0.44
Néburon	1.00

sur une couche mince. Un second extrait de la même eau enrichie par 5 μg de chacun des onze herbicides est soumis aux mêmes opérations de chromatographie. Sous lumière ultraviolette, aucune des substances coextraites n'interfère avec l'identification des onze urées à la concentration de 4 ppb. L'identité des composés sensibles au détecteur à capture d'électrons a été confirmée par la chromatographie gazeuse.

La répétition de cet essai sur des eaux de surface et de ruissellement, dont la charge de matières en solution atteint plusieurs fois celle de l'eau de cette rivière, a conduit aux mêmes résultats.

Au moyen de cette méthode, il a été possible d'identifier, à des doses ne dépassant pas la dizaine de ppb, du néburon, du chlortoluron et du metoxuron dans les eaux de ruissellement de champs traités par ces trois herbicides. De plus, les insecticides organochlorés, c'est-à-dire, l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore, l'heptachlore époxyde, le lindane, le *p,p*-DDE, l'*o,p*-DDT et le *p,p*-DDT, n'interfèrent absolument pas, lors de la CCM bidimensionnelle, avec les onze herbicides étudiés. En effet, tous ces hydrocarbures se regroupent en une seule tache, dont les R_F , respectivement dans le solvant C et le solvant D, sont de 0.83 et 0.73.

REMERCIEMENTS

Les auteurs ont grandement apprécié l'aide technique qu'ils ont reçue de Mademoiselle A. Mouteau et de Monsieur J. Delmarcelle lors des chromatographies en couche mince et des extractions des échantillons d'eau. Ils remercient l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA), Bruxelles, qui a subventionné cette recherche.

RÉSUMÉ

Par l'utilisation conjuguée de la chromatographie en couche mince bidimen-

sionnelle et de la chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à capture d'électrons, les auteurs parviennent à séparer et à identifier onze urées à des doses pouvant atteindre 4 ppb. Cette méthode a été appliquée à des eaux naturelles de surface.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Copin et R. Deleu, *Semaine d'Étude Agriculture et Hygiène des Plantes, Gembloux, 8-12 sept., 1975*, p. 268.
- 2 S. Katz, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 49 (1966) 453.
- 3 A. E. Smith et A. Fitzpatrick, *J. Chromatogr.*, 57 (1971) 303.
- 4 D. C. Abbott, K. W. Blake, K. R. Tarrant et J. Thomson, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 136.
- 5 W. Ebing, *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 533.
- 6 H. Geissbühler et D. Gross, *J. Chromatogr.*, 27 (1967) 296.
- 7 C. E. McKone et R. J. Hance, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 234.
- 8 H. J. Jarczyk, *Pflanz. Nachr. Bayer*, 25 (1972) 21.
- 9 H. J. Jarczyk, *Pflanz. Nachr. Bayer*, 28 (1975) 334.
- 10 M. F. Kovacs, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 46 (1963) 884.
- 11 J. H. Onley et G. Yip, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 52 (1969) 545.