

CHROM. 11,523

## EXTRACTION ET DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES HERBICIDES NITROFÈNE ET NEBURON APPLICATION À DES EAUX NATURELLES

R. DELEU

*Comité de Recherche sur l'Utilisation de pesticides en Agriculture (C.R.U.P.A.-Section "Problèmes d'Environnement" - I.R.S.I.A.), Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences Agronomiques de l'Etat, 5800 Gembloux (Belgique)*

et

A. COPIN

*Chaire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences Agronomiques de l'Etat, 5800 Gembloux (Belgique)*

(Reçu le 8 septembre 1978; manuscrit modifié reçu le 12 octobre 1978)

---

### SUMMARY

*Extraction and gas-liquid chromatographic determination of the herbicides Nitrofen and Neburon. Application to natural waters*

The authors describe a method for quantitative extraction and analysis of Nitrofen and Neburon herbicide residues (from ppb to several tens of ppb) from different natural waters. They give an account of the results obtained during a study on the spreading of those herbicides by means of streaming waters in natural conditions.

---

### INTRODUCTION

Le mélange commercial Nitrofène (2,4-dichlorophényl-4'-nitrophényl éther)-Neburon (1-*n*-butyl-3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthylurée) est encore utilisé fréquemment pour le désherbage des cultures de céréales en Hesbaye humide (région naturelle de Belgique)<sup>1</sup>.

L'étude de la dispersion de ces herbicides par les eaux de surface demande une méthode d'analyse précise, exacte et facilement applicable en routine.

El-dib et Osama<sup>2</sup> extraient les dérivés de l'urée à partir d'eau par le chloroforme. Ils dosent ensuite par spectrophotométrie dans le visible l'aniline obtenue après transformation de la molécule initiale. Les possibilités de dosage par chromatographie en phase gazeuse de ces herbicides sont connues depuis les travaux de McKone et Gance<sup>3</sup>, Mc Kone<sup>4</sup> et Tannaka et Wien<sup>5</sup>. Plus récemment, Green *et al.*<sup>6</sup> ont recherché le Diuron (3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée) et certains de ses métabolites dans les eaux et les sols. Le Buturon (3-(4-chlorophényl)-1-méthyl-1-(1-méthyl-2-propynyl) urée) a été analysé par Haque *et al.*<sup>7</sup>. Pour le Nitrofène des techniques analytiques ont été mise au point à partir de végétaux (Kvalvag<sup>8</sup>, Adler et Wargo<sup>9</sup>). Aucune des méthodes proposées ne fait mention d'un dosage simultané des

deux herbicides recherchés dans les eaux naturelles. Notre méthode a pour but d'extraire le Nitrofène et le Neburon à partir d'eaux et de les doser en un seul passage par chromatographie en phase gazeuse.

#### MATÉRIEL ET MÉTHODE

##### *Étude chromatographique du Nitrofène et du Neburon*

Les dosages du Nitrofène et du Neburon sont effectués par chromatographie en phase gazeuse. L'appareillage utilisé est un chromatographe Hewlett-Packard 5730 A, équipé d'un détecteur à capture d'électrons au  $^{63}\text{Ni}$ . Les températures du bloc d'injection et du détecteur sont respectivement maintenues à 250 et 300 °C.

Le Tableau I reprend les temps de rétention ( $t_R$ ) de ces deux herbicides pour différentes colonnes ainsi que les conditions d'analyses qui ont conduit à ces résultats.

TABLEAU I

TEMPS DE RÉTENTION ( $t_R$ ) DU NITROFÈNE ET DU NEBURON EN FONCTION DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES ANALYTIQUES

Colonnes		Longueur (m)	Tempé- rature (°C)	Débit de gaz (ml/min)	$t_R$ Nitrofène	$t_R$ Neburon
No.	Type					
1	2.5% SE-30 + 5% QF-1 sur Caromisorb W HP, 100-120 mesh	1.80	220 140	37 42	5 min 48 sec	1 min 48 sec
2	5% DC-550 sur Chromosorb W HP, 100-120 mesh	1.20	215 150	13.6 13.6	17 min 15 sec	3 min 42 sec
3	10% OV-1 sur Chromosorb G AW DMCS, 80-100 mesh	0.90	210 190	48 50	12 min 49 sec	1 min 12 sec
4	10% OV-17 + 10% OV-210 (rapport 1-4) sur Chromosorb W HP, 100-120 mesh	1.80	210 125	43 35	19 min 46 sec	4 min 24 sec
5	10% DC-200 + 15% QF-1 sur Chromosorb W AW DMCS, 80-100 mesh	1.50	210 200	35 35	30 min 12 sec	1 min 48 sec

Pour les dosages de Nitrofène la colonne No. 1 a été retenue. Pour les conditions opératoires choisies, la limite inférieure de détection en produit pur est de 2.5 pg injecté à  $\pm 0.25$  pg et la linéarité du détecteur est de 1 à 2000. Les analyses de Neburon s'effectuent sur la colonne 2. Pour cet herbicide, la limite de détection en produit pur atteint 100 pg à  $\pm 5$  pg et la linéarité s'étend de 1 à 2000.

L'application d'une programmation de température aux colonnes 1, 2 et 4 permet le dosage des deux herbicides en une seule injection. Cette opération contribue à diminuer d'une façon appréciable le temps de l'analyse.

##### *Choix d'une méthode d'extraction du Nitrofène et du Neburon à partir d'eau*

Dans un essai préliminaire, une comparaison a porté sur divers modes d'extraction de ces deux herbicides présents dans l'eau.

Les méthodes suivantes ont été respectivement mises à l'étude: (1) Extraction continue au moyen d'un solvant plus dense que l'eau. (2) Extraction continue au moyen d'un solvant moins dense que l'eau. (3) Extraction manuelle par ampoule à décanter au moyen d'un solvant plus dense que l'eau. (4) Extraction manuelle par ampoule à décanter au moyen d'un solvant moins dense que l'eau. (5) Extraction par passage de l'échantillon d'eau sur une résine d'adsorption du type amberlite XAD.

Pour de faibles volumes d'eau (d'environ un litre), l'extraction manuelle 3 paraît la plus rapide, la plus reproductible et la plus rationnelle<sup>10</sup>. Cette méthode a été retenue pour la suite de l'expérimentation.

Cette extraction, réalisée en ampoule à décanter, comprend une agitation d'une minute d'un échantillon de 750 ml d'eau à analyser avec 50 ml de chloroforme. Après décantation, le chloroforme est soutiré et filtré à travers un filtre hydrofuge MN 616 WA 1/4. Cette opération est répétée deux fois. Les trois extraits chloroformiques sont réunis et évaporés à pression réduite.

Le résidu d'évaporation est solubilisé dans un volume connu de benzène dont 5  $\mu$ l sont injectés en chromatographie en phase gazeuse.

#### *Rendements d'extraction des deux herbicides à partir des eaux*

L'étude des rendements d'extraction a été entreprise sur des concentrations de 4 à 0.4  $\mu$ g/l de Nitrofène et de 40 à 4  $\mu$ g/l de Neburon. Ces valeurs correspondent à des concentrations moyennes qui ont été mises en évidence dans des eaux de ruissellement des périodes hivernales ou printanières.

Afin d'obtenir les concentrations précitées, une solution méthanolique des deux herbicides a été ajoutée à trois types d'eau:

*Eau de distribution.* Le pH de cette eau est proche de la neutralité (7.1) et sa dureté est comprise entre 30 et 35 °F.

*Eau de rivière.* L'eau soumise à l'analyse provient de la rivière Mehaigne (affluent de la Meuse, Belgique). Elle sillonne une région à vocation essentiellement agricole.

Le pH de cette eau se situe généralement entre 6.5 et 7.5; la dureté totale varie de 27 à 46 °F suivant le moment et l'emplacement du prélèvement. La quantité de substances en solution est comprise habituellement entre 80 et 160 mg/l pour les matières organiques et entre 300 et 450 mg/l pour les matières minérales.

*Eau de ruissellement.* L'eau de ruissellement considérée est récoltée en aval de parcelles expérimentales de 5  $\times$  22.1 m (standard américains) emblavées de froment ou gardées en jachère nue.

Elles sont localisées à Sauvenière sur sol limoneux épais (Hesbaye gembloutoise, Belgique). Leur pente moyenne est de 6.5%.

La description complète du système de récolte et de stockage des produits de ruissellement a été décrite par Bollinne<sup>11</sup>.

Ces eaux fortement chargées en sédiment (de quelques g à 1 kg par litre d'eau) subissent une centrifugation à 800 g pendant au moins un quart d'heure. Dans ces conditions, l'eau analysée est débarassée de toutes les particules supérieures à 0.5  $\mu$ m.

Les valeurs moyennes de sept extractions ( $\bar{X}$ ) et les limites de confiance supérieures et inférieures de ces moyennes. ( $\pm t_{97.5} \sigma/\sqrt{n}$  = intervalle de confiance, I.C.) sont reprises dans le Tableau II pour chacune des eaux étudiées.

TABLEAU II

## RENDEMENT D'EXTRACTION EN POURCENTAGE DU NITROFÈNE ET DU NEBURON

$\bar{X}$  = moyenne; I.C. =  $\pm t_{97,5\delta}/\sqrt{n}$  limites de confiance supérieure (+) et inférieure (-) de la moyenne.

	4 $\mu\text{g/l}$		0.4 $\mu\text{g/l}$	
	$\bar{X}$	I.C.	$\bar{X}$	I.C.
<i>Nitrofène</i>				
Eau de distribution	98.2	1.74	100.7	1.96
Eau de rivière	97.7	1.03	100.1	1.62
Eau de ruissellement	99.5	1.81	100.1	3.47
	40 $\mu\text{g/l}$		4 $\mu\text{g/l}$	
	$\bar{X}$	I.C.	$\bar{X}$	I.C.
<i>Neburon</i>				
Eau de distribution	97.7	0.81	98.2	2.52
Eau de rivière	99.2	1.64	97.8	3.70
Eau de ruissellement	99.6	2.60	100.3	1.91

*Commentaires*

Pour chacun des cas envisagés, l'extraction reste quantitative. Cependant, dans le cas des eaux naturelles où la charge minérale et organique est parfois importante, la dispersion des résultats tend à grandir.

## RÉSULTATS DES DOSAGES DE NITROFÈNE ET DE NEBURON DANS LES EAUX DE RUISSÈLEMENT

Lors d'une première année d'étude, trois parcelles toujours situées à Sauvenière et emblavées de froment ont été traitées par le mélange Nitrofène-Neburon à la dose de 5 kg de matière commerciale par hectare (16.5% de Nitrofène et 33% de Neburon). A la suite de la pulvérisation, qui a eu lieu le 21 février 1975, on a suivi les concentrations exprimées en ppb ( $\text{mg/m}^3$  d'eau) de Nitrofène et de Neburon (Tableau III) dans l'eau qui a ruisselé de chacune des parcelles.

En novembre 1975, une nouvelle parcelle du même champ reçoit la même application du mélange des deux herbicides. Un premier prélèvement est effectué en

TABLEAU III

## DOSAGE DU NITROFÈNE ET DU NEBURON DANS LES EAUX DE RUISSÈLEMENT

Résultats exprimés en ppb ( $\text{mg/m}^3$ ), saison 1975.

Parcelles	Dates de prélèvements, 1975							
	Nitrofène				Neburon			
	9/4	21/5	23/6	21/8	9/4	21/5	23/6	21/8
1	7.37	0.56	0.50	0.27	136.8	45.4	34.5	16.5
2	3.68	0.36	0.35	0.18	64.0	42.8	30.5	27.5
3	6.78	0.53	0.43	0.22	67.6	44.1	28.4	10.7

décembre. La sécheresse, qui a ensuite caractérisé cette saison culturale, n'a plus permis d'échantillonner qu'une seule eau de ruissellement.

En décembre 1975, l'expérimentation a été répétée sur une autre parcelle. Les résultats relatifs aux concentrations des deux herbicides dans les eaux de ruissellement pour les deux saisons sont repris dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

## DOSAGE DU NITROFÈNE ET DU NEBURON DANS LES EAUX DE RUISSELLEMENT

Résultats exprimés en ppb (mg/m<sup>3</sup>), saisons 1976 et 1977.

Dates de prélèvements	Nitrofène		Neburon	
	Parcelle 4	Parcelle 5	Parcelle 4	Parcelle 5
5/12/75	14.3		284.7	
29/02/76	2.2		6.6	
14/12/76		58.1		1.194.3
21/03/77		7.0		54.9
19/04/77		0.8		29.2
16/06/77		<0.2		28.1
23/08/77		≪0.2		2.6

## CONCLUSIONS

En tenant compte des volumes d'eau de ruissellement, il a été possible de calculer que les exportations de Nitrofène par les eaux sont restées à des valeurs proches de 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> des quantités initialement déposées.

Pour le Neburon, ces exportations ont oscillé autour de 1.5%. Ces valeurs se sont vérifiées pour les trois saisons culturales qui pourtant présentaient une grande variabilité climatique<sup>12</sup>.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs ont grandement apprécié l'aide technique de Messieurs J. Delmarcelle et A. Renaud.

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

Les auteurs décrivent la mise au point d'une technique d'extraction quantitative et d'analyse des herbicides Nitrofène et Neburon à l'état de résidus (de l'ordre du ppb à quelques dizaines de ppb) à partir d'eaux de diverses provenances. Ils présentent les résultats obtenus au cours d'une étude de la dispersion de ces herbicides par les eaux de ruissellement en conditions naturelles.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Detroux, *Les Herbicides et leur Emploi*, Duculot, Gembloux, 3ème éd., 1975, p. 361.
- 2 M. A. El-Dib et A. A. Osama, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 1276.
- 3 C. E. McKone et R. J. Hance, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 234.
- 4 C. E. McKone, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 60.
- 5 F. S. Tanaka et R. G. Wien, *J. Chromatogr.*, 87 (1973) 85.
- 6 R. E. Green, K. P. Goswami M. Mukhtar et H. Y. Toung, *J. Environ. Qual.*, 6 (1977) 145.
- 7 A. Haque, I. Weisgerber, D. Kotzias et W. Klein, *Pest. Biochem. Physiol.*, 7 (1977) 321.
- 8 J. Kvalvag, *Analyst (London)*, 99 (1974) 666.
- 9 I. L. Adler et J. P. Wargo Jr, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1975) 551.
- 10 T. Godet, *Travail de fin d'études*, Fac. Sc. Agro. Etat., Gembloux, 1975, p. 106.
- 11 A. Bollinne, *Pédologie*, 17 (1977) 2.
- 12 A. Copin et R. Deleu, *Pédologie*, 28 (1978) 205.