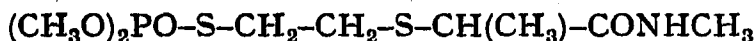


CHROM. 6136

Dosage du vamidothion technique ou formulé par chromatographie en phase gazeuse

Le vamidothion, matière active des insecticides Kilval® et Trucidor® est un insecticide doué de propriétés systémiques, découvert en France en 1959. Son nom chimique est le N-méthyl O,O-diméthylthiophosphoryl-5 thia-3 méthyl-2 valéramide, et il répond à la formule suivante:



L'étude des propriétés physiques et chimiques de cet ester thiophosphorique a fait l'objet de nombreuses publications. Une seule d'entre elles traite d'une méthode analytique, applicable à la fois au dosage des traces et au dosage dans les formulations. Son principe repose sur les propriétés méthylophobes des esters thiophosphoriques O,O-diméthylés, dont le vamidothion¹. D'autres travaux ont traité à la détection et au dosage de résidus suivant une méthode biologique² ou utilisent la chromatographie, soit sur papier, soit sur couche mince³⁻¹¹, et la polarographie^{12,13}. Mais ces méthodes, en raison de leur manque de précision, ne semblent pas applicables au dosage du vamidothion dans les formulations.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) du vamidothion et d'autres pesticides, a été étudiée sur des appareils équipés de détecteurs thermoioniques, spécifiques du phosphore^{9,14,15}.

Nous avons repris cette étude sur un appareil courant de laboratoire équipé d'un détecteur à catharomètres. Son application au dosage du vamidothion dans le produit technique et les spécialités commerciales, est décrite ci-après.

Chromatographie en phase gazeuse

De nombreux essais préliminaires ont permis de mettre au point les conditions de CPG indiquées au paragraphe suivant. Il y a lieu de noter qu'une gomme silicone a été préférée à l'Apiezon enrobé de résine époxy préalablement expérimenté^{14,15} car elle nous a permis de travailler à une température un peu moins élevée.

D'autre part, nous avons vérifié par chromatographie sur couche mince que le produit, élué en CPG et recueilli dans un appareil de piégeage classique, était bien du vamidothion.

Mode opératoire retenu

Conditions expérimentales. Elles sont rassemblées dans le Tableau I.

À titre indicatif, la colonne utilisée a un nombre de plateaux théoriques voisin de 650, calculé sur le pic du vamidothion suivant la formule:

$$n = 16 \left(\frac{d_R}{\omega} \right)^2$$

où n = le nombre de plateaux théoriques

d_R = la distance de rétention du soluté

ω = la largeur du pic du soluté à la base

* ® Marque déposée Rhône-Poulenc.

TABLEAU I

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE LA CPG DU VAMIDOTHION

| | |
|--|--|
| Appareil | Beckman GC 4, équipé d'une chambre d'injection en verre et d'une détection par catharomètres. |
| Enregistreur | Beckman 10-in. recorder linear |
| Colonne | Verre, avec raccords Swagelock en Téflon, longueur, 0.5 m; diamètre extérieur, $\frac{1}{4}$ de pouce; diamètre intérieur, 2 mm. |
| Phase stationnaire | Silicone QF 1 ^a déposée à raison de 10% sur de l'Emba-cel ^b lavé aux acides et aux bases, tamisé entre les tamis ARNOR modules 22 et 25, et traité au diméthylchloro-silane ^c . |
| Température | Four, 185°; injection et détection, 235°. |
| Gaz vecteur | Hélium, débit, 1.2 l/h. |
| Courant dans les cellules du détecteur | 250 mA. |
| Atténuation | 1/1. |
| Injection | 1 μ l d'une solution acétonique contenant 0.8% p/v environ de vamidothion. |

^a Fournisseur: Wilkens Instruments and Research, Inc.

^b Fournisseur: Prolabo, Paris.

^c Selon le mode opératoire simple préconisé dans "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse" publié sous la direction de J. TRANCHANT, Masson, Paris, 1964, p. 55.

et la sensibilité de l'appareil, calculée suivant la formule de Dimbat, est voisine de 800 mV·ml·mg⁻¹.

Mode de dosage. Nous avons choisi, comme mode de dosage, la méthode par étalonnage interne et trouvé que, lorsque le vamidothion est élué en 3 min, le trichloro-2,4,5 phénoxyacétate de butylglycol a un temps de rétention de 1.5 min

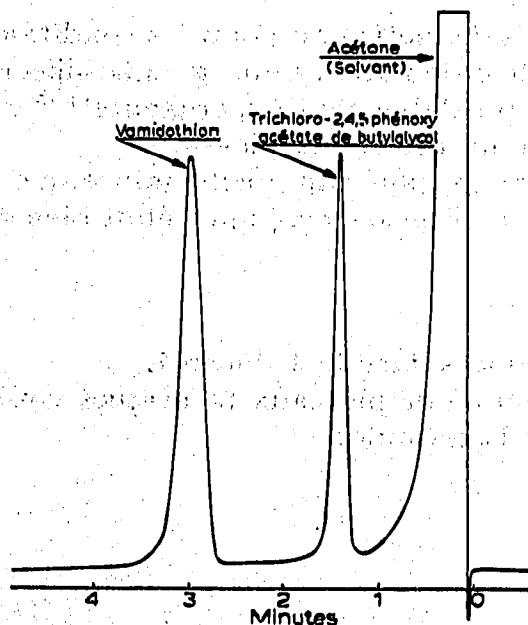


Fig. 1. Chromatographie en phase gazeuse du vamidothion. Pour les conditions expérimentales voir Tableau I. Solvant: acétone. Étalon interne: trichloro-2,4,5 phénoxyacétate de butylglycol.

TABLEAU II

DOSAGE PAR CPG DE CINQ ÉCHANTILLONS (A-E) DE FORMULATION À BASE DE VAMIDOTHION
Chaque échantillon, contenant 380-400 g/l de produit actif, a été dosé cinq fois (en double) dans une période de 10 jours.

| Série de dosage | Vamidothion (g/l) | | | | |
|--|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Échantillon A | Échantillon B | Échantillon C | Échantillon D | Échantillon E |
| 1 | 391 | 401 | 381 | 392 | 395 |
| | 394 | 399 | 390 | 401 | 406 |
| 2 | 389 | 393 | 385 | 391 | 394 |
| | 382 | 394 | 388 | 390 | 396 |
| 3 | 394 | 391 | 380 | 395 | 397 |
| | 391 | 394 | 386 | 391 | 394 |
| 4 | 386 | 390 | 388 | 391 | 396 |
| | 384 | 391 | 387 | 399 | 400 |
| 5 | 389 | 397 | 389 | 391 | 397 |
| | 386 | 390 | 384 | 390 | 393 |
| Moyenne | 389 | 394 | 386 | 393 | 397 |
| Écart-type | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 |
| Écart le plus grand par rapport à la moyenne (%) | 1.3 | 1.8 | 1.3 | 2.0 | 2.3 |

environ. Introduit dans la solution de dosage à une concentration de 0.35% p/v, il peut parfaitement convenir comme étalon interne (voir Fig. 1).

Remarque: Le dosage par étalonnage interne nécessite l'utilisation d'un produit étalon de titre connu. Celui-ci a été obtenu en recristallisant plusieurs fois un produit technique dans le chlorure de méthylène ou la méthylisobutylcétone. Sa pureté a été vérifiée par normalisation interne en température programmée.

Résultats obtenus sur les formulations

Cinq échantillons (A, B, C, D, E) de formulations liquides contenant 380-400 g/l de vamidothion ont été dosés cinq fois (en double) dans une période de dix jours. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II. Ce tableau montre que la répétabilité du dosage est tout à fait satisfaisante pour une méthode chromatographique.

Application aux associations d'esters thiophosphoriques

Mélange général. Dans les conditions de chromatographie retenues précédemment, nous avons injecté un mélange de divers esters thiophosphoriques (voir Fig. 2). À noter que cet essai avait pour but de situer le comportement chromatographique du vamidothion comparativement à d'autres insecticides organophosphorés mais nullement de montrer que la phase choisie se prêtait à la séparation des différents constituants.

Dans le Tableau III, nous avons indiqué le temps de rétention des divers composés examinés, ainsi que leur "réponse" R calculée d'après l'expression:

$$R = \frac{\text{hauteur du pic (mm)} \times \text{largeur du pic à mi-hauteur (mm)}}{\text{masse injectée dans l'appareil } (\mu\text{g})}$$

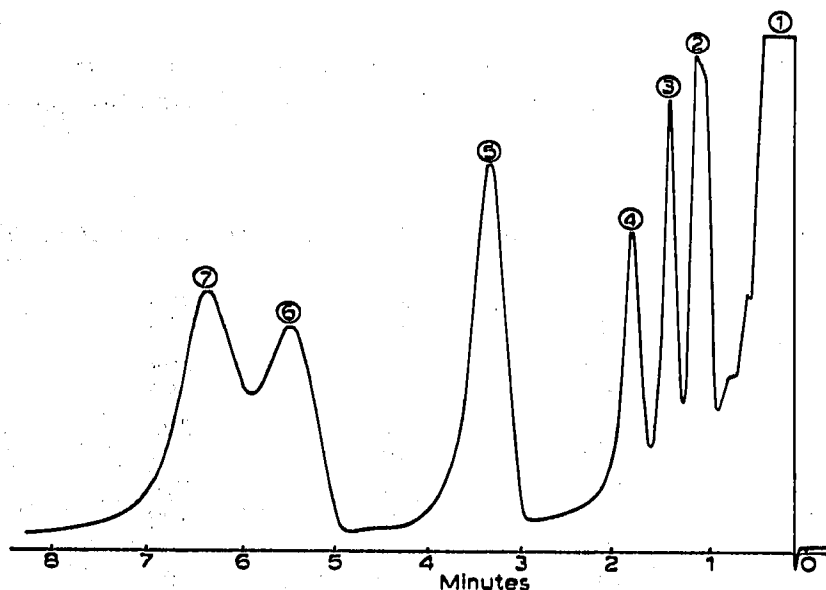


Fig. 2. Chromatographie en phase gazeuse d'un mélange de sept insecticides organophosphorés. Constituant et masse injectée: (1) Acétone (solvant); (2) parathion-méthyl, 2.8 μg et malathion, 2.9 μg ; (3) parathion, 3.8 μg ; (4) diéthion, 4.1 μg ; (5) vamidothion, 13.8 μg ; (6) endotion, 17.9 μg ; (7) phosalone, 12.4 μg . Conditions expérimentales: voir Tableau I. Solvant: acétone (pic 1).

À la lecture de ce tableau, on constate que le comportement en CPG du vamidothion est tout à fait normal mais que la "réponse" est plus faible que pour certains autres insecticides organophosphorés, tels que la phosalone ou le parathion.

Mélanges particuliers. À titre expérimental, nous avons eu l'occasion d'examiner quelques formulations où le vamidothion était associé à chacun des insecticides suivants: parathion, phosalone, endotion, et diméthoate.

En modifiant légèrement la température, selon le cas à examiner, nous sommes parvenus à des séparations satisfaisantes et à des résultats de dosage convenables, en utilisant le succinate de benzyle comme étalon interne.

TABLEAU III

TEMPS DE RÉTENTION ET "RÉPONSE" R DE 7 INSECTICIDES ORGANOPHOSPHORÉS DANS LES CONDITIONS DE CPG DU VAMIDOTHION.

| Constituant | Temps de rétention (min) | R |
|-------------------------------------|--------------------------|-----|
| Parathion-méthyl } pics non séparés | 1.1 | — |
| Malathion } | 1.1 | — |
| Parathion | 1.4 | 164 |
| Diéthion | 1.7 | 134 |
| Vamidothion | 3.3 | 119 |
| Endotion | 5.4 | 100 |
| Phosalone | 6.4 | 177 |

Conclusion

Le dosage du vamidothion peut être réalisé par CPG en opérant en isothermie vers 185°, avec une colonne en verre de 50 cm, garnie de Silicone QF 1 déposée sur un support silanisé. Tout appareil doit pouvoir convenir pourvu toutefois qu'il soit suffisamment sensible. Dans ces conditions, aucun phénomène de décomposition n'est observé. Par la technique de l'étalon interne, la précision du dosage est de l'ordre de 2%.

Cette méthode est applicable au produit technique et aux spécialités phytosanitaires contenant du vamidothion associé ou non à d'autres esters thiophosphoriques.

*Laboratoires de Recherches Analytiques
de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc,
22, Avenue Montaigne, Paris 8ème (France)*

F. DUBOSQ
M. DEDDE

- 1 M. LAURENT, J. METIVIER ET S. VERTALIER, *Brev. Fr.*, 1 475 863, de la Sté des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, le 7 avril, 1967.
- 2 J. DESMORAS, *Meded. Landbouwhoges. Opzoekingsstn. Staat Gent*, 28 (1963) 731.
- 3 D. C. ABBOT ET J. THOMSON, *World Rev. Pest. Contr.*, 7 (1968) 70.
- 4 J. ASKEW, J. H. RUZICKA ET B. B. WHEALS, *J. Chromatogr.*, 37 (1968) 369.
- 5 J. ASKEW, J. H. RUZICKA ET B. B. WHEALS, *Analyst (London)*, 94 (1969) 275.
- 6 J. A. R. BATES, *Analyst (London)*, 90 (1965) 453.
- 7 P. J. BUNYAN, *Analyst (London)*, 89 (1964) 615.
- 8 W. EBING, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 140.
- 9 R. FISCHER, *Arch. Toxikol.*, 23 (1968) 129.
- 10 J. A. GUTH, *Pflanzenschutzberichte*, 35 (1967) 129.
- 11 N. A. SMART ET A. R. C. HILL, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 626.
- 12 P. NANGNIOT, *Anal. Chim. Acta*, 31 (1964) 166.
- 13 P. NANGNIOT, *Meded. Ryksfac. Landbouwwet. Gent*, 31 (1966) 447.
- 14 J. H. RUZICKA, J. THOMSON ET B. B. WHEALS, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 92.
- 15 J. H. RUZICKA, J. THOMSON ET B. B. WHEALS, *J. Chromatogr.*, 31 (1967) 37.

Reçu le 5 janvier 1972; manuscrit modifié reçu le 20 avril 1972

J. Chromatogr., 71 (1972) 557-561