

La détermination des pesticides dans les eaux par chromatographie en phase gazeuse *

par **Françoise Erb,**

(Professeur à la Faculté de Pharmacie, Université de Lille II ;
Responsable du Service de chimie analytique, Institut Pasteur de Lille.)

Introduction



L'analyse des pesticides a considérablement évolué en quelques années. Ce qui passait, à juste titre, pour une performance difficile réservée à quelques laboratoires de recherche hautement spécialisés est maintenant devenu partie intégrante du contrôle de qualité des eaux pour les laboratoires agréés.

Cette évolution n'a pas été sans difficulté et, pour codifier ce type de détermination, avant d'envisager des analyses circulaires qui nous amènent à doser quelques dizaines de nano-

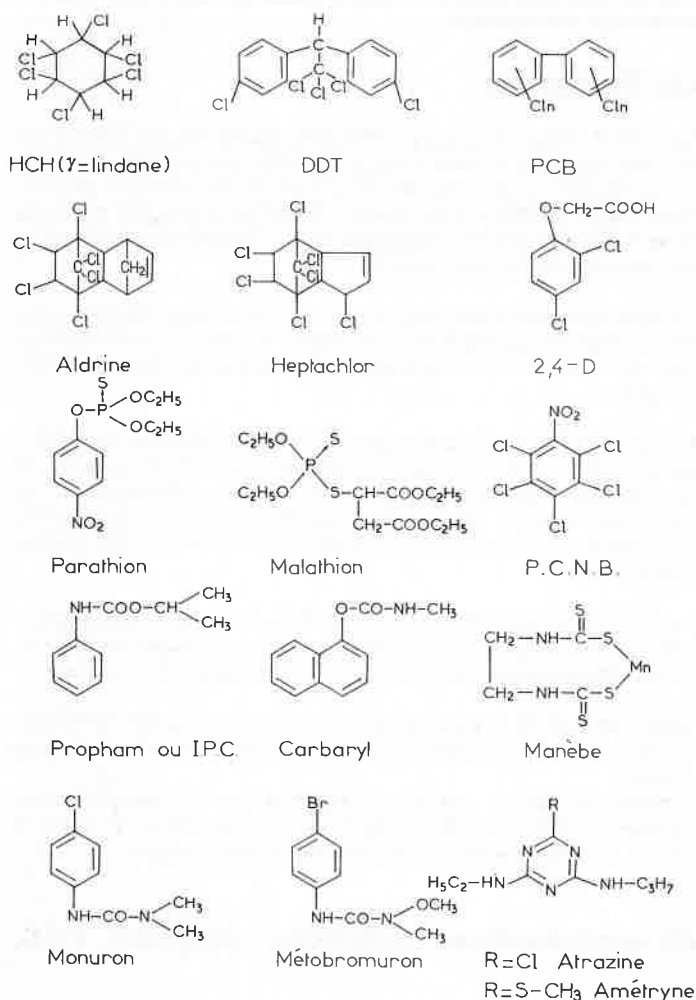
grammes de pesticides organo-chlorés dans un litre d'eau (concentration de l'ordre de 0,010 ppb), nous avons connu des moments difficiles.

Même aujourd'hui, l'analyse des pesticides et des polluants qu'on y rattache souvent parce qu'ils interfèrent dans leur détermination (polychlorobiphényles et phtalates) est une entreprise difficile qui comporte toujours des embûches qu'on ne pourra éviter qu'au prix de précautions draconiennes et d'une minutie de tous les instants.

Fort heureusement les progrès de la chromatographie en phase gazeuse, et notamment l'apparition de nombreux détecteurs spécifiques, nous facilitent la tâche et nous permettent d'aborder avec plus de sérénité le dosage des nouveaux types de pesticides que nous sommes maintenant amenés à rechercher dans les eaux (Tableau I). En effet, les pesticides organo-chlorés comme le DDT, l'aldrine, l'heptachlor... qui sont depuis longtemps condamnés par les toxicologues et les hygiénistes à cause de leur rémanence dans l'environnement et de leur bioaccumulation dans les chaînes alimentaires, ont été progressivement interdits dans la plupart de leurs emplois et on en trouve de moins en moins fréquemment dans les eaux. Par contre, les problèmes de pollution par les PCB subsistent. Par ailleurs, comme il est impossible de concilier la protection des récoltes, l'amélioration des rendements avec la suppression totale d'insecticides, d'herbicides, de fongicides... on utilise de plus en plus, en tant que

* Conférence présentée à l'Assemblée annuelle de la S.C.F., le 1^{er} juin 1978, à Clermont-Ferrand.

Tableau I. Principaux types de pesticides



substitués, des pesticides organo-chlorés des produits phytosanitaires généralement retenus en fonction de leur dégradation rapide dans les eaux et les sols.

Outre les organo-phosphorés (parathion, malathion...), le classique 2,4-D et ses homologues de la série phénoxyalcanoïque, on trouve des produits de structure très variée :

- dérivés aromatiques chlorés et nitrés (PCNB, DNOC...)
- dérivés azotés : carbamates, dithiocarbamates, urées, triazines...

On aboutit ainsi à des analyses multirésidus où il est nécessaire d'exploiter toutes les ressources de l'analyse instrumentale :

- chromatographie en phase gazeuse (G.L.C.) avec détecteurs spécifiques à capture d'électrons (E.C.D.), à conductivité électrolytique Hall (H.E.C.D.), à ionisation de flamme alcaline (A.F.I.D.) et à photométrie de flamme (F.P.D.)

- chromatographie liquide haute pression H.P.L.C. pour les produits peu volatils ou thermodégradables, moins sensible toutefois que la chromatographie en phase gazeuse, ce qui limite un peu ses emplois dans le domaine de l'eau.

- couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse G.L.C.-M.S.

Il ne faut pas toutefois minimiser l'intérêt de la spectrophotométrie dans certains cas particuliers, ni celui de la chromatographie en couche mince pour une séparation préalable, une identification rapide des pesticides avec réaction colorée sur plaque, ou même un dosage densitométrique récemment proposé.

Mais dans cet ensemble, c'est certainement la chromatographie en phase gazeuse qui est la plus utilisée en fonction de sa grande sensibilité.

Pour l'ensemble des pesticides, quelle que soit leur structure chimique, les modalités de traitement et d'analyse de l'échantillon en chromatographie en phase gazeuse sont pratiquement identiques : elles seront traitées globalement car elles impliquent les mêmes remarques, les mêmes recommandations. Par contre, en fonction de la nature des produits recherchés, il convient d'envisager l'utilisation de détecteurs spécifiques dont le principe sera rappelé dans la seconde partie de cet exposé, leur intérêt étant illustré par quelques exemples d'analyses de pesticides.

I. Généralités sur l'analyse chromatographique des pesticides

Avant d'aborder les principaux aspects de cette méthodologie, il apparaît nécessaire de rappeler les nombreux facteurs limitants dont l'analyste devra tenir compte :

- Les concentrations à doser sont généralement minimales, le plus souvent de l'ordre du microgramme/litre, en raison de la solubilité souvent très faible des pesticides dans l'eau, et de la dilution qui intervient fatalement dans les milieux aquatiques.

- Certes, on peut améliorer la sensibilité de la détermination en travaillant sur un grand volume d'eau (il est néanmoins préférable de se limiter au litre d'eau pour faciliter les possibilités de prélèvement), ou en concentrant les extraits, mais les techniques de concentration doivent être soigneusement choisies de façon à n'entraîner ni perte, ni altération des pesticides dans l'extrait.

- La sensibilité et le pouvoir de séparation de la chromatographie en phase gazeuse sont grands, mais parfois limités par l'apparition de pics parasites dus à des contaminations extérieures introduites au cours de la manipulation et susceptibles de masquer le produit recherché. Une grande minutie s'impose donc dans la préparation des extraits.

- Dans l'exposé de résultats d'une recherche de pesticides, il convient toujours de préciser la limite de détection de la technique qui est fonction des conditions de travail utilisées. L'absence de réponse en chromatographie en phase gazeuse ne permet pas de conclure de façon certaine à l'absence du produit recherché, mais seulement d'affirmer qu'il n'est pas présent dans l'échantillon analysé à une concentration supérieure à la limite de détection définie au départ.

Le zéro absolu n'existe pas en microanalyse, mais le recul des limites de sensibilité permet de descendre dans certains cas jusqu'au picogramme c'est-à-dire à 10^{-12} gramme, ce qui dépasse largement

la limite des résidus généralement pris en compte sur le plan toxicologique.

Après ces quelques réserves, nous aborderons les différents stades de la préparation et de l'analyse de l'échantillon.

I.1. Matériel de prélèvement et d'analyse

Les matériaux plastiques, à l'exclusion du Téflon totalement inerte, sont exclus car ils sont susceptibles de céder des plastifiants à l'eau et de fausser l'analyse chromatographique. De façon générale, les récipients de prélèvement et le matériel d'analyse seront en verre borosilicaté, d'une propreté rigoureuse obtenue par nettoyage aux acides, et au mélange sulfochromique. Certains préconisent même un séjour de deux heures à 400 °C pour éliminer toute contamination organique. Le matériel utilisé doit être réservé spécialement à cet usage et testé avant l'emploi par rinçage avec un solvant tel que l'éther de pétrole qui est ensuite passé en chromatographie dans les conditions de l'analyse.

I.2. Réactifs

Ils sont soumis à des exigences très rigoureuses de pureté.

On utilise des solvants nanogrades, ou sinon, des solvants « purs pour analyse » redistillés au laboratoire par fractionnement sur colonne à grand nombre de plateaux, à tester avant l'emploi, après concentration dans des conditions identiques à celles auxquelles sera soumis l'extrait provenant de l'échantillon à doser.

Il en va de même pour les adsorbants utilisés pour la purification :

Florisil, alumine, ainsi que pour le sulfate de sodium employé comme déshydratant. Tous doivent être conservés dans des conditions bien définies et contrôlés car ils peuvent être à l'origine d'interférences.

I.3. Extraction

L'extraction des pesticides s'effectue généralement par agitation en ampoule à décanter et utilise, en fonction de la nature des produits à analyser, des solvants plus ou moins polaires :

- éther de pétrole ou hexane pour les pesticides organo-chlorés
- éther diéthylique pour les organo-phosphorés
- chlorure de méthylène pour les pesticides azotés
- mélange éther de pétrole – éther (v/v) ou hexane à 15 % de chlorure de méthylène pour l'analyse multirésidus.

L'eau à extraire est amenée à un pH compris entre 6 et 8, sauf pour l'extraction de produits acides comme le 2,4-D où l'on opère à pH 2, l'acidification étant réalisée par l'acide phosphorique (après hydrolyse alcaline des esters du 2,4-D). Lors de l'extraction, il est conseillé de rincer avec le solvant d'extraction le flacon à prélèvement qui peut retenir des traces de pesticide par adsorption sur le verre.

La concentration des extraits séchés sur sulfate de sodium s'effectue avec précaution, en raison de la forte tension de vapeur de certains pesticides, au moyen de :

- l'appareil de Kuderna-Danish au bain de vapeur,
- l'évaporateur rotatif sous vide à la température de 20 °C jusqu'au volume de 10 ml. On transvase ensuite dans un récipient cylindro-conique gradué au dixième de ml où l'on termine la concentration sous courant d'azote jusqu'à un ou même 0,1 ml pour améliorer la sensibilité de l'analyse. En partant d'un litre d'eau, on multiplie ainsi par 1 000 ou 10 000 fois les teneurs initiales en pesticides.

A côté de ces méthodes classiques d'extraction par solvant, signalons la possibilité de concentration directe des échantillons d'eaux, soit par cryoconcentration, soit encore par lyophilisation, ce qui permet

ensuite une conservation indéfinie des échantillons, en évitant l'hydrolyse et la dégradation dans le temps des pesticides (organo-phosphorés par exemple).

I.4. Purification

Les extraits hexaniques qui peuvent être souillés par des graisses ou des cires sont alors soumis à un prétraitement qui consiste à réaliser un coefficient de partage entre acétonitrile et éther de pétrole, l'acétonitrile entraînant les graisses. Toutefois ce procédé n'est pas quantitatif pour tous les pesticides et l'acétonitrile peut introduire des contaminations dans l'extrait.

L'interférence représentée par le soufre, extrêmement gênante, peut être éliminée par agitation de l'extrait avec du mercure métallique ou passage de l'extrait sur une colonne d'alumine imprégnée de nitrate d'argent.

Lorsque l'extrait est contaminé par des traces de *phtalates*, de *PCB*..., on procède à une chromatographie sur colonne en utilisant le pouvoir séparateur du Florisil ou de l'alumine (Tableau II). Les conditions d'emploi de ces adsorbants doivent être respectées très strictement : ils doivent être conservés à l'abri de l'humidité et de la lumière.

Le Florisil, par exemple, est généralement activé à haute température (180 °C) conservé à 130 °C, testé par rapport à l'acide laurique et éventuellement désactivé avant l'emploi par quelques % d'eau.

Selon Mestres, la séparation des PCB et des organo-chlorés est effectuée sur Florisil désactivé par 5 % d'eau. On utilise comme éluant :

- l'éther de pétrole, entraînant les PCB avec les pesticides peu polaires : HCH, HCB, DDE, DDT, aldrine, heptachlor... dont on les sépare par fractionnement ultérieur sur Florisil anhydre

Tableau II. Purification des extraits pour l'analyse chromatographique. Séparation : pesticides, PCB, phtalates...

Méthode de Mestres

Chromatographie d'absorption-élution

Florisil à 5 % d'eau :	Éther de pétrole	PCB, HCH, HCB, DDD DDE, Aldrine, Heptachlor	→ fractionnés sur Florisil anhydre
	Éther de pétrole à 20 % d'éther	Dieldrine, Endosulfan, Heptachlorepoxyde, Organo-phosphores, Phtalates	

Alumine basique :	Éther de pétrole → Organo-chlorés, PCB
	Éther de pétrole à 50 % d'éther → Phtalates

Méthode E.P.A.

Chromatographie d'adsorption-élution

Florisil anhydre :	Éther de pétrole à 6 % d'éther :	PCB, HCB, HCH, Heptachlor, DDT, DDE
	Éther de pétrole à 15 % d'éther :	Phtalates, Dieldrine, Organo-phosphorés
	Éther de pétrole à 50 % d'éther :	Endosulfan, Captane, Organo-phosphorés
	Éther diéthylique :	Organo-phosphorés
Alumine basique (à 3,8 % d'eau)	10 fois 50 ml d'hexane à 10 % d'éther	
	1 → PCB, Aldrine, DDE, Heptachlor	
	2 → DDT	
	3 → Chlordane, Lindane, DDD	
	4 → DDD, Lindane	
	5 ...	

- l'éther de pétrole à 20 % d'éther diéthylique récupérant les autres pesticides organo-chlorés avec les organo-phosphorés et les phtalates dont la récupération totale nécessite une élution par l'acétone. L'alumine est souvent employée pour séparer les pesticides organo-chlorés (élus par de l'éther de pétrole) des phtalates, élus ensuite par un mélange éther de pétrole - éther diéthylique (v/v).
- L'Environmental Protection Agency (E.P.A.) préconise des élu-tions plus progressives du Florisil anhydre avec de l'éther de pétrole à 6 %, puis 15 %, 50 % d'éther diéthylique et enfin avec l'éther diéthylique pur. Elle recommande également des élu-tions fraction-nées de l'alumine basique (désactivée par 3,8 % d'eau) par dix volumes de 50 ml d'hexane à 10 % d'éther pour la séparation de ces différents pesticides.
- Certains auteurs préconisent encore l'emploi de microcolonnes de Silicagel

En fait, de nombreuses formules sont proposées : leur efficacité dépend essentiellement de la qualité de l'adsorbant, du pouvoir éluant des solvants qui doivent être préalablement testés par l'analyste sur des mélanges de solutions titrées de pesticides. Cette phase de purification constitue indéniablement la partie la plus délicate de l'analyse lorsqu'on se trouve en présence de mélanges complexes de pesticides, PCB, phtalates et représente le préliminaire indispensable à l'analyse chromatographique.

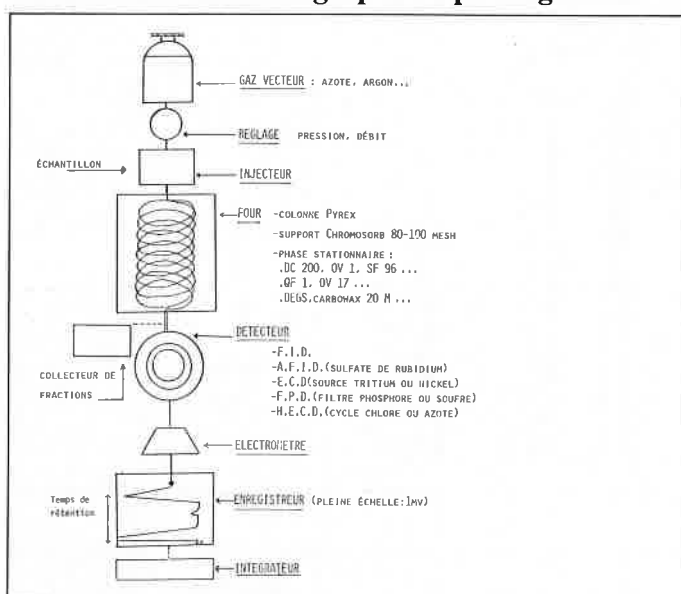
I.5. Analyse chromatographique en phase gazeuse

L'appareil utilisé est repris sur un schéma (Tableau III) qui signale ses principales caractéristiques. Il comporte :

- un injecteur porté à température suffisante pour vaporiser l'extrait injecté (2 à 5 µl) qui est entraîné par le gaz vecteur (azote, hélium ou argon) sur
- une colonne placée dans un four thermostaté à une température donnée ou chauffé progressivement grâce à un système de programmation de température.

Cette colonne en verre Pyrex (le métal est à proscrire pour l'analyse des pesticides) contient une phase stationnaire fixée sur un support inerte de granulométrie variant entre 80 à 100 ou même 120 mesh.

Tableau III. Chromatographe en phase gazeuse



Parmi les phases stationnaires les plus efficaces pour la séparation des pesticides et utilisées à différentes concentrations, on peut citer :

- phases non polaires : DC 200, SF 96, OV 1
- phases moyennement polaires : QF 1, OV 17 (parfois employées en mélange)
- phases polaires : DEGS, Carbowax 20 M...

L'efficacité d'une colonne pour un produit donné est définie par le nombre de plateaux théoriques.

C'est le coefficient de partage entre phase stationnaire et phase gazeuse (gaz vecteur) qui détermine l'importance de la rétention d'un pesticide dans la colonne et le temps qu'il mettra à parvenir au détecteur.

L'arrivée du pesticide au niveau du détecteur se traduit généralement par une variation de courant qui est amplifiée par l'électromètre et enregistrée sous forme d'un pic sur le chromatogramme, l'allure du pic étant fonction du gradient d'élution du pesticide dans la colonne.

Le temps de rétention sur une phase donnée et dans des conditions de travail déterminées (température, pression, débit) qui caractérise chaque produit, permet son identification. Comme le temps de rétention est susceptible de varier suivant la texture des colonnes utilisées, on détermine généralement le temps de rétention relatif par rapport à un étalon de référence qui est l'aldrine pour les organo-chlorés, le parathion pour les organo-phosphorés.

Pour effectuer l'analyse quantitative d'un pesticide, on procède sur le chromatogramme à la mesure de la hauteur du pic ou au calcul de sa surface (qu'on obtient directement si l'enregistreur est relié à un intégrateur) pour les comparer au chromatogramme donné par une solution titrée de référence injectée dans les mêmes conditions. Il importe avant tout de s'assurer que l'on travaille dans une zone de concentration où la réponse du détecteur est linéaire et, chaque fois que c'est possible, d'utiliser la méthode des ajouts dosés et la technique de l'étalon interne qui supprime les causes d'erreur à l'injection.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode hautement sensible et spécifique pour les pesticides en général mais elle ne donne jamais une certitude absolue sur l'identité des pics enregistrés sur le chromatogramme.

La meilleure confirmation réside dans le couplage chromatographique en phase gazeuse-spectrométrie de masse qui n'est malheureusement pas encore à la portée de tous les laboratoires.

Certains appareils permettent, grâce à un collecteur de fractions, de piéger les gaz séparés sur la colonne et d'effectuer en sortie de colonne un spectre infra-rouge qui est comparé à celui du pesticide étalon présumé présent dans l'échantillon ; toutefois les traces retrouvées dans les eaux sont souvent insuffisantes pour la mise en œuvre de cette technique.

La détermination du coefficient de répartition entre deux solvants non miscibles, « p. value » décrite par Bowmann et Beroza comme caractéristique d'un pesticide, constitue un recours qui s'est révélé utile pour l'analyste.

Les méthodes de dérivation, pratique qui consiste à dégrader les pesticides de façon à identifier leurs produits de transformation, ont été utilisées entre autres pour : le DDT oxydé en dichlorobenzophénone, l'HCH dégradé en trichlorobenzène et bien d'autres encore...

Ce sont là des pratiques longues et délicates à mettre en œuvre qui sont de plus en plus abandonnées maintenant que l'on dispose de détecteurs spécifiques.

II. Possibilités des détecteurs spécifiques en chromatographie en phase gazeuse

Les possibilités de la chromatographie en phase gazeuse se sont considérablement élargies avec la mise au point de nouveaux détecteurs spécifiques qui améliorent la sensibilité des déterminations et permettent de confirmer les résultats incertains, d'éliminer

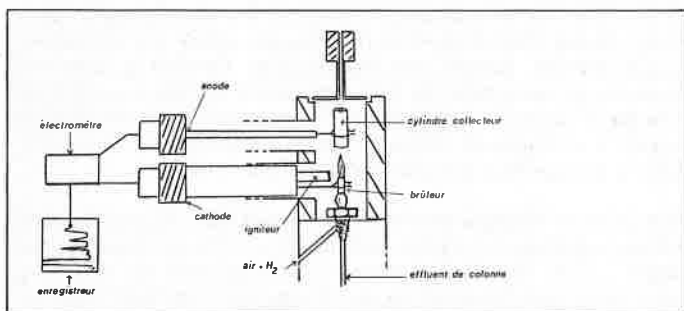
des interférences gênantes. Cependant, dans les cas difficiles, seul le couplage G.L.C.-M.S. permet de lever complètement certains doutes. Nous aborderons le principe de ces détecteurs en soulignant leur intérêt pour l'analyse des différents types de pesticides.

II.1. Pesticides organo-chlorés

Leur détermination illustre, on ne peut mieux, les avantages du détecteur à capture d'électrons E.C.D. (présenté par Lovelock et Lipsky en 1960) par rapport au détecteur universel à ionisation de flamme d'hydrogène F.I.D.

Avec le détecteur F.I.D. (Tableau IV), on réalise la combustion des effluents gazeux en sortie de colonne dans une flamme d'hydrogène (avec air ou oxygène comme comburant). L'arrivée dans la flamme de produits carbonés augmente le nombre d'ions. L'augmentation du courant d'ionisation entre deux électrodes (portées à un potentiel de 100 à 300 volts) est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone contenus dans les produits arrivant au détecteur. Cela permet le dosage de tous les composés carbonés suffisamment volatils avec une sensibilité toutefois insuffisante pour le dosage de traces dans l'eau.

Tableau IV. Détecteur à ionisation de flamme F.I.D.



Le détecteur à capture d'électrons (tableau V), le plus utilisé pour l'analyse des organo-chlorés (Tableau VI) est basé sur un principe assez différent.

Il contient une source radioactive tritium ou nickel 63 émettant des radiations β qui vont réaliser l'ionisation du gaz vecteur en libérant des électrons.

La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes permet, en accélérant le flux d'électrons, d'établir le courant de repos dont l'importance conditionne la sensibilité du détecteur.

Toute substance électrophile arrivant au niveau du détecteur capte des électrons et entraîne une diminution du courant de repos qui est transmise à l'enregistreur, lequel la matérialise sous forme d'un pic.

Ce type de détecteur est particulièrement sensible aux dérivés polyhalogénés (quelques picogrammes de lindane), mais répond également aux dérivés soufrés, phosphorés, nitrés, aux polyéthyléniques et aux systèmes conjugués, d'où l'importance de la purification et du fractionnement des extraits. La prudence dans l'interprétation des chromatogrammes s'impose et la sagesse consiste à passer les extraits sur deux phases de polarité différente (QF 1, DC 200) pour faire la part des interférences parmi lesquelles on retrouve les PCB et les phtalates.

Ces polluants peuvent de ce fait être également dosés en capture d'électrons mais avec une sensibilité moindre (de l'ordre du nanogramme) qui se révèle néanmoins encore 100 fois meilleure qu'en F.I.D., comme le montre ce tableau où la sensibilité de la réponse est exprimée par la quantité de pesticide qui, à l'injection, donne un pic dont la hauteur correspond à environ 10 % de la pleine échelle de l'enregistreur :

Tableau V. Détecteur à capture d'électrons E.C.D.

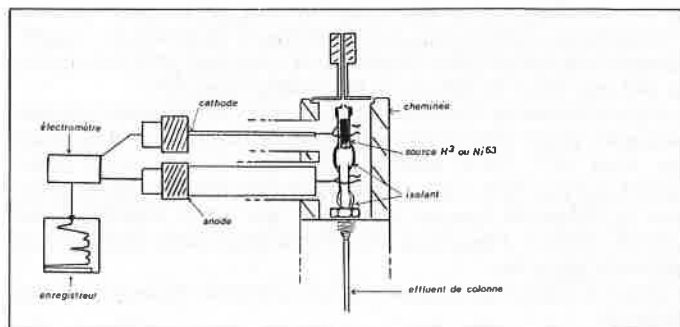
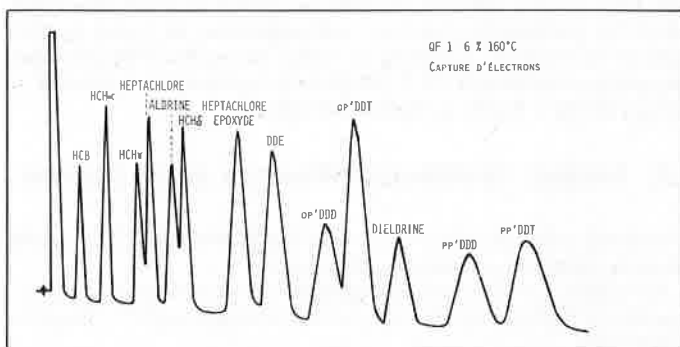
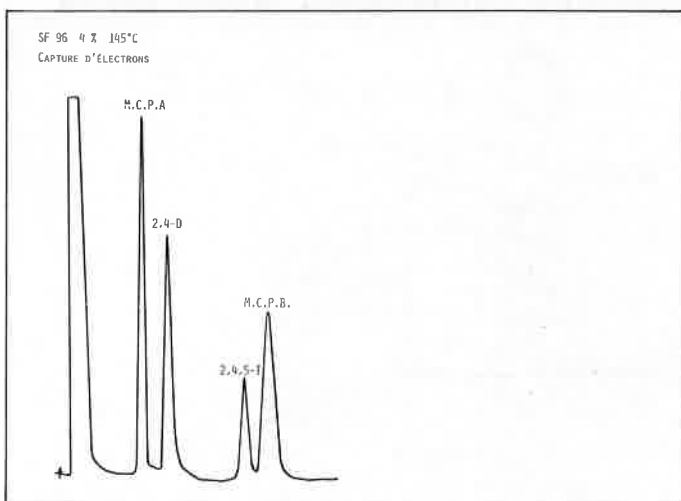


Tableau VI. Pesticides organo-chlorés



L'analyse des herbicides chlorés type 2,4-D (Tableau VII) requiert une méthylation préalable car les acides phénoxyalcanoïques eux-mêmes sont peu volatils. La précision obtenue est environ 1 000 fois

Tableau VII. Herbicides phénoxy-alcanoïques



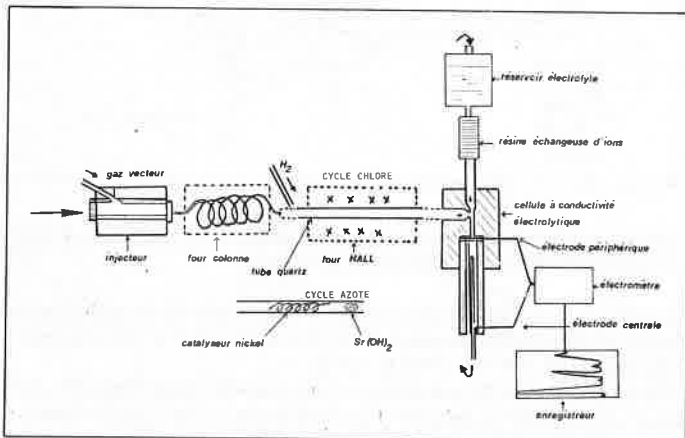
Pesticides	F.I.D.	E.C.D.	H.E.C.D. (cycle chlore)
HCH ... DDT 2,4-D et analogues (esters méthyliques) PCB Phtalates	20 à 100 nanog. 50 à 200 nanog. 50 à 250 nanog. 50 à 200 nanog.	5 à 25 picog. 50 à 100 picog. 0,5 à 2 nanog. 0,5 à 2 nanog.	20 à 100 picog. 0,5 à 2 nanog. 5 à 20 nanog.

meilleure qu'en F.I.D. Toutefois là encore les interférences sont gênantes (apport des réactifs de méthylation...) et la confirmation des résultats obtenus en capture d'électrons est souvent demandée au détecteur à conductivité électrolytique H.E.C.D. malgré sa sensibilité dix fois moindre.

Ce type de détecteur développé par Coulson dès 1965 a été modifié et simplifié dans sa conception par Hall (Tableau VIII).

Il reçoit les effluents de la colonne de chromatographie qui ont été pyrolysés en présence d'hydrogène par passage dans un tube de quartz à 800 °C. Les composés chlorés engendrent de l'HCl. Les ions formés débouchent dans une cellule de conductivité où circule un mélange en proportions définies d'isopropanol et d'eau (1/2 ou 1/4).

Tableau VIII. Détecteur à conductivité électrolytique H.E.C.D.

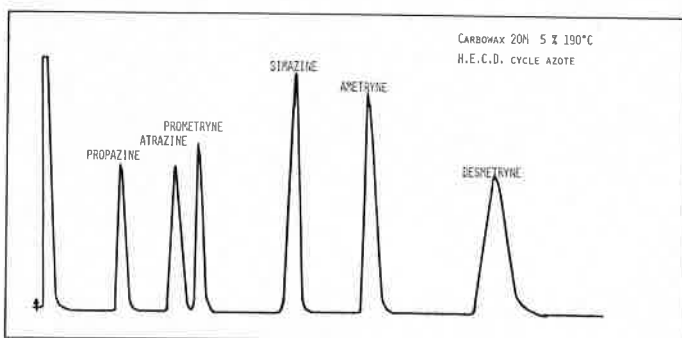


La différence de potentiel introduite par l'arrivée d'HCl est mesurée entre deux électrodes et transmise à l'enregistreur. On gagne ainsi en sensibilité pour les pesticides chlorés car la première cellule à électrolyse de Coulson avec dosage microcoulométrique de l'acide chlorhydrique atteignait péniblement le nanogramme. Ce détecteur peut être adapté à la détermination des composés azotés dont l'emploi connaît actuellement un important développement.

II.2. Pesticides azotés

Les pesticides azotés sont dosés en cycle azote par le détecteur à conductivité électrolytique, moyennant une légère modification de l'appareillage qui consiste à introduire dans le tube de quartz un catalyseur au nickel pour favoriser la décomposition thermique des produits organiques et un tampon d'hydroxyde de strontium pour

Tableau IX. Herbicides azotés



capturer l'acide chlorhydrique éventuellement formé à partir de produits azotés et chlorés (Tableau IX).

L'ammoniac libéré est dosé selon le même principe que l'acide chlorhydrique dans la cellule de conductivité (Tableau VIII). La sensibilité de la méthode est bonne pour les triazines (5 à 10 ng), moyenne pour les urées (20 à 50 ng) et les carbamates (10 à 25 ng). La thermodégradation de certains carbamates rend leur détermination plus incertaine, il est souvent nécessaire de stabiliser leur molécule par :

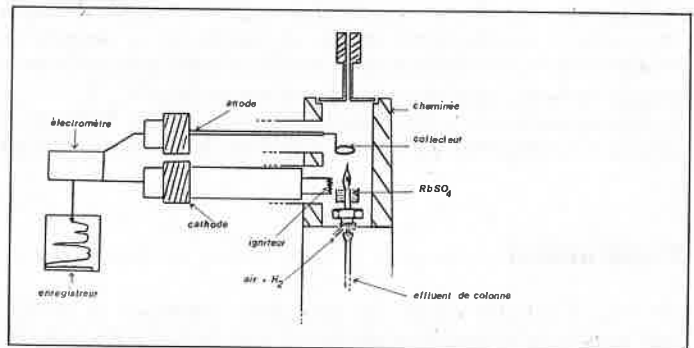
- dinitrophénylation (technique réalisable sur plaque en couche mince)
- trifluoroacétylation...

Néanmoins il s'avère parfois plus simple d'effectuer l'hydrolyse des carbamates et de doser colorimétriquement les amines aromatiques ou les phénols libérés.

De façon générale, le détecteur à conductivité électrolytique se révèle assez délicat à manipuler en routine et pour l'instant apparaît plutôt réservé au secteur recherche.

Fort heureusement on dispose pour l'analyse systématique des composés azotés d'une variante du détecteur F.I.D. : le détecteur thermoionique à ionisation de flamme alcaline A.F.I.D. (Tableau X).

Tableau X. Détecteur à ionisation de flamme alcaline A.F.I.D.



L'introduction à la base de la flamme d'une pastille de sulfate ou de bromure de rubidium exalte sa sensibilité vis-à-vis des composés azotés pour lesquels la réponse, dix fois moins sensible qu'en conductivité électrolytique, est cependant dix fois plus grande qu'en F.I.D. :

Pesticides	H.E.C.D. (cycle azote)	A.F.I.D.	F.I.D.
Triazines	5 à 10 nanog.	50 à 100 nanog.	1 000 nanog.
Urées	20 à 50 nanog.	100 à 200 nanog.	2 000 nanog.
Carbamates	10 à 25 nanog.	100 à 200 nanog.	1 000 nanog.

II.3. Pesticides organo-phosphorés

Les performances du détecteur thermoionique sont encore meilleures vis-à-vis des organo-phosphorés pour lesquels sa sensibilité se révèle au moins 100 fois plus grande qu'en F.I.D. avec l'avantage de ne pas répondre en présence de soufre.

Cette détermination complète avantageusement les informations données par le détecteur à capture d'électrons et permet de faire la distinction entre composés chlorés et phosphorés (Tableau XI).

Pesticides	F.I.D.	A.F.I.D.	F.P.D. (P)	F.P.D. (S)
Parathion	200 à 500 nanog.	0,2 à 0,5 nanog.	0,05 à 0,1 nanog.	0,1 à 0,2 nanog.
Malathion	150 à 400 nanog.	0,2 à 0,4 nanog.	0,05 à 0,1 nanog.	0,1 à 0,2 nanog.

Tableau XI. Pesticides organo-phosphorés

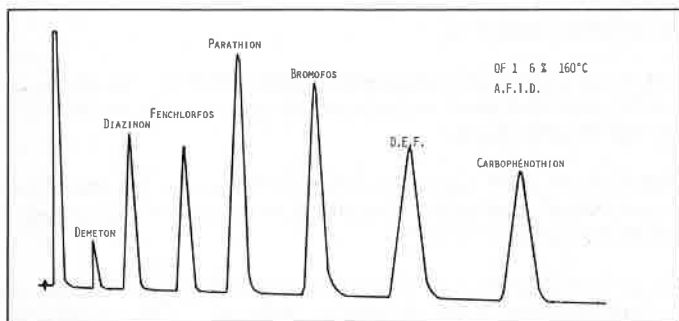
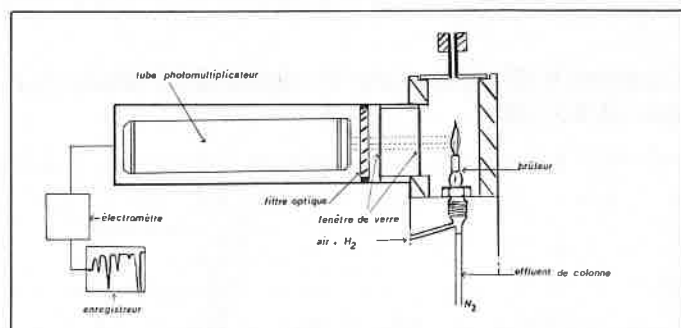


Tableau XII. Détecteur à photométrie de flamme F.P.D.



De nombreux pesticides phosphorés contiennent également du soufre et, dans ce cas, on fait appel au détecteur spécifique qui permet de confirmer la structure de ce type de pesticide par la mise en évidence successive du phosphore et du soufre. La double détection du soufre et du phosphore permet de déterminer le rapport du nombre d'atomes de phosphore au nombre d'atomes de soufre dans chaque molécule en effectuant le calcul des surfaces P/\sqrt{S} . Il s'agit du détecteur à photométrie de flamme F.P.D. de Brody et Chaney (Tableau XII) qui mesure l'intensité des radiations émises

par les composés organiques soufrés ou phosphorés portés à haute température dans une flamme d'hydrogène.

La spécificité du dosage est assurée en intercalant, sur le trajet optique avant le photomultiplicateur, un filtre interférentiel à 526 nm pour le phosphore et 394 nm pour le soufre.

Cette spécificité n'est pas absolue, une quantité importante de soufre pouvant simuler la présence de phosphore, ce qui justifie une fois encore l'importance de la purification des extraits avant l'analyse.

Conclusion

Ce tour d'horizon rapide des détecteurs spécifiques et de leur application au dosage des principaux types de pesticides actuellement rencontrés dans les eaux ne donne qu'une faible idée des multiples techniques décrites dans ce domaine de l'analyse des micropolluants organiques.

La multiplicité de solutions et de variantes proposées montre à l'évidence qu'aucune d'entre elles n'est pleinement satisfaisante, sur le plan spécificité tout au moins. L'harmonisation des protocoles analytiques serait pourtant souhaitable et indispensable à codifier si on veut parvenir à un contrôle sérieux de la qualité des eaux.

La philosophie que l'on peut en retirer se résume en une extrême prudence malgré les performances de l'appareillage actuel, beaucoup d'esprit critique dans l'exploitation de résultats dont les spécialistes connaissent la relativité.

En conclusion, nous citerons ces quelques remarques glanées dans un récent rapport de Zweig concernant les progrès en matière d'analyse de pesticides :

« Depuis 1958, date de l'apparition du détecteur F.I.D., l'introduction de nouveaux détecteurs a permis d'abaisser les limites de sensibilité d'environ 6 puissances de 10, c'est-à-dire du microgramme 10^{-6} g au picogramme 10^{-12} g.

Dans la pratique, en matière d'analyse de résidus, la limite de résultats qui conservent une signification sur le plan pharmacologique apparaît maintenant largement dépassée.

Les progrès de la décade à venir ne devront plus tendre tellement vers la recherche du zéro absolu, illusoire, mais viseront surtout le développement de méthodes de plus en plus sélectives, permettant l'identification positive et certaine de résidus de l'ordre du nanogramme ».