

Методические подходы к определению инсектицидных субстанций (имidakлоприд и тетраметрин в присутствии пиперонилбутоксид) в аэрозольном средстве

Носикова Л. А.^{1,2}, Кочетов А. Н.^{1,3}, Матвеев А. А.³

¹ Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий), 119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86.

² ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина (ИФХЭ) РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 31.

³ ГУП «Московский городской центр дезинфекции» (Испытательный лабораторный центр), 129348, Россия, г. Москва, Ярославское ш., 9.

E-mail: kochchem@mail.ru

Рассмотрено определение имidakлоприда методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) в изократическом режиме и тетраметрина методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Совместному определению методом ВЭЖХ представителей неоникотиноидов (имidakлоприд) и пиретроидов (тетраметрин) мешает добавка синергиста пиперонилбутоксид. Попытка разделения пиперонилбутоксид (ППБ) и тетраметрина с использованием различных типов неподвижных фаз методом ОФ ВЭЖХ при градиентном элюировании с использованием в качестве подвижной фазы систем на основе ацетонитрила и воды не увенчалась успехом. Разделение этих компонентов было осуществлено методом ГЖХ с использованием капиллярной колонки и пламенно-ионизационного детектирования, при этом предел определения составляет 0,005 мг/мл для ППБ и 0,05 мг/мл для тетраметрина. Порог определения имidakлоприда методом ВЭЖХ составляет 0,001 мг/мл ($\lambda = 280$ нм). Стоит отметить, что для проведения корректного определения содержания действующих веществ в аэрозольных средствах при отсутствии необходимого штатного переходника-адаптера понадобится провести большее число (минимум 3–5) пробоотборов из разных баллонов с целью исключения грубых промахов. Суммарная погрешность определения субстанций и синергиста в аэрозольном средстве составила 12%.

Ключевые слова: инсектициды, имidakлоприд, тетраметрин, пиперонилбутоксид (ППБ), определение, изомеры, ОФ ВЭЖХ, «pest control», ГЖХ, аэрозольные инсектицидные средства, синергист, неоникотиноиды, пиретроиды.

Введение

Первые средства на основе имidakлоприда относительно недавно стали использоваться для целей медицинской дезинсекции в России [1]. Данное производное относится к группе самых молодых инсектицидных субстанций – неоникотиноидов, активно применяющихся с середины 90-х годов [2]. Сложно отнести имidakлоприд к высокоэффективным и доступным по стоимости средствам в силу наличия разнонаправленной динамики по скорости действия и различной эффективности в зависимости от видовой принадлежности насекомых [3–6]. Эти сдерживающие факторы тормозили массовое применение данной субстанции в качестве индивидуальной препаративной формы, однако увеличение резистентности насекомых к другим группам инсектицидных

препаратов [6, 7] вернули интерес к имidakлоприду как активному ингредиенту в новых смешанных композициях действующих веществ разных классов.

Одной из препаративных форм применения инсектицидов являются аэрозольные средства. В их состав, помимо компонентов, обеспечивающих инсектицидное действие, вводятся дополнительные солюбилизаторы, стабилизаторы и другие функциональные добавки. На заключительном этапе к композиции добавляется углеводородный пропеллент (как правило, на основе пропан-бутана). Такие средства помещаются в аэрозольные баллоны, также возможно использование аэрозольных беспропеллентных средств, в которых распыление производится за счет механической распылительной головки.

Поскольку сфера применения аэрозольных средств достаточно узка и ориентирована на острое действие, исторически наметилась тенденция к уменьшению содержания действующих веществ в композициях за счет введения в состав синергистов. Синергисты разных классов [8] используются в инсектицидных средствах ограниченно, поскольку их стоимость в некоторых случаях превышает стоимость инсектицидных субстанций. Их использование в рецептурах позволяет уменьшить общую токсичность аэрозольных средств без уменьшения эффективности, что делает возможным их использование, например, в замкнутых помещениях, населением в быту [9]. Одно из наиболее актуальных направлений разработки и использования аэрозольных средств – это борьба с кровососущими клопами, для которых препаративные формы на основе привычных инсектицидов перестают быть эффективными [10, 11], при этом основным преимуществом подобных препаративных форм является обработка труднодоступных объектов внутри помещений. Ситуация с постельными клопами усугубляется еще и тем обстоятельством, что на смену обычному для средней полосы России виду *Cimex lectularius* L. пришел тропический вид *Cimex hemipterus* F., резистентность которого к арсеналу существующих средств не до конца понятна [12, 13].

Анализ инсектицидных аэрозольных пропеллентных средств во многом базируется на корректном определении пропеллента [14]. Сложность заключается в том, что для точного соблюдения данного ГОСТа необходимо наличие технически сложного адаптера, позволяющего проводить герметичное дозирование препарата из баллона, находящегося под давлением до 6 кгс/см², в колбы-приемники без разбрызгивания, и при этом должна быть обеспечена герметичность в узлах соединения переходника с баллоном и колбой. Чертеж подобного устройства приведен, однако изготовить его самостоятельно невозможно. Конечно, подобный адаптер имеется на производстве, но он отсутствует в аналитических лабораториях. Вместе с тем потребность в анализе аэрозольных пропеллентных средств растет вместе с увеличением ассортимента таких композиций, используемых для целей «pest control». Зачастую методические [15] и иные источники [16, 17] либо дают отсылку на ГОСТ [14] или же умалчивают о том, каким образом учитывался пропеллент при пересчете результатов анализа композиции на содержание компонентов в баллоне.

Отдельно стоит остановиться на аналитических методах контроля субстанций в исследуемой композиции. В руководстве [15] указывает-

ся метод определения в продукции имидаклоприда – ВЭЖХ, однако конкретные ориентиры, которые могут стать базисными при разработке методик, в данном документе не приводятся. В том же руководстве [15] более детально указываются условия определения тетраметрина – ГЖХ на садовой колонке, в то время как метод анализа одного из важнейших компонентов рецептур инсектицидных средств – синергиста пиперонилбутоксид (ППБ) не приводится.

Для определения имидаклоприда в объектах окружающей среды и продукции предложено большое количество методик ВЭЖХ, однако некоторые из них сразу можно исключить из рассмотрения ввиду высоких начальных требований к аналитическому оборудованию (ультра-ВЭЖХ или МС-детектирование) [18–20]. Некоторые методики обеспечивают приемлемое разделение, но проводятся в нормально-фазовых режимах [21–25], что накладывает ограничение на совместное определение других действующих веществ в анализируемых растворах, однако отмечается, что симметрия пика аналитического сигнала имидаклоприда выше при нормально-фазовом режиме хроматографирования [21]. Условия определения имидаклоприда методом ОФ ВЭЖХ были описаны, однако при этом были достигнуты весьма скромные показатели [26–28], которые не улучшили использование градиентного режима элюирования [29]. Мы постарались приблизить условия хроматографического определения ППБ и тетраметрина к условиям анализа композиций инсектицидных средств на основе пиретриоидных инсектицидов в смесевых композициях, используя метод ГЖХ, одновременно рассматривалась возможность установления содержания имидаклоприда рекомендованным методом ВЭЖХ [15].

Методы исследования и материалы

Для проведения исследований использовали следующие аналитические стандарты и субстанции: «Имидаклоприд» 99,5% (СОП 26-04, НПК «Блок-1», Россия), «Тетраметрин» 98,7% («Нью Агродез ЛтД», Китай, разрешен к использованию на территории России [30]), а также техническую субстанцию «Пиперонилбутоксид» не менее 99,0% (Shanghai Yijing Pharmaceutical & Chemical Co., Ltd, Китай).

Изопропанол (х. ч., ГОСТ 18300-87), хлороформ (х. ч., ТУ 6-09-06-4263), уксусная кислота (х. ч., ГОСТ 61-75), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72), ацетонитрил (для ВЭЖХ, Panreac, Испания) использовались без предварительной очистки.

В процессе исследования подвергались проверке на содержание субстанций инсектицид-

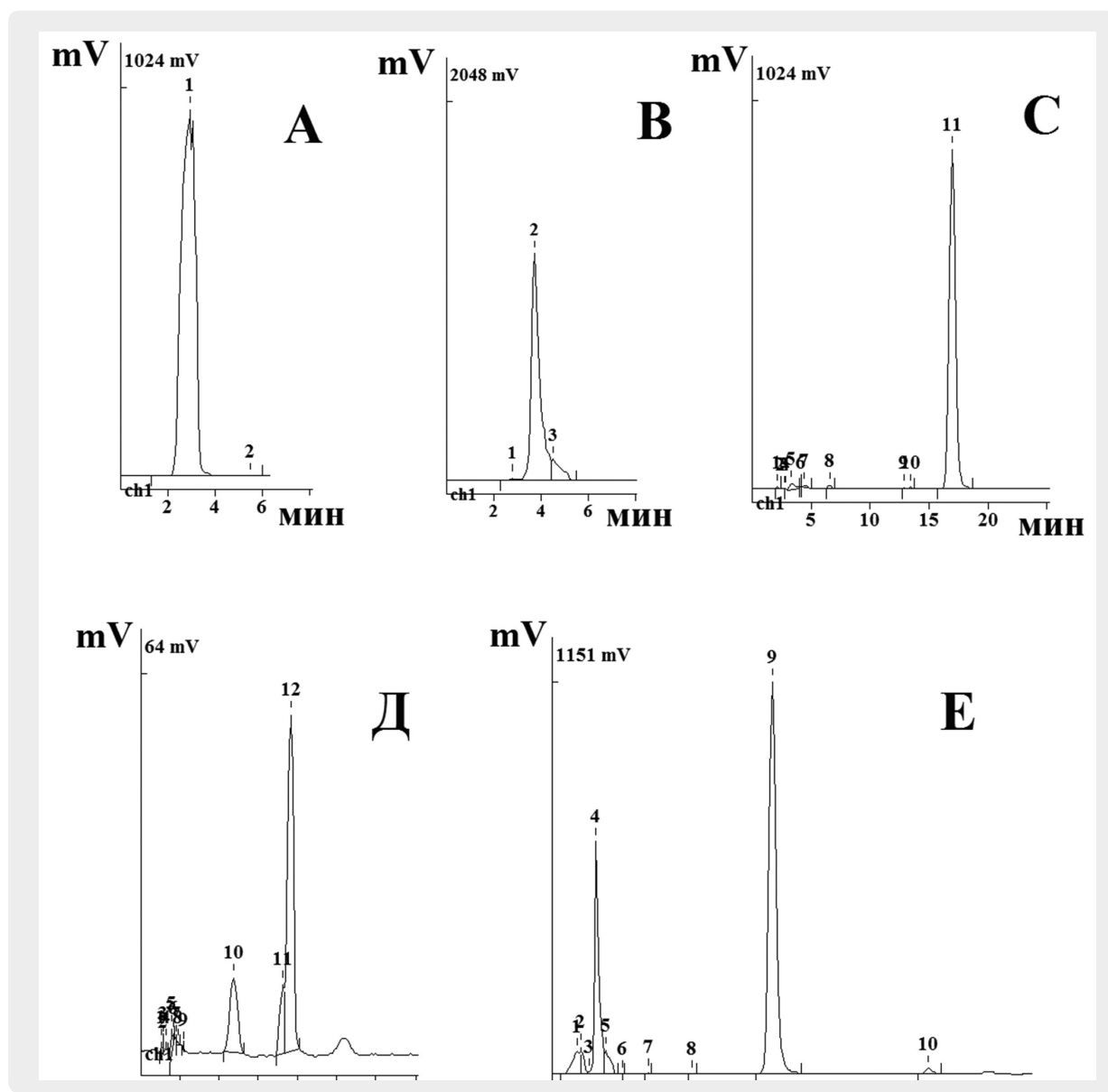


РИС. 1. Хроматограммы (ВЭЖХ) стандартного раствора имидаклоприда 0,25 мг/мл из ГСО – (А, В), пиперонилбутоксид 0,99 мг/мл из технического препарата – (С), тетраметрина 1,00 мг/мл из аттестованной технической субстанции – (D), аликвота инсектицидного средства «Наповал» после удаления пропеллента и разбавления изопропанолом в 5 раз – (Е). Колонки 4,0×150 мм «Сепарон SGX C18 Супер (RP-S)», 5 мкм, система $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (60:40); $\lambda = 270$ нм; 0,5 мл/мин – (А) и 4,6×150 мм Reprosil ODS-A, 5 мкм, система $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}$ (70:30:1); $\lambda = 280$ нм, 0,5 мл/мин – (В–Е)

ное средство от клопов «Наповал» (ООО «Агро-десфера», Россия) в аэрозольной упаковке (ТУ 2386-010-92322390-2016).

Проведение ВЭЖХ в сочетании с УФ-детектированием (ультрафиолетовым детектированием) осуществляли на хроматографе Waters 490 (Waters Ltd., Watford, UK), оснащенный насосом Altex модели 110А, инжектором Rheodyne с объемом петли 20 мкл, УФ-детектором мо-

дели 490 с переменной длиной волны. Использовали колонку из нержавеющей стали: (4,6–150 мм), неподвижная фаза Reprosil ODS-A, зернение 5 мкм (Dr. Maisch, Германия). Подвижная фаза предварительно дегазировалась при помощи ультразвуковой установки, скорость потока 0,5 мл/мин, соотношение компонентов указано в подписи к рис. 1. Детектирование осуществляли в диапазоне от 250 до 280 нм (температура ком-

натная). Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1.52i, Россия).

Альтернативно возможность разделения ППБ и тетраметрина проверяли на хроматографе Flexar (Perkin Elmer, USA) с ультрафиолетовым детектированием при 280 нм в градиентном режиме элюирования (изменение содержания ацетонитрила в составе подвижной фазы с 50 до 100% с различной скоростью) с использованием специфичной колонки, предназначенной для разделения полиароматических углеводородов: (4.0×250 мм) неподвижная фаза Reprosil PАН-ЕРА, зернение 5 мкм (Dr. Maisch, Германия). Запись хроматограмм проводили с помощью программного комплекса Cromera (Perkin Elmer, США).

Газохроматографические исследования проводили, используя аналитический газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (ЗАО «Хроматек», Россия), снабженный пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CR-5 (30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,5 мкм). Условия хроматографирования представлены в табл. 1.

В процессе работы готовили стандартные растворы анализируемых субстанций в хлороформе с концентрациями 5–10 мг/мл. Разбавлением стандартных растворов изопропанолом до концентраций 0,02–0,30 мг/мл удается получить стабильные рабочие растворы (хранение 3 месяца в холодильнике при $T = 2-6^{\circ}\text{C}$) для аналитического определения методом ОФ ВЭЖХ с широким охватом полярностей подвижной фазы. Растворы с концентрациями ниже 0,02 мг/мл готовили непосредственно перед использованием.

Отбор проб осуществлялся под тягой в средствах индивидуальной защиты (полнолицевая маска серии 6000 фирмы «ЗМ» производства России со сменными аэрозольными фильтрами и резиновые перчатки) двумя альтернативными способами – выпуском струи средства из аэрозольного баллона в химический стакан объемом 100 см³ с последующим улетучиванием углеводородного пропеллента, а также высверливанием небольшого отверстия в самом баллоне для улетучивания пропеллента. После удаления пропеллента (0,25 часа для первого способа и 0,5–0,75 часа для второго) определение действующих веществ (имидаклоприд, тетраметрин) в средстве осуществляли при разбавлении навески полученного раствора средства (без пропеллента) изопропанолом примерно в 5 и 10 раз для анализа имидаклоприда (ОФ ВЭЖХ) и пиперонилбутоксида совместно с тетраметрином (ГЖХ). Для этого в мерную колбу (25 см³) помещали соответственно 5,0 или 2,5 г тестируемой

Таблица 1

Условия хроматографирования анализируемых растворов (ГЖХ)

Начальная температура термостата колонки, °С	220 (2 мин)
Программированный нагрев температуры термостата колонки, °С	до 270 со скоростью 10 °С/мин
Выдержка при конечной температуре, мин	13
Температура испарителя (инжектора), °С	250
Деление потока в испарителе (инжекторе)	1:80
Температура детектора, °С	280
Давление газаносителя (азот), кПа (psi)	75 (10.9)
Объемный расход водорода, см ³ /мин	20
Объемный расход воздуха, см ³ /мин	200
Объемный расход сбросной, см ³ /мин	100
Объем вводимой пробы, мкл	1
Продолжительность анализа, мин	20

композиции (взвешивание с точностью до второго знака после запятой), после чего прибавляли изопропиловый спирт до метки, перемешивали в течение менее 0,1 ч. и хроматографировали. Учет пропеллента в случае прямого пробоотбора в стакан-приемник, накрытый ватой, осуществляли взвешиванием баллона до и после отбора пробы и дополнительно – стакана с пробой после улетучивания пропеллента. При альтернативном подходе (принудительное нарушение герметичности) учитывали пропеллент как разницу масс целого баллона, баллона после улетучивания пропеллента и пустого баллона.

Результаты и их обсуждение

Одна из задач данного исследования заключалась в попытке подобрать условия разделения методом ОФ ВЭЖХ сразу трех анализируемых субстанций в изократическом режиме. Этого достичь не удалось, более того, использование градиентного элюирования и колонки специализированного типа не позволило существенно улучшить характеристики одновременного хроматографического определения тетраметрина на фоне более высокого (в 2,5 раза) заявленного содержания ППБ. Различие в поглощении между одинаковыми концентрациями ППБ и тетраметрином достигает 5 раз (значение молярного коэффициента поглощения равно 2370 и 470 л/(моль·см) для ППБ и тетраметрина при 280 нм соответственно [14]), что с учетом содержания субстанций приводит к разнице по величине аналитического сигнала на хроматограмме около 10 раз (рис. 1С,Д). Соответственно, на хроматограмме раствора аликвоты средства после удаления пропеллента уверенно

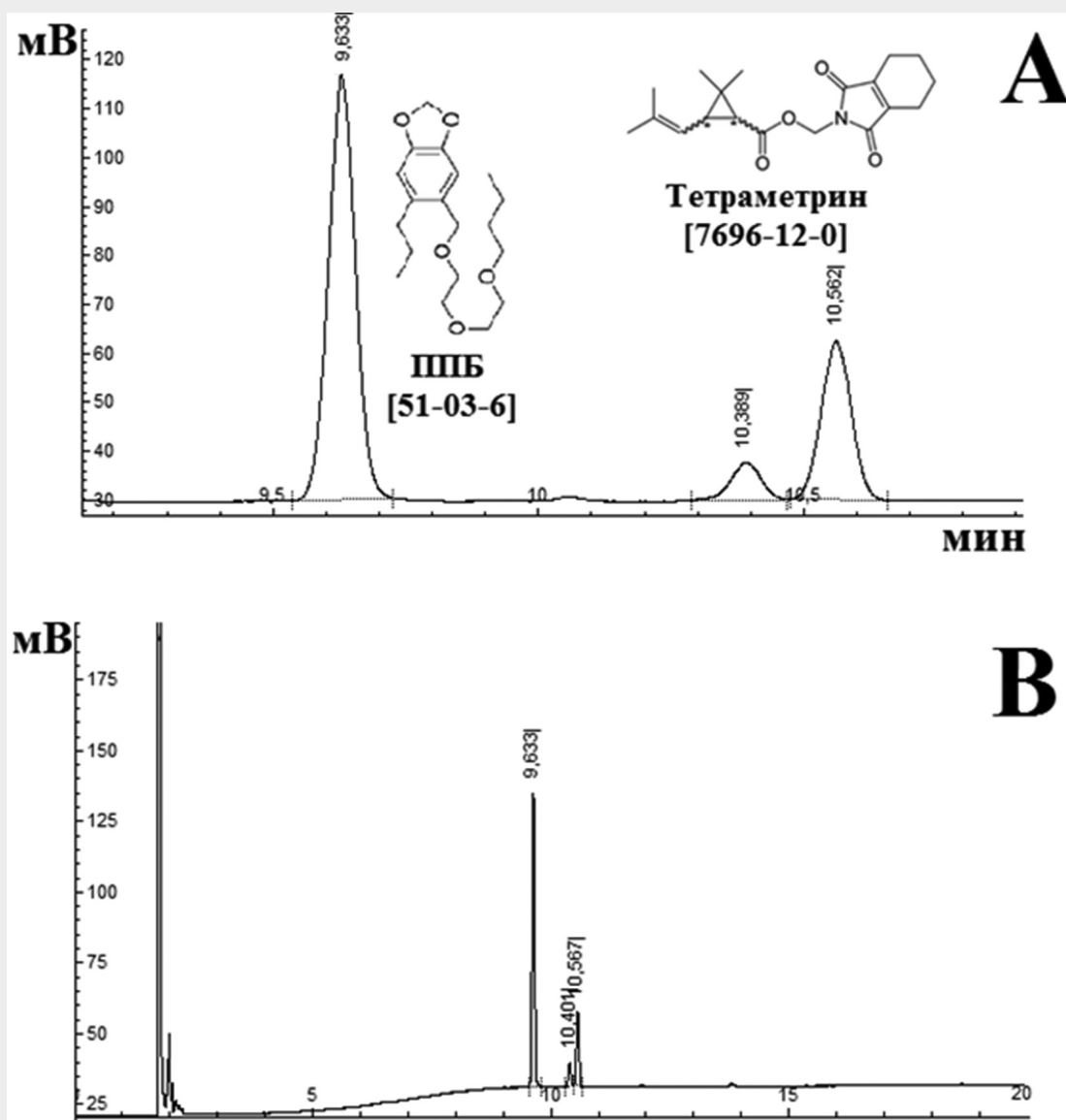


Рис. 2. Хроматограммы (ГЖХ) растворов стандартов пиперонилбутоксид (ППБ) 0,81 мг/мл из технической субстанции и тетраметрина 0,50 мг/мл из ГСО (фрагмент) – (А) и раствора препарата «Наповал» 2,5 г в 10 мл изопропанола после удаления пропеллента (В)

интегрировать пик тетраметрина не представляется возможным (рис. 1Е). Не спасает ситуацию и изменение длин волн детектирования в диапазоне 250–270 нм, таким образом, более оправдан выбор максимально высоких значений исследованных длин волн (280 нм) для корректной идентификации имидаклоприда на фоне значительно большего числа минорных компонентов (рис. 1Е). В качестве методического приема, который мы опробовали при решении поставленной аналитической задачи, была выбрана разработка определения тетраметрина в присутствии ППБ методом ГЖХ на капиллярной колонке (пламенно-ионизационный

детектор – ПИД-детектор), однако при этом не удается идентифицировать имидаклоприд. Проведение ГЖХ-определения предоставляет возможность осуществить оценку изомерного состава тетраметрина (рис. 2А), что может косвенно являться дополнительным элементом проверки подлинности продукции (оценке поставщиков), осуществляемой в рамках производственного/инспекционного контроля пиретроидных инсектицидов [31, 32]

Определение имидаклоприда методом ОФ ВЭЖХ показало более низкие характеристики, чем при использовании нормально-фазового режи-

Таблица 2

Результаты определения аналитов по данным ГЖХ и ВЭЖХ

Степень заполнения баллона	Имидаклоприд, масс. % (ВЭЖХ)	ППБ, масс. % (ГЖХ)	Тетраметрин, масс. % (ГЖХ)
Высокая	0,051±0,007	0,56±0,06	0,22±0,03
Средняя	0,046±0,007	0,52±0,06	0,22±0,03
Низкая	0,039±0,006	0,47±0,06	0,25±0,03
Нарушение герметичности	0,045±0,007	0,50±0,06	0,24±0,03

ма, описанного в литературе [19]. Тем не менее, именно использование обращенно-фазового режима ВЭЖХ для имидаклоприда позволяет расширить список субстанций, которые можно определять в одних и тех же условиях, т. е. унифицировать режим хроматографирования с описанными методиками инсектицидных средств [7, 31, 32]. Последнее обстоятельство крайне важно для проведения в первую очередь скрининговых исследований инсектицидных средств [7].

При осуществлении различных вариантов удаления пропеллента были получены достаточно близкие результаты (отличие не более 5–10%). Установлено, что концентрации анализируемых субстанций в пробах из баллонов, отобранных в начале, середине и конце эксплуатации, были не одинаковыми (табл. 2). Наиболее близкие результаты были получены при анализе баллонов со средней степенью наполненности и баллонов с искусственно нарушенной герметичностью.

Достаточно большое различие в результатах, по-видимому, вызвано несколько большим улетучиванием раствора без пропеллента при одновременно продолжающемся отборе и разбрызгивании пробы из стакана (ввод пробы из баллона осуществлялся тангенциально стенкам стакана, а оставшаяся свободная верхняя часть стакана закрывалась медицинской ватой). Необходимо отметить, что на результат определения содержания титульных субстанций относительно большое значение оказывает определение пропеллента. Эта, казалось бы, простая процедура требует опыта и наличия не одного, а нескольких баллонов, для которых следует отбирать пробы на испытание, используя баллоны «средней» степени заполнения, что подразумевает частичное опорожнение баллона перед отбором пробы. Разница в определении пропеллента весовым методом так же, как и в случае определения действующих веществ, варьируется до 10–12%, что требует от испытателя определенного опыта и многократного проведения измерений для исключения грубых промахов.

Таким образом, отклонение от требований утвержденного документа [14] в случае отсутствия необходимого переходника приводит к необходимости увеличения числа измерений для исключения грубых промахов, путем многократного проведения отбора «средних» фракций из 3–5 баллонов, и одновременного определения содержания пропеллента, учитывающегося при пересчете результата анализа на конечное содержание в баллоне. Безусловно, полученная по представленным выше схемам погрешность определения углеводородного пропеллента существенно превышает указанную в утвержденном документе [14], однако при использовании описанных процедур становится возможным проведение определения в отсутствие необходимого переходника.

Необходимо отметить, что не всегда производители инсектицидных аэрозольных средств добавляют заявляемый в рецептуре синергист ППБ по экономическим соображениям (высокая стоимость синергиста). В таком случае одновременное определение имидаклоприда и тетраметрина становится возможным в указанных выше условиях методом ВЭЖХ. В этом случае производитель может увеличить содержание инсектицидов в средстве (при этом будет расти и содержание инсектицидных субстанций при распылении в воздухе, а значит, изменятся токсикологические характеристики и как следствие может сузиться номенклатура объектов, в которых будет допустимо применение данного средства), или же сохранить заявляемую рецептуру, игнорируя добавку ППБ, тогда эффективность такого средства резко понизится. Данное обстоятельство важно учитывать, поскольку появляется значительное число дезинфекционных средств, распространяющихся на территории РФ без всякой экспертизы, проводимой при обязательной государственной регистрации дезинфекционных средств [33] на предмет установления содержания субстанций и выработки общих рекомендаций по безопасному использованию различными контингентами лиц.

Таким образом, недостаточно осуществлять контроль аэрозольных композиций на осно-

ве рассмотренных субстанций после удаления углеводородного пропеллента только методом обращенно-фазовой ВЭЖХ при фиксированной длине волны ультрафиолетового детектора, поскольку не достигается приемлемого разделения аналитических сигналов ППБ и тетраметрина даже на специализированной колонке в градиентном режиме элюирования. Также нет селективной длины волны детектирования, позволяющей за счет спектральных характеристик анализируемых субстанций в одном анализе перекрыть значительный концентрационный диапазон. Выходом из этого положения, возможно, послужило бы использование более чувствительного флуоресцентного детектора, однако стоимость его в некоторых случаях превышает стоимость обычного оборудования для ВЭЖХ, состоящего из насоса, устройства ввода и спектрофотометрического детектора. Поэтому было предложено дополнить исследование ВЭЖХ методом ГЖХ.

Выводы

Проведенные исследования показали, что при совместном определении трех проанализированных субстанций в инсектицидном средстве возможно осуществить поэтапное определение имидаклоприда (ВЭЖХ) и тетраметрина совместно с ППБ методом ГЖХ (ПВД). К достоинствам рассмотренного подхода можно отнести использование обычных хроматографических колонок, доступных широкому кругу исследователей, и осуществление ВЭЖХ разделения в изократическом режиме.

Попытка разделения ППБ и тетраметрина с использованием различных типов неподвижных фаз методом ОФ ВЭЖХ при градиентном элюировании и системы на основе ацетонитрила и воды в качестве подвижной фазы не увенчалась успехом. Разделение и детектирование этих компонентов было осуществлено методом ГЖХ с использованием капиллярной колонки, при этом предел детектирования составляет 0,005 мг/мл для ППБ и 0,05 мг/мл для тетраметрина. Порог определения имидаклоприда методом ВЭЖХ составляет 0,001 мг/мл ($\lambda = 280$ нм). Были использованы простейшие варианты эвакуации средства из аэрозольной упаковки, а также углеводородного пропеллента из пробы. Выявлен большой разброс результатов анализа в зависимости от степени наполнения баллона при эвакуации в стакан-приемник и относительно меньший разброс значений при механическом нарушении герметичности аэрозольной тары. Стоит отметить, что для проведения корректного определения содержания действующих веществ в аэрозольных средствах при отсутствии необходимо-

го штатного переходника-адаптера понадобится провести большее число (минимум 3–5) пробоотборов из разных баллонов с целью исключения грубых промахов и улучшения статистических характеристик. Суммарная погрешность определения аналитов в аэрозольном средстве составила 12%.

Список использованной литературы References

1. Костина М. Н., Мальцева М. М., Лопатина Ю. В., Новикова Э. А., Акулин М. М. Имидаклоприд – новая субстанция для разработки инсектицидных препаратов в России // Дезинфекционное дело. 2004. №3. С. 50–53. [Kostina M. N., Maltseva M. M., Lopatina Yu. V., Novikova E. A., Akulin M. M. Imidacloprid as a new substance for insecticide development in Russia // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2004 (3): 50–53] [In Russian].

2. Elbert A., Haas M., Springer B., Thielert W., Nauen R. Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection // Pest Manag. Sci. 2008. V. 64. P. 1099–1105.

3. Рославцева С. А., Еремина О. Ю., Баканова Е. И., Алексеев М. А., Ибрагимхалилова И. В. Чувствительность лабораторной расы рыжих тараканов *Blatella Germanica* (L.) к инсектицидам // Дезинфекционное дело. 2005. №3. С. 58–62. [Roslavitseva S. A., Eremina O. Yu., Ibragimkhalilova I. V., Bakanova E. I., Alekseev M. A. Baseline susceptibility of laboratory strain of german cockroach *Blatella Germanica* (L.), to insecticides // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2005 (3): 58–62] [In Russian].

4. Рославцева С. А., Еремина О. Ю., Ибрагимхалилова И. В., Баканова Е. И., Алексеев М. А. Чувствительность лабораторных культур комнатных мух *Musca Domestica* L. к инсектицидам // Дезинфекционное дело. 2007. №2. С. 42–47. [Roslavitseva S. A., Eremina O. Yu., Ibragimkhalilova I. V., Bakanova E. I., Alekseev M. A. Baseline susceptibility of laboratory strains of houseflies, *Musca Domestica* L., to insecticides // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2007 (2): 42–47] [In Russian].

5. Гришина Е. А., Рославцева С. А. Изучение ларвицидной активности для комаров инсектицидов из разных химических групп // Дезинфекционное дело. 2008. №1. С. 65–67. [Grishina E. A., Roslavitseva S. A. Study of larvicide activity for mosquitoes insecticide from various chemical groups // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2008 (1): 65–67] [In Russian].

6. Еремина О. Ю., Олифер В. В., Рославцева С. А., Бендрышева С. Н. Исследование ре-

зистентности рыжих тараканов к инсектицидам из различных классов топиальным методом // Дезинфекционное дело. 2015. №3. С. 40–45. [Eremina O. Yu., Olifer V. V., Roslavl'tseva S. A., Bendrysheva S. N. Resistance investigation of croton bugs (*Blatella Germanica* (L.)) to insecticides from different classes by topic method // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2015 (3): 40–45] [In Russian].

7. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Возможности установления изомерного состава действующих веществ в инсектицидных композициях // Дезинфекционное дело. 2016. №1. С. 44–56. [Nosikova L. A., Kochetov A. N. The possibility of establishing isomeric composition of active substances in insecticide compositions // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2016 (1): 44–56] [In Russian].

8. Баканова Е. И., Рославцева С. А., Еремينا О. Ю. Использование синергистов к пиретроидам – перспективное направление в медицинской дезинсекции // Дезинфекционное дело. 1996. №3. С. 46–49. [Bakanova E. I., Roslavl'tseva S. A., Eremina O. Yu. The use of synergists for pyrethroids – a promising direction in medical disinsection // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 1996 (3): 46–49] [In Russian].

9. Баканова Е. И., Рославцева С. А. Инсектицидные средства в аэрозольной упаковке, разрешенные для применения в России: производители, назначение, действующие вещества, достоинства и недостатки // Пест-Менеджмент (РЭТ-Инфо). 2007. №2. С. 22–23. [Bakanova E. I., Roslavl'tseva S. A. Insecticidal agents in aerosol cans are permitted for use in Russia: manufacturers, function, active substances, strengths and weaknesses // Pest-management (ISSN 2076-8462). 2007 (2): 22–23.] [In Russian]

10. Рославцева С. А., Басова Е. Н., Богданова Е. Н., Слободин А. З. Разработка метода определения уровня чувствительности постельных клопов к инсектицидам // Дезинфекционное дело. 2005. №4. С. 53–55. [Roslavl'tseva S. A., Basova E. N., Bogdanova E. N., Slobodin A. Z. Development of determination of the level of bed bugs to insecticides // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2005 (4): 53–55] [In Russian].

11. Богданова Е. Н., Рославцева С. А., Слободин А. З. Постельные клопы (*Hemiptera: Cimicidae*). Современная ситуация в Российской Федерации и дезинсекционные мероприятия против них // Дезинфекционное дело. 2005. №4. С. 55–59. [Bogdanova E. N., Roslavl'tseva S. A., Slobodin A. Z. Bed bugs (*Hemiptera: Cimicidae*), contemporary situation in Russian Federation and disinfection measures against them // Disinfection

affairs (ISSN 2076-457X). 2005 (4): 55–59] [In Russian].

12. Хряпин Р. А., Юнаков П. А., Пугаев С. Н., Матвеев А. А. Новые, необычные и редко встречающиеся объекты медицинской дезинфекции в жилых и производственных помещениях г. Москвы // Дезинфекционное дело. 2016. №4. С. 38–42. [Hryapin R. A., Yunakov P. A., Pugayev S. N., Matveev A. A. The new, unusual and seldom found subjects to medical disinsection from residential and production rooms of Moscow // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2016 (4): 38–42] [In Russian].

13. Хряпин Р. А., Пугаев С. Н., Матвеев А. А. Данные о распространении тропического постельного клопа *Cimex hemipterus* F. на территории Российской Федерации // Пест-Менеджмент. 2017. №2. С. 22–24. [Hryapin R. A., Pugayev S. N., Matveev A. A. Data on the distribution of the tropical bed bug *Cimex hemipterus* F. on the territory of the Russian Federation // Pest management (ISSN 2076-8462). 2017 (2): 22–24.] [In Russian].

14. ГОСТ Р 51697–2000 Товары бытовой химии в аэрозольной упаковке. Общие технические условия (дата введения 01.01.2002). [GOST R 51697-2000 Household chemical goods in aerosol packing. General technical conditions (the date of introduction of 01.01.2002)] [In Russian].

15. Р 4.2.2643–10 Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. С. 52–71. [R 4.2.2.643-10 Methods of laboratory research and testing of disinfectants to assess their effectiveness and safety. M.: Federal center of hygiene and epidemiology of Rospotrebnadzor, 2010: 52–71] [In Russian].

16. Крейнгольд С. У. Практическое руководство по химическому анализу дезинфекционных препаратов, Экспресспринт, Москва (2002), с. 156. [Kreyngold S. U. A practical guide to chemical analysis disinfection drugs. Moscow: Ekspressprint Publ., 2002. 156 p.] [In Russian].

17. Крейнгольд С. У. Спектрофотометрическое определение пиретроидов в некоторых аэрозольных инсектицидных средствах // Дезинфекционное дело. 1999. №1. С. 38–39. [Kreyngold S. U. Spectrophotometric determination of some pyrethroids in insecticidal spray means // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 1999 (1): 38–39] [In Russian].

18. МУК 4.1.3044–12 Определение остаточных количеств имидаклоприда в семенах и масле льна методом высокоэффективной жидкостной

хроматографии (дата введения 08.10.2012). [MUK 4.1.3044-12 Determination of residual quantities of Imidacloprid in seeds and flax oil by high performance liquid chromatographie (date of introduction 08.10.2012)] [In Russian].

19. Thuyet D. Q., Yamazaki K., Phong T. K., Watanabe H., Nhung D. T. T., Takagi K. Determination of imidacloprid in paddy water and soil by liquid chromatography electrospray ionization-tandem mass spectrometry // Журн. Аналит. химии. 2010. Т. 65. №8. С. 861 – 865. [Thuyet D. Q., Yamazaki K., Phong T. K., Watanabe H., Nhung D. T. T., Takagi K. Determination of imidacloprid in paddy water and soil by liquid chromatography electrospray ionization-tandem mass spectrometry // Journal of Analytical Chemistry (ISSN 1061-9348). 2010. 65(8): 843–847] [In English].

20. Schöning R., Schmuck R. Analytical determination of imidacloprid and relevant metabolite residues by LC MS/MS // Bull. of Insectology. 2003. 56(1): 41–50.

21. Baig S. A., Akhter N. A., Ashfaq M., Asi M. R., Ashfaq U. Imidacloprid residues in vegetables, soil and water in the southern Punjab, Pakistan // J. Agric. Techn. 2012. 8(3): 903–916.

22. Guzsvány V. J., Papp Z. J., Lazić S. D., Gaál F. F., Bjelica L. J., Abramović B. F. A rapid spectrophotometric determination of imidacloprid in selected commercial formulations in the presence of 6-chloronicotinic acid // J. Serb. Chem. Soc. 2009. 74(12): 1455–1465.

23. Бойко Т. В., Герунова Л. К., Герунов Т. В., Гонохова М. Н., Гончаров Д. С., Погодин И. С., Лукша Е. А. Определение остаточных количеств имидаклоприда и тиарклоприда в биологических объектах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Токсикол. вестник. 2013. №4. С. 32–37. [Boyko T. V., Gerunova L. K., Gerunov T. V., Gonohova M. N., Goncharov D. S., Pogodin I. S., Luksha E. A. Detection of residual imidacloprid and thiarclorpid in bio objects with a high performance liquid chromatography method // Toxicological Bulletin (ISSN 0869-7922). 2013 (4): 32–37] [In Russian].

24. МУК 4.1.1390-03 Определение остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, огурцах, томатах, сахарной свекле, картофеле, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (дата введения 16.03.2003). [MUK 4.1.1390-03 Determination of residual quantities of imidacloprid in water and soil of cucumbers, tomato, sugar beet, potatoes, peppers and eggplant by the method of high performance liquid chromatographie (date of introduction 16.03.2003)] [In Russian].

25. МУК 4.1.1802-03 Методические указания по определению остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, зерне и соломе зерновых колосовых культур, картофеле, пастбищных травах, огурцах, томатах и плодовых семечковых культурах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (дата введения 16.03.2003). [MUK 4.1.1802-03 Methodical instructions by definition of the residual quantities of Imidacloprid in water, soil, grain and straw of cereal crops, potatoes, rangeland grasses, cucumbers, tomatoes and fruit pome crops by high performance liquid chromatography (date of introduction 16.03.2003)] [In Russian].

26. Hafeez A., Iqbal S., Tawab I. A., Bhutto A., Uddin R., Anwar F. Liquid chromatographic separation and quantification of imidacloprid in different modes of formulations // Am-Euras. J. Agric. & Environ. Sci. 2015. 15(12): 2381–2386.

27. Farouk M., Hussein L. A. A., El Azab N. F. Different techniques for determination of imidacloprid insecticide residues // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2013. dx.doi.org/10.1080/03067319.2013.782489.

28. Бойко Т. В., Герунова Л. К., Герунов Т. В., Гонохова М. Н. Судебно-ветеринарная экспертиза при отравлении животных Конфидором экстра® // Вестник Крас.ГАУ. 2016. №1. С. 149–156. [Boyko T. V., Gerunova L. K., Gerunov T. V., Gonohova M. N. Forensic veterinary examination in case of animals by Konfidor extra® // Vestnik KrasGAU (ISSN 1819-4036). 2016 (1): 149–156] [In Russian].

29. Инструкция по применению инсектицидного средства «Конфидант» производства НП ЗАО «Росагросервис», Россия (дата введения 04.03.2004). [Manual application of insecticidal means «Confidant» production of NP JSC «Rosagroservis», Russia (date of the introduction of 04.03.2004)] [In Russian].

30. Махнева Т. В., Чепко В. И., Захарченко А. В., Чижов А. И., Дубинский Д. Ю., Рябов В. В., Коломников Г. И., Кудрявцева Е. Е., Ильин И. Ю., Тополянский Б. Е., Новиков В. С., Помогаева Л. С., Куршин Д. А., Сусло М. А., Чуев И. П. Вклад отечественных производителей средств дезинфекции, дезинсекции и дератизации в развитие дезинфекционного дела в Российской Федерации // Дезинфекционное дело. 2006. №3. С. 17–22. [Makhneva T. V., Chepko V. I., Zakharchenko A. V., Chijov A. I., Dubinski D. Yu., Ryabov V. V., Kolomnikov G. I., Kudriavtseva E. E., Iljin I. Yu., Topolyanski B. E., Novikov V. S., Pomogaeva L. S., Kurshin D. A., Suslo M. A., Chuev I. P. Deposit of producers means of disinfection, disinsection and deratization in development of disinfection means

of Russian Federation // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2006 (3): 17–22] [In Russian].

31. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Установление изомерного состава инсектицидной субстанции циперметрин методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. №1. С. 76–82. [Nosikova L. A., Kochetov A. N. The establishment of the isomeric composition of the substance cypermethrin insecticide by the method of reversedphase HPLC // Fine chemical technology (ISSN 2410-6593). 2017 12(1): 76–82] [In Russian].

32. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Возможности определения лямбда-цигалотрина в микрокапсулированных инсектицидных композициях // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. №1. С. 45–52. [Novikova L. A., Kochetov A. N. Possibility of determination of lambda-cyhalothrin in a microencapsulated insecticidal compositions // Fine chemical technology (ISSN 2410-6593). 2016 11(1): 45–52] [In Russian].

33. Махнева Т. В. Барьеры на пути развития дезинфекционного рынка // Дезинфекционное дело. 2016. №4. С. 51–55. [Makhneva T. V. Barriers to development of disinfection market // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2016 (4): 51–55] [In Russian].

Methodical approaches to determination of insecticidal substances (imidacloprid, and tetramethrin in the presence of piperonyl butoxide) in an aerosol medium

Nosikova L. A.,^{1,2} Kochetov A. N.,^{1,3} Matveev A. A.³

¹Nosikova L. A., Ph. D. (Chemistry), senior researcher A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), (31, Leninsky Pr, Moscow, 119991, Russia); associate professor M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Russia Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia), E-mail: nosikova_lyubov@mail.ru., ResearcherID 679715.

²Kochetov A. N., Ph. D. (Chemistry), Head of chemical laboratory Moscow City Center for Disinfection, (9, Yaroslavskoye highway, Moscow, 129337, Russia), E-mail: kochchem@mail.ru., ResearcherID: 213376.

³Matveev A. A., Head of laboratory of biocontrol Moscow City Center for Disinfection, (9, Yaroslavskoye highway, Moscow, 129337, Russia).

Describes the definition of imidacloprid by the method RP HPLC in isocratic mode and tetrametrin by

GC. Joint determination by HPLC of representatives of neonicotinoids (imidacloprid) and pyrethroids (tetramethrin) prevents additive synergist piperonyl butoxide. Attempted separation of piperonyl butoxide (PPB) and tetramethrin using different types of stationary phases by the method RP HPLC with gradient elution using as mobile phase systems based on acetonitrile and water were not successful. Separation and detection of these components was carried out by GC using a capillary trivial column and flameionization detection the limit of detection is 0.005 mg/ml to PPB and 0.05 mg/ml for tetramethrin. The threshold determination of imidacloprid by HPLC method is 0.001 mg/ml ($\lambda = 280$ nm). Was used the simplest options of evacuation means of aerosol packaging, as well as hydrocarbon propellant from the sample. Revealed a large spread of analytical results depending on the degree of filling of the container during the evacuation in a glassreceiver and a relatively smaller variation in mechanical leakage of the aerosol containers. It should be noted that for the correct determination of the content of active substances in aerosol means in the absence of the required standard adapter adapter, you will need to spend more (at least 3-5) of sampling from different cylinders to avoid gross blunders and improvements of the statistical characteristics. The total error of the determination of an analyte in the aerosol medium was 12%.

Key words: insecticides, imidacloprid, tetramethrin, piperonyl butoxide, PPB, definition, isomers, reversephase HPLC, «pest control», GC, aerosol insecticidal agents, synergist, neonicotinoid, pyrethroids triclosan, disinfectants.