

Аспекты производства и контроля микрокапсулированных инсектицидных композиций

II. Аналитическое определение инсектицидных субстанций хроматографическими методами

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

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), 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

Рассмотрены возможности использования метода ВЭЖХ и ГЖХ при определении сложных многокомпонентных смесей инсектицидных субстанций в коммерческих композициях, произведенных с использованием технологии микрокапсулирования. Зачастую при анализе композиций, включающих инсектициды различных классов, приходится комбинировать оба метода (ВЭЖХ и ГЖХ) или использовать дорогостоящие масс-селективные типы детектирования. Дополнительно были опробованы варианты проведения оценки содержания субстанций в растворах инсектицидных микрокапсулированных средств, осуществлены различные комбинации проведения пробоподготовки и непосредственно аналитического определения. Содержание действующих веществ является важным фактором при определении пригодности средства (рабочих растворов), при этом были рассмотрены представители основных классов инсектицидных субстанций (пиретроидов, фосфорорганических производных, неоникотиноидов, фенилпиразолонов, карбаматов и пирролов). На модельных растворах установлены возможности и ограничения группового определения субстанций в препаратах с использованием стандартного хроматографического оборудования.

Ключевые слова: микрокапсулированные средства, инсектицидные субстанции, определение содержания, pest control, действующее вещество, пиретроиды, фосфорорганические производные, неоникотиноиды, фенилпиразолоны, карбаматы, пирролы, ОФ ВЭЖХ (обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография), ГЖХ (газожидкостная хроматография).

Введение

Микрокапсулированная форма, безусловно, остается одной из актуальных и востребованных форм применения инсектицидных субстанций при использовании профессиональным контингентом и населением в быту. В предыдущих публикациях мы рассмотрели вопросы, касающиеся определения размеров частиц в микрокапсулированных инсектицидных композициях (МИК) для отнесения их к определенным классам препаратов, и фракционного состава средств [1]. Опробовали подходы к аналитическому определению субстанций методом ГЖХ для некоторых пиретроидных инсектицидов и хлорпирифоса, входящих в состав МИК [2]. Данная работа дополняет эти исследования и позволяет методически рассмотреть весь комплекс вопросов, относящихся к анализу сложных многокомпонентных МИК, как уже представленных на рынке, так и тех, которые только могут быть предложены в будущем.

Стоит отметить, что, несмотря на приведенные в литературе сведения о резистентности насекомых к инсектицидам, до сих пор тенденции к продолжению использования простых монокомпонентных рецептур просматриваются довольно отчетливо [3]. Возможно, производители МИК перекладывают на конечных пользователей (предприятия, оказывающие услуги дезинсекционного профиля, или рядовые потребители) ответственность за обработку объектов той или иной комбинацией нескольких МИК в целях преодоления возможной резистентности к одному инсектициду (группе производных одного класса). Таким образом производители поддерживают высокие постоянные продажи и минимизируют затраты на регистрацию и продвижение новых более сложных продуктов.

Существует еще одно перспективное направление развития МИК – природные многокомпонентные масла/экстракты [4, 5], которые в буду-

Таблица 1

**Условия хроматографирования и примерные времена удерживания субстанций
в проанализированных инсектицидных композициях**

Группа	Производное/CAS Number	Условия хроматографирования и времена удерживания		Рисунок
		ГЖХ* [2, 11]	ОФ ВЭЖХ**	
Карбаматы	Байгон [114-26-1]	–	4,3 мин	1А,В,С
Неоникотиноиды	Имидаклоприд [138261-41-3]	–	3,5 мин	3В
	Ацетамиприд [135410-20-7]	–	3,8 мин	3D
Фенилпиразолы	Фипронил [120068-37-3]	–	8,4 мин	4А
Пиретроиды	Тетраметрин [7696-12-0]	10,4–10,6 мин	16,5 мин	1А,В
	Перметрин [52645-53-1]	14,7–15,1 мин	–	–
	Циперметрин [52315-07-8]	17,8–18,6 мин	33,0–39,0 мин	2В
	λ-Цигалотрин [91465-08-6]	12,1–12,5 мин	35,8 мин	1С
	β-Цифлутрин [68359-37-5]	–	18,7–21,5 мин	3А,В,С
	Дельтаметрин [52918-63-5]	25,5–26,9 мин	38,8 мин	1С
	Этофепрокс [80844-07-1]	–	62,2 мин	1В, 4А
ФОСы/тиоФОСы	Хлорпирифос [2921-88-2]	5,9 мин	16,8 мин	2С, 3D
Пирролы	Хлорфенапир [122453-73-0]	–	16,4 мин	4В
Синергисты	ППБ*** [51-03-6]	9,6 мин	15,7 мин	4А

* – условия программирования термостата: 220°C (2 мин) – до 270°C (со скоростью 10°C/мин) – изотерма 270°C (23 мин); $T_{исп} = 250^\circ\text{C}$ (деление потока 1:80); $T_{детект} = 280^\circ\text{C}$; $P(N_2) = 75 \text{ кПа}$, $V(N_2) = 20 \text{ см}^3/\text{мин}$, $V(\text{воздух}) = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$, $V(\text{сбросной}) = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$; объем пробы = 1 мкл

** – условия термостата: $22 \pm 2^\circ\text{C}$; длина волны детектора = 280 нм; объем пробы = 20 мкл; подвижная фаза $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH}$ (70 : 30 : 1); $\lambda = 280 \text{ нм}$, скорость элюирования = 0.5 мл/мин (изократический режим)

*** – пиперонилбутосид

щем могут образовать новый сегмент продукции *green chemistry* (прим. ред.: зеленая химия, англ. *green chemistry* – научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, положительно влияющее на окружающую среду. Как научное направление возникло в 90-е годы XX века. ru.wikipedia.org). За счет капсулообразования возможно предохранить многокомпонентные сложные композиции, содержащие природные соединения, в потенциальных МИК от различных внешних воздействий (устойчивость к гидролизу, окислению, фотоустойчивость). Однако в настоящее время такие композиции на рынке не представлены. Опыт анализа данных композиций, не заключенных в микрокапсулированную форму [6], показывает, что приходится сталкиваться не с проблемой извлечения множества компонентов природных композиций из матриц, а с такими сложностями, как выбор опорного, или реперного, набора соединений, по которым должно осуществляться нормирование, и привлечение в процессе анализа универсальных и дорогостоящих типов хроматографического разделения с масс-селективным

детектированием [7–10]. По этим причинам мы выносим анализ данных гипотетических МИК за рамки настоящего исследования, концентрируясь в первую очередь на существующих композициях.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие аналитические стандарты: «Бета-цифлутрин» 98.3% (СОП 29-05, НПК «Блок-1», Россия), «Циперметрин» 96.4% (ГСО 7736-99, НПК «Блок-1», Россия), «Дельтаметрин» 98.1% (ГСО 7500-98, НПК «Блок-1», Россия), «Лямбда-цигалотрин» 97.5% (ГСО 7732-99, НПК «Блок-1», Россия), «Хлорпирифос» 99.5% (ГСО 7418-97, НПК «Блок-1», Россия), «Имидаклоприд» 99.5% (СОП 28-06, НПК «Блок-1», Россия), «Фипронил» 98.4% (ГСО 8629-2004, НПК «Блок-1», Россия), а также другие технические субстанции с паспортным содержанием действующего вещества более 96%.

Использовали следующие реагенты и сольвенты: изопропанол (х. ч., ГОСТ 18300-87), хлороформ (х. ч., ТУ 6-09-06-4263), ацетон (для хроматографии ТУ СОМР 2-044-96), 1,4-диоксан

(ч. д. а., ГОСТ 10455-80), уксусная кислота (х. ч., ГОСТ 61-75), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72), ацетонитрил (для ВЭЖХ, Panreac, Испания) использовались без предварительной очистки.

Проведение ВЭЖХ в сочетании с УФ-детектированием осуществляли на хроматографе Waters 490 (Waters Ltd., Watford, UK), оснащенный насосом Altex модели 110А, инжектором Rheodyne с объемом петли 20 мкл, УФ-детектором модели 490 с переменной длиной волны. Использовали колонку из нержавеющей стали: (4.6–150 мм), заполненную Reprosil ODS A, зернением 5 мкм («Элсико», Россия). Подвижная фаза предварительно дегазировалась при помощи ультразвуковой установки, скорость потока при элюировании 0.5 мл/мин, соотношение компонентов указано в подписи к *табл. 1*. Детектирование осуществляли при 280 нм (температура комнатная). Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1.52i, Россия).

Газохроматографические исследования проводили, используя аналитический газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (ЗАО «Хроматэк», 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 ниже в подписи к *табл. 1*.

В процессе работы готовили премиксы анализируемых субстанций в хлороформе с концентрациями 5–10 мг/мл. Разбавлением премиксов изопропанолом до концентраций 0.02–0.30 мг/мл удалось 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.

В процессе исследования оценивали содержание действующих веществ в МИК, прошедших обязательную государственную регистрацию: «Экстермин-Ц» (ООО НПЦ «Родемос», Россия), «Экстермин-Ф» (ООО НПЦ «Родемос», Россия), «ЭФФЕКТИВ» (ООО «Алина Нова Проф», Россия), «ЭФФЕКТИВ экстра» (ООО «Алина Нова Проф», Россия), «Латэ» (ООО «Алина Нова Проф», Россия), «ФЛИП» (ООО «Алина Нова Проф», Россия) и препаратах зарубежного производства «Сольфак МЭ 5%» («Байер АГ», Германия), «Сольфак Дуо СК 7,5» («Байер АГ», Германия), которые можно с некоторыми оговорками отнести к ми-

крокапсулированным. Дополнительно приводилось определение многокомпонентного инсектицидного средства в форме концентрата эмульсии «Форсайт-Про» (ООО «Алина Нова Проф», Россия).

Осуществление пробоподготовки для МИК подробно в различных вариантах исполнения описано ранее [2] и сводилось к приготовлению раствора средства чередованием стадий экстракционного извлечения при помощи магнитной мешалки и ультразвуковой обработки на установке «Кристалл-2,5» (ОАО «ОКТБ Кристалл», Россия), после чего экстракт отфильтровывали через бумажный фильтр (белая лента) и хроматографировали.

Результаты и их обсуждение

Сходство пробоподготовки при анализе МИК, осуществляемом методом ГЖХ или ВЭЖХ, очевидна. Пробоподготовка достаточно легко производится при использовании обычных сольвентов и дополнительной ультразвуковой обработки получаемых растворов. Единственное требование к используемому растворителю/ям при проведении определения методом ОФ ВЭЖХ – близкая полярность и хорошая смешиваемость с компонентами подвижной фазы. На эту роль хорошо подходят 1,4-диоксан, низшие спирты, ацетон и ацетонитрил (не подходят бензол, толуол, хлороформ, гексан). Необходимо заметить, что использование метода ГЖХ не накладывает каких-либо серьезных ограничений на сольвенты [2, 11]. Иногда склоняются к выбору экзотических и дорогостоящих растворителей, например диметилацетамида [12], без осуществления дополнительной ультразвуковой обработки. Подразумевается, что при этом полностью растворяется оболочка МИК – но так ли это? Вопрос остается дискуссионным. Проведенные нами ранее и настоящие исследования не выявили серьезных отклонений при извлечении действующих веществ из состава МИК с использованием комбинации любого из приведенного ряда растворителя/ей и ультразвуковой обработке полученной системы. В целях унификации для всех рассмотренных композиций мы предлагаем самый доступный и нетоксичный сольвент – изопропанол, применение которого не приносит существенных ограничений для осуществления анализа любым методом.

Гораздо сложнее выработать общий унифицированный подход в анализе инсектицидов различных классов, опираясь только на один хроматографический метод.

Ранее был описан пример определения мик-рокапсулированных средств методом ГЖХ

с пламенно-ионизационным детектированием в «классических» условиях – программирование градиента термостата колонки по температуре [2]. Однако данный метод может быть использован только для «летучих» соединений (ФОСы, пиретроиды), тогда как другие классы «малолетучих» инсектицидов оказываются вне рассматриваемой аналитической практики. С другой стороны, метод ОФ ВЭЖХ также не может применяться для скрининга продукции любого состава, что ранее было продемонстрировано при рассмотрении композиций, содержащих в своем составе тетраметрин и синергист пиперонилбутоксид одновременно [11]. Проблема скрининга одного класса соединений может быть успешно решена путем использования дорогостоящих подходов с применением хроматографического оборудования [13]. Другое дело – определение представителей различных классов инсектицидов, требующее большую гибкость и альтернативность подходов.

Стратегия подбора оптимальных условий определения методом ОФ ВЭЖХ представителей сразу нескольких групп действующих веществ базируется на выборе стартовых условий проведения хроматографического определения: типа детектирования (конкретной длины волны), полярности подвижной фазы, скорости элюирования, температуры термостатирования, типа неподвижной фазы хроматографической колонки. Ниже приводятся литературные сведения об использовании оборудования и условиях анализа много-

компонентных инсектицидных композиций. Рекомендуемые нами условия и примеры определения приведены в *табл. 1* и на соответствующих рисунках 1–4.

Мы постарались унифицировать методику анализа методом ОФ ВЭЖХ с ранее описанными условиями определения представителей инсектицидов следующих классов: фенилпиразолонов [14, 15], неоникотиноидов [11, 15], пиретроидов [11, 15–17] и ФОСов [14, 16]. Используемая в работе колонка, а также условия элюирования и детектирования позволили определить все классы применяемых в настоящее время инсектицидов. В ходе работы была подтверждена эффективность установленной ранее последовательности [2] проведения пробоподготовки: приготовление раствора в диапазоне преимущественно от 0.04 до 4.0% по средству и далее осуществление ультразвуковой обработки раствора, при чередовании с перемешиванием на магнитной мешалке. Извлечение действующих веществ для всех исследованных МИК, осуществленное подобным образом, приводило к максимальным значениям содержания аналитов.

На *рис. 1А,В* приведены хроматограммы, на которых представлены примеры определения МИК с комбинацией карбамата (байгон) и пиретроидов (тетраметрин и этофенпрокс), а также с концентратом эмульсии байгона, лямбдацигалотрином и дельтаметрином (*рис. 1С*). Из представленных хроматограмм видно, что удалось разде-

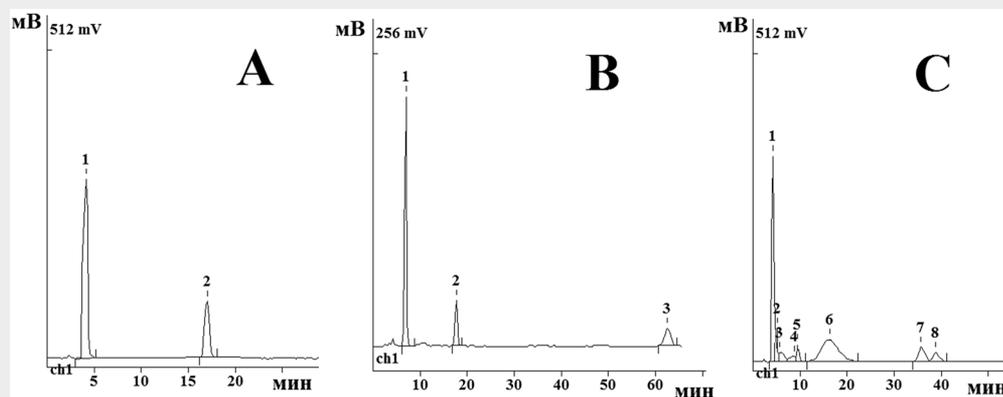


Рис. 1. Хроматограммы композиций:

А – «ЭФФЕКТИВ» (ООО «Алина Нова Проф», Россия); 2,0%-й раствор в изопропанолe (1 – байгон; 2 – тетраметрин)

В – «ЭФФЕКТИВ экстра» (ООО «Алина Нова Проф», Россия); 2,0%-й раствор в изопропанолe (1 – байгон; 2 – тетраметрин; 3 – этофенпрокс)

С – «Форсайт-Про» (ООО «Алина Нова Проф», Россия); 2,0%-й раствор в изопропанолe (1 – байгон; 7 – лямбдацигалотрин; 8 – дельтаметрин)

СРЕДСТВА И ТЕХНОЛОГИИ

лять пиретроиды между собой и детектировать байгон (представитель ряда карбаматов). Длина волны детектирования в 280 нм является универсальной при детектировании пропоксура [18], однако полярность элюирующей фазы мы скорректировали относительно описанных примеров определения [19], как и вариант проведения пробоподготовки. В приведенных примерах удалось осуществить разделение всех заявленных действующих веществ МИК, однако при одновременном содержании, к примеру, лямбда-цигалотрина и циперметрина или тетраметрина и синергиста пиперонилбутоксиды (ППБ) необходимо дополнительно проводить определение методом ГЖХ [2]. Напротив, только использование техники ГЖХ не позволит осуществить определение байгона. В таких случаях необходима комбинация двух подходов – ГЖХ и ВЭЖХ.

По аналогии с проведением анализа методом ГЖХ, при исследовании методом ОФ ВЭЖХ также, по хроматограммам, можно идентифицировать тип использованного строительного блока для формирования МИК – полимерное сырье синтетического происхождения или природные капсулообразователи. Так, на рис. 2 приведены хроматограммы «полимерной» (рис. 2А) и «природной» (рис. 2В,С) матриц капсулообразователей МИК. Как видно из представленных хроматограмм, суммарное число детектированных компонентов в случае «полимерного» состава МИК значительно меньше, что ранее подтверждалось и методом ГЖХ [2], при этом использование «природных» капсулообразователей может привести к асимметрии пиков на хроматограммах за счет наложения сигналов близких по по-

лярностям компонентов и действующего вещества (рис. 2С). В таких случаях предпочтительнее использовать метод ГЖХ, где разделение осуществляется скорее исходя из параметров летучести компонентов, нежели по разнице в полярности (ВЭЖХ), однако при использовании последнего подхода возможна корректировка результата с учетом асимметрии пика в программном обеспечении при обработке хроматограмм. Необходимо отметить, что исследователи не всегда придают «матрице» большое значение, считая, что выбор растворителя должен нивелировать проявление любых матричных эффектов [12]. Нам же представляется, что дополнительная информация подобного рода чрезвычайно важна для дополнительного подтверждения подлинности продукции и даже принадлежности к определенной партии.

Возвращаясь к субстанциям, стоит упомянуть, что аналитически задача группового определения неоникотиноидов успешно решена [20–23], однако при этом методом ГЖХ не определяется имидаклоприд [23]. С разной степенью успешности имидаклоприд определяется методом ВЭЖХ с детектированием при 220 нм [22, 23], 270 нм [24–26] и 280 нм [27]. Мы выбрали наиболее универсальную (т. е. учитывающую спектральные характеристики представителей других классов инсектицидов) длину волны – 280 нм, при этом подобранной полярности подвижной фазы оказалось достаточно, чтобы получить приемлемое время удерживания не хуже, чем в работах, описанных в [22, 23], см. рис. 3В. При одновременном нахождении в составе МИК двух гомологов – имидаклоприда и ацетамиприда – трудно осу-

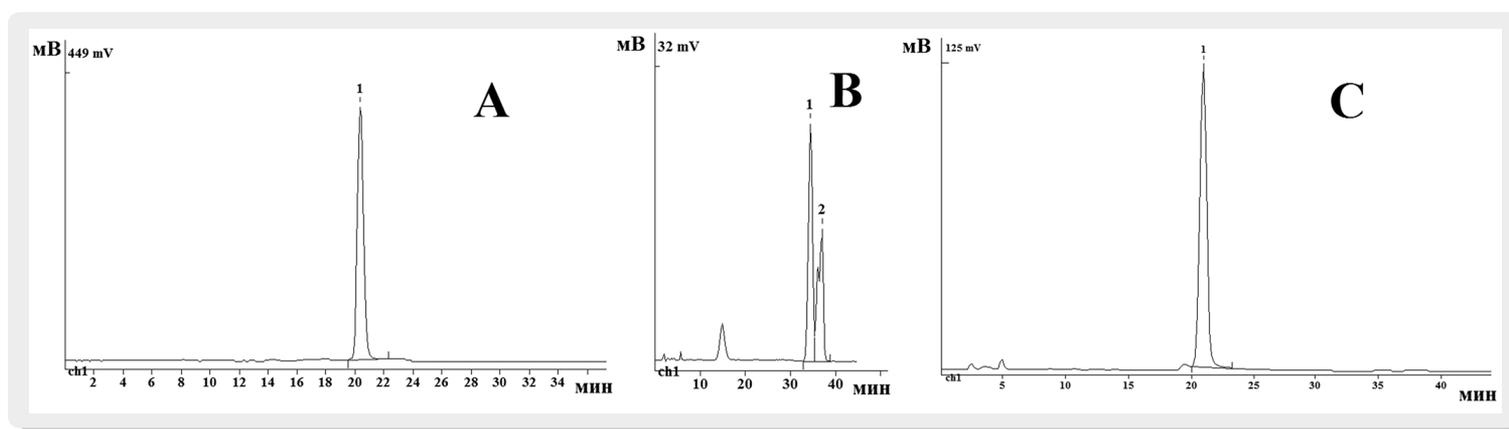


Рис. 2. Хроматограммы композиций:

А – «Латэ» (ООО «Алина Нова Проф», Россия); 0,48%-й раствор в изопропанол (1 – хлорпирифос)

В – «Экстермин-Ц» (ООО НПЦ «Родемос», Россия); 1,0%-й раствор в изопропанол (1,2 – циперметрин)

С – «Экстермин-Ф» (ООО НПЦ «Родемос», Россия); 1,0%-й раствор в изопропанол (1 – хлорпирифос)

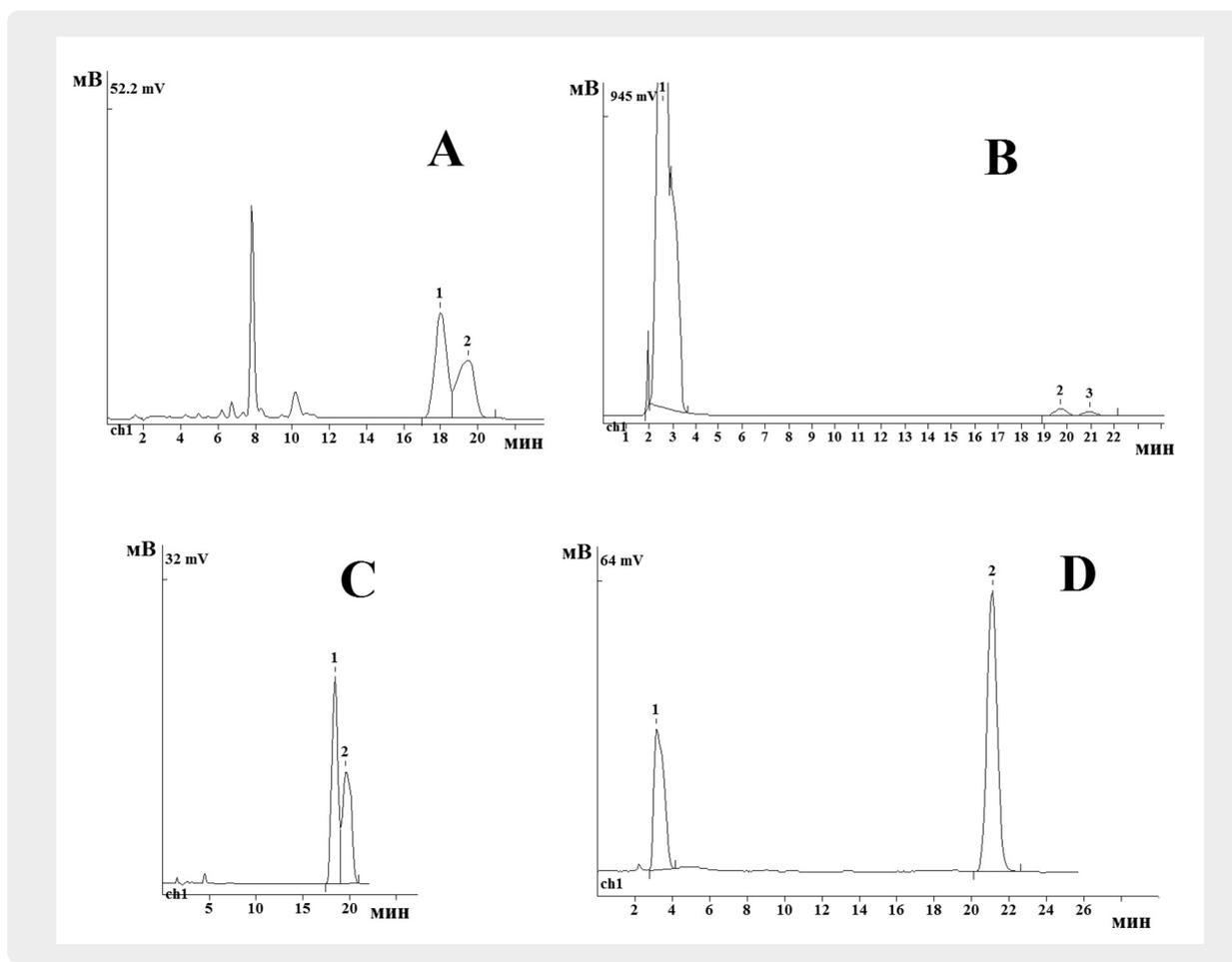


РИС. 3. Хроматограммы композиций:

А – «Сольфак МЭ 5%» («Байер АГ», Германия); 2,0%-й раствор в изопропаноле (1,2 –цифлутрин)

В – «Сольфак Дуо СК 7,5» («Байер АГ», Германия); 4,0%-й раствор в изопропаноле (1 – имидаклоприд; 2,3 – бета-цифлутрин)

С – «Бета-цифлутрин» (СОП 29-05, НПК «Блок-1», Россия); 0,10%-й раствор в изопропаноле (1,2 – бета-цифлутрин)

Д – «Ацетамиприд» («Байер АГ», Германия) и «Хлорпирифос» (ГСО 7418-97, НПК «Блок-1», Россия); 0,012% и 0,020% соответственно, раствор в изопропаноле (1 – ацетамиприд; 2 – хлорпирифос)

ществлять их раздельное определение с приемлемой точностью. Даже использование неподвижных фаз более высокого уровня с меньшим зернением сорбента и градиентного элюирования [22, 23], в отличие от использованной в данной работе комбинации обычной хроматографической колонки и изократического режима элюирования, не приводит к существенному увеличению разрешения аналитических сигналов ацетамиприда и имидаклоприда. Стоит отметить, что в предложенных нами условиях близкие характеристики полярности ацетамиприда и имидаклоприда приводят к сложности в определении обо-

их гомологов с высокой селективностью одновременно (рис. 3В,Д; табл. 1). Это необходимо учитывать при разработке методик определения МИК, одновременно содержащих оба этих гомолога, используя в качестве стартовых условий предложенные в работах [24, 25, 27].

Анализ данных выявил, что в случае с МИК, содержащих смесь гомологов пиретроидного ряда – цимерметрин и лямбдацигалотрин, стоит использовать, по-видимому, метод ГЖХ. Однако в случае наличия в рецептуре МИК более липофильного производного – дельтаметрина, предложенные нами условия в рамках метода ОФ ВЭЖХ не

СРЕДСТВА И ТЕХНОЛОГИИ

мешают детектированию каждого из этих пиретроидов по отдельности (рис. 1С).

Стоит отметить, что при определении, помимо имидаклоприда, пиретроида бета-цифлутрина в составе препарата «Сольфак Дуо СК 7,5» (рис. 3В) и «Сольфак МЭ 5%» (рис. 3А) было обнаружено значительное отличие в форме детектируемых сигналов от сигналов аналитического стандарта бета-цифлутрина (рис. 3С). Соотношение сигналов с одинаковыми временами удерживания, характерное для цифлутрина/бета-цифлутрина (рис. 3 А-С) может явно говорить о различном изомерном составе в композициях одного производителя (61/39) и аналитическом стандарте (56/43). Насколько велики эти отличия и какое сырье потенциально обладает большей инсектицидной активностью – предмет отдельного исследования, однако в случае МИК «Экстермин-Ц» (рис. 2В) подобный анализ осуществить становится возможным как с привлечением метода ОФ ВЭЖХ [17], так и ГЖХ [2].

Условия хроматографического определения для МИК, содержащей фипронил (производное ряда фенилпиразолонов), были выбраны исходя из ранее проведенного скрининга инсектицидных гелеобразных приманок, содержащих данную субстанцию [14], и инсектородентицидных средств [28]. В рассмотренных условиях при определении становится возможным детектирование всех инкапсулированных производных – фипронила, этофенпрокса (пиретроидный инсектицид) и синергиста – пиперонилбутоксид, см. рис. 4А. Более детально фипронил в составе МИК можно

рассматривать при хроматографировании на хиральных стационарных фазах [29], что может служить дополнительной оценкой подлинности субстанции/композиции (по соотношению изомеров в субстанции), однако сложно отнести подобного рода определение к рутинным.

Отдельно стоит остановиться на возможности использования хлорфенапира в составе МИК. Данное производное относится к относительно новому классу инсектицидов – пирролам, и хотя к данному производному, скорее всего, отсутствует высокий уровень резистентности [30–32] при сохранении на поверхностях достаточно длительного остаточного действия [30], тем не менее в настоящее время рецептуры, содержащие данную субстанцию в составе МИК, отсутствуют. Несмотря на это, мы попытались смоделировать возможность определения хлорфенапира с использованием предложенного универсального подхода и стандартного оборудования (рис. 4В). Хлорфенапир определяют методом ГЖХ с масс-спектрометрическим детектированием [33, 34] и различными вариантами ВЭЖХ [35–37]. Мы остановились на универсальной длине волны детектирования 280 нм, хотя большинство авторов используют значение 260 нм [35–37] как оптимальное, в том числе и в случае многокомпонентных систем [35]. Значение аналитического сигнала (в относительных единицах) уменьшается в ряду от 250 до 300 нм, принимая значения 1.00 (250 нм) – 0.63 (280 нм) – 0.08 (300 нм). Таким образом, выбор универсальной длины детектирования для большинства инсектицидов в 280 нм для

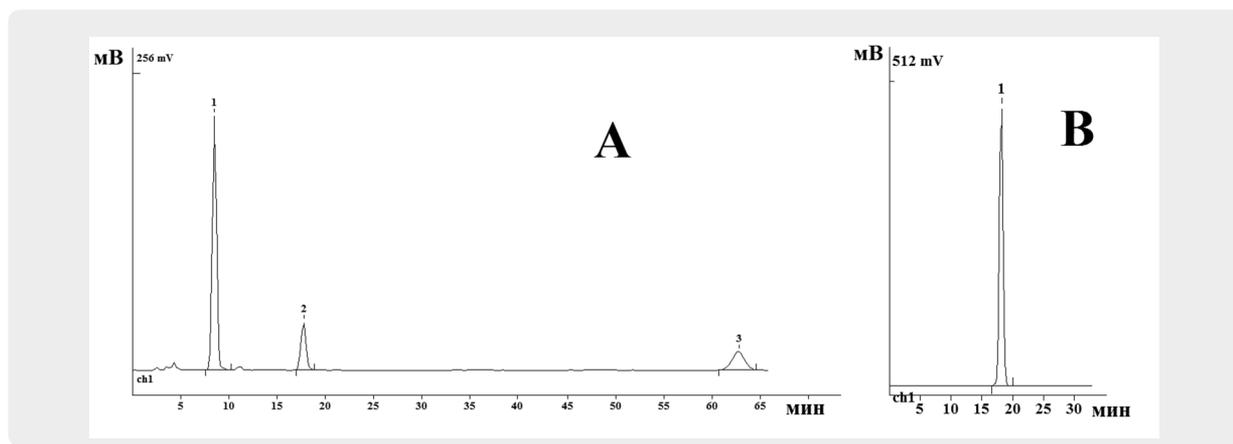


Рис. 4. Хроматограммы композиций:

А – «ФЛИП» (ООО «Алина Нова Проф», Россия); 1,0%-й раствор в изопропаноле (1 – фипронил; 2 – ППБ (пиперонилбутоксид; 3 – этофенпрокс)
В – «Хлорфенапир» (Китай); 0,10%-й раствор в изопропаноле (1 – хлорфенапир)

хлорфенапира реализуется без значительной потери в чувствительности за счет уменьшения спектральной характеристики (молярного коэффициента поглощения). Это же утверждение можно применить и для представителя тиофосов – хлорпирифоса, определение которого, в целях получения максимальной чувствительности, иногда осуществляют при весьма экзотических – 220 нм [38]. Предложенные условия детектирования хлорпирифоса при 280 нм (рис. 2С, 3D) лишь незначительно отклоняются от максимума в диапазоне от 250 до 340 нм, фиксируемого при 290 нм [16].

Иногда микрокапсулированные формы инсектицидов используются совместно в гелеобразных формах [39], при этом проявляются синергетические эффекты, не достижимые в монопрепаративных МИК [40]. При анализе подобных гелеобразных композиций при осуществлении пробоподготовки целесообразно использовать подходы, ранее рассмотренные применительно к анализу гелеобразных композиций [14]. При осуществлении пробоподготовки в описанных условиях [14], разрушение МИК должно протекать беспрепятственно.

Резюмируя, можно констатировать, что рекомендованные условия определения методом ОФ ВЭЖХ позволяют решать большинство аналитических задач для МИК без комбинирования градиентного элюирования, термостатирования при высоких температурах аналитической колонки, а также диодноматричного/масс-спектрометрического детектирования, хотя именно комбинация этих подходов позволяет одновременно определять десятки пестицидов [22].

Исходя из ранее установленных диапазонов чувствительности и спектральных характеристик, для большинства исследованных методом ОФ ВЭЖХ соединений, рабочие растворы МИК оптимально инжектировать в концентрациях 0.01–0.20% по действующему веществу. Это позволяет для всего спектра инсектицидных композиций [6, 11, 15–17, 28] перекрывать концентрации, указанные в рабочих инструкциях на препараты, при этом чувствительность метода позволяет еще на порядок уменьшить концентрации субстанций. Для разбавленных растворов необходимо учитывать не только собственно поглощение субстанции, но и поглощение матрицы, в некоторых случаях значительно превышающее поглощение анализируемых субстанций. Вместе с тем необходимо отметить, что матричные эффекты во всех проанализированных МИК минимальны (рис. 1–4) и фактически не зависят от выбранного материала для конструирования оболочки ми-

крокапсул, что было продемонстрировано ранее и методом ГЖХ [2].

Способность напрямую анализировать рабочие растворы – безусловное преимущество химико-аналитического контроля перед ранее использованным методом лазерной дифракции (анализ физических размеров МИК), при котором для корректного измерения необходимо искать оптимальную концентрацию, не совпадающую с концентрацией рабочего раствора средства [1]. Приведенные времена удерживания (табл. 1) являются ориентировочными и могут незначительно варьироваться в зависимости от матричных эффектов и уширения сигналов, характерных для липофильных производных в обращенно-фазовых условиях проведения ВЭЖХ. В последнем случае времена удерживания для метода ГЖХ более стабильны и не подвержены влиянию матрицы.

Заключение

В работе были рассмотрены методические подходы к определению концентраций большинства классов используемых в настоящее время инсектицидных субстанций, которые потенциально можно рассматривать в качестве действующих веществ МИК. Выявлено, что природа капсулообразователя не мешает определению всех проанализированных субстанций. Подтверждена верность подхода при осуществлении пробоподготовки, основанного на комбинации экстракционного извлечения и ультразвуковой обработки для максимального извлечения аналитов. Установлена низкая степень влияния использованных экстрагентов на результат пробоподготовки, при этом показана необходимость учета полярности подвижной фазы при осуществлении хроматографического разделения методом ОФ ВЭЖХ. Предложенные условия для метода ОФ ВЭЖХ являются универсальными для всех классов исследованных инсектицидов и согласуются с условиями определения инсектородентицидных [28] и родентицидных средств [41, 42], т. е., по сути, предложен гармонизованный метод определения как инсектицидных, так и родентицидных средств. Это позволяет при заинтересованности производственных лабораторий отказаться от использования метода ГЖХ в пользу более универсального метода ВЭЖХ в случае определения продукции инсектицидного и родентицидного профиля. При этом требования к хроматографическому оборудованию минимальны.

Приведенные условия определения методом ГЖХ позволяют надежно выявлять лишь некоторые классы субстанций (пиретроиды, ФОСы,

синергисты), что соответствует рекомендациям к определению данных субстанций [43]. Исклучением является более современный подход к осуществлению ГЖХ с использованием капиллярных хроматографических колонок. Несмотря на это для большинства пиретриодных инсектицидов за счет высоких спектральных характеристик последних метод ВЭЖХ может позволить определять значительно более низкие концентрации (на порядок) аналитов по сравнению с методом ГЖХ.

Рассмотренные особенности позволяют оптимизировать подходы к анализу МИК, премиксов при их производстве, готовых и разбавленных растворов композиций, что делает возможным унификацию методов аналитического контроля, включаемых в документацию к соответствующей продукции

Список использованной литературы

References

- 1. Львовский А. И., Носикова Л. А., Кочетов А. Н.** Аспекты производства и контроля микрокапсулированных инсектицидных композиций. I. Определение размера частиц // Пест-менеджмент. 2019. №4. С. 34–41. [Lvovsky A. I., Nosikova L. A., Kochetov A. N. Aspects of production and control of microcapsulated insecticide compositions. I. Determination of particle size // Pest management (ISSN 2076-8462). 2019 (4): 34–41.] [In Russian].
- 2. Носикова Л. А., Кочетов А. Н., Матвеев А. А.** Методические подходы к определению инсектицидных субстанций в микрокапсулированных композициях // Пест-менеджмент. 2018. №2. С. 31–39. [Nosikova L. A., Kochetov A. N., Matveev A. A. Methodical approaches to determination of insecticidal substances in microencapsulated compositions // Pest management (ISSN 2076-8462). 2018 (2): 31–39.] [In Russian].
- 3. Jones R. L., Trask J. R., Hendley P., Cox M. J., Chepega J. C., Harbourt C. M., Davidson P. C.** Effects of formulation on transport of pyrethroids in residential settings // Environmental Toxicology and Chemistry. 2015. V. 35. №2. P. 340–347, doi: 10.1002/etc.3188.
- 4. Jajarm F. H., Moravvej G., Awal M. M., Golmohammadzadeh S.** Insecticidal activity of solid lipid nanoparticle loaded by *Ziziphora clinopodioides* Lam. against *Tribolium castaneum* (Herbst, 1797) (Coleoptera: Tenebrionidae) // International Journal of Pest Management. 2020. doi: 10.1080/09670874.2020.1713420.
- 5. Ruffinengo S. R., Maggi M. D., Fuselli S., De Piano F. G., Negri P., Brasesco C., Satta A., Floris I., Eguaras M. J.** Bioactivity of microencapsulated

essentials oils and perspectives of their use in the control of *Varroa destructor* // Bulletin of Insectology. 2014. V. 67. №1. P. 81–86.

6. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Оценка возможностей определения методом ОФ ВЭЖХ содержания природных масел в репеллентных композициях // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. №5. С. 54–59. [Nosikova L. A., Kochetov A. N. Evaluation of possible approaches to the determination by the method RP HPLC natural oils in repellent compositions // Fine chemical technology (ISSN 2410-6593). 2015 10(5): 54–59.] [In Russian].

7. Li J., Liu X., Dong F., Xu J., Zheng Y., Shan W. Determination of the volatile composition in essential oil of *Descurainia sophia* (L.) Webb ex Prantl (Flixweed) by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) // Molecules. 2010. V. 15. №1. P. 233–240, doi:10.3390/molecules15010233.

8. Li J., Zhao J. Determination of the volatile composition of *Rhodobryum giganteum* (Schwaegr.) Par. (Bryaceae) using solidphase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) // Molecules. 2009. V. 14. №6. P. 2195–2201, doi: 10.3390/molecules14062195.

9. Deng C., Song G., Zheng X., Hu Y., Zhang X. Analysis of the volatile constituents of *Apium graveolens* L. and *Oenanthe* L. by gas chromatography-mass spectrometry, using headspace solid-phase microextraction // Chromatographia. 2003. V. 57. №11–12. P. 805–809, doi: 10.1007/bf02491769.

10. Deng C., Song G., Hu Y., Zhang X. Determination of the volatile constituents of *Chinese Coriandrum sativum* L. by gas chromatography – mass spectrometry with solid-phase microextraction // Chromatographia. 2003. V. 57. №5–6. P. 357–361, doi: 10.1007/bf02492408.

11. Носикова Л. А., Кочетов А. Н., Матвеев А. А. Методические подходы к определению инсектицидных субстанций (имидаклоприд и тетраметрин в присутствии пиперонилбутоксиды) в аэрозольном средстве // Пест-менеджмент. 2018. №3. С. 31–39. [Nosikova L. A., Kochetov A. N., Matveev A. A. Methodical approaches to determination of insecticidal substances (imidacloprid, and tetramethrin in the presence of piperonylbutoxide) in an aerosol medium // Pest-management (ISSN 2076-8462). 2018 (3): 30–39.] [In Russian].

12. Rivas I. P., Gil-Alegre M. E., Torres-Suárez A. I. Development and validation of a fast high-performance liquid chromatography method for the determination of microencapsulated pyrethroid pesticides // Analytica Chimica Acta. 2006.

V. 557. №1–2. P. 245–251, doi: 10.1016/j.aca.2005.10.042.

13. Woudneh M. B., Oros D. R. Pyrethroids, pyrethrins, and piperonyl butoxide in sediments by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2006. V. 1135. №1. P. 71–77, doi: 10.1016/j.chroma.2006.09.017.

14. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Анализ инсектицидных гелей, содержащих фипронил, методом ОФ ВЭЖХ // *Тонкие хим. технологии*. 2018. Т. 13. №2. С. 72–80. [Nosikova L. A., Kochetov A. N. Analysis of insecticide gels containing fipronil by RP HPLC // *Fine chemical technology* (ISSN 2410-6593). 2018 13(2): 72–80.] [In Russian].

15. 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].

16. 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].

17. 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 reversed-phase HPLC // *Fine chemical technology* (ISSN 2410-6593). 2017 12(1): 76–82.] [In Russian].

18. Yildiz Y., Jan A., Yildiz B. Determination of 2-isopropoxyphenyl methyl carbamate-propoxur in roach control peanut butter by high performance liquid chromatography // *J. Environ. Anal. Chem.* 2017. V. 4. №2. doi: 10.41722380-2391.1000199.

19. Kumar Y. Reverse phase high performance liquid chromatographic determination of Baygon in water // *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. 1983. V. 18. №6. P. 757–765, doi: 10.41722380-2391.1000199.

20. Амелин В. Г., Большаков Д. С., Андоралов А. М. Определение неоникотиноидных инсектицидов в природных водах методом время-пролетной масс-спектрометрии высокого разрешения путем непосредственной электрораспылительной ионизации образцов // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. №2. С. 153–157. [Amelin V. G., Bolshakov D. S., Androsov A. M. Determination of neonicotinoid insecticides in natural waters by high-resolution time-of-flight mass spectrometry by direct electrospray ionization of samples // *Journal of analytical chemistry* (ISSN 0044-4502). 2017 72(2): 178–182, doi: 10.1134/S1061934816120030.] [In English].

21. Амелин В. Г., Андоралов А. М. Высокоэффективная жидкостная хроматография/время-пролетная масс-спектрометрия высокого разрешения в идентификации и определении неоникотиноидных инсектицидов в воде без пробоподготовки // *Вода: химия и экология*. 2015. №6. С. 56–61. [Amelin V. G., Androsov A. M. High performance liquid chromatography / time of flight mass spectrometry with high resolutions in identifying and determinations of neonicotinoid insecticides in water without sample preparation // *Water: chemistry and ecology* (ISSN 2072-8158). 2015 6: 56–61.] [In Russian].

22. Амелин В. Г., Лаврухин Д. К., Третьяков А. В., Ефремова А. В. Определение полярных пестицидов в воде, овощах и фруктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2012. Т. 53. №6. С. 392–400. [Amelin V. G., Lavrukhin D. K., Efremova A. A., Tretjakov A. V. Determination of polar pesticides in water, vegetables, and fruits by high performance liquid chromatography // *Moscow University Chemistry Bulletin*. (ISSN 0579-9384). 2012 53(6): 275–282.] [In English].

23. Амелин В. Г., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Идентификация и определение синтетических пиретроидов, хлорпирифоса и неоникотиноидов в воде методами газовой и жидкостной хроматографии // *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67. №4. С. 398–403. [Amelin V. G., Bolshakov D. S., Tretjakov A. V. Identification and determination of synthetic pyrethroids, chlorpyrifos and neonicotinoids in water by gas and liquid chromatography // *Journal of analytical chemistry* (ISSN 0044-4502). 2012 67(4): 354–359, doi: 10.1134/s1061934812040119.] [In English].

24. Baskaran S., Kookana R. S., Naidu R. Determination of the insecticide imidacloprid in water and soil using high-performance liquid

chromatography. // J Chromatogr A. 1997. V. 787. №1–2. P. 271–275, doi: 10.1016/s0021-9673(97)00652-3.

25. Ishii Y., Kobori I., Araki Y., Kuroguchi S., Iwaya K., Kagabu S. HPLC determination of the new insecticide imidacloprid and its behavior in rice and cucumber // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1994. V. 42. №12. P. 2917–2921, doi: 10.1021/jf00048a051.

26. Dewangan G., Mishra A., Mandal T. K. A simple RP-HPLC method for determining imidacloprid residues in goat tissues // Biomedical Research. 2016. V. 27. №1. P. 11–15.

27. Verma M. K., Kumar N. Determination of insecticide imidacloprid in soil by HPLC // International Journal of Chemical Studies. 2018. V. 6. №3. P. 3667–3669.

28. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Оптимизация определения действующих веществ в инсекто-родентицидных средствах на основе фипронила с производными 4-гидроксикумарина методом ОФ ВЭЖХ // Пест-менеджмент. 2018. №4. С. 22–29. [Nosikova L. A., Kochetov A. N. Optimization of the determination of active substances in insectorodenticide means on the basis of fipronil derivatives with 4-hydroxycoumarin by the method of RP HPLC // Pest management (ISSN 2076-8462). 2018 (4): 22–29.] [In Russian].

29. Teicher H. B., Kofoed-Hansen B., Jacobsen N. Insecticidal activity of the enantiomers of fipronil // Pest Management Science. 2003. V. 59. P. 1273–1275, doi: 10.1002/ps.819.

30. Еремина О. Ю. Хлорфенапир – перспективный инсектицид из группы пирролов для борьбы с резистентными синантропными насекомыми // Пест-менеджмент. 2017. №1. С. 41–49. [Eremina O. Yu. Chlorfenapyr – perspective pyrrole insecticide for combating resistant synanthropic insects // Pest management (ISSN 2076-8462). 2017 (1): 41–49.] [In Russian].

31. Еремина О. Ю., Олифер В. В. Медицинское значение комнатных мух и их чувствительность к хлорфенапиру // Дезинфекционное дело. 2019. №1. С. 19–26. [Eremina O. Yu., Olifer V. V. Medical significance of house flies and their susceptibility to chlorfenapyr // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2019 (1): 19–26.] [In Russian].

32. Еремина О. Ю., Олифер В. В. Чувствительность рыжих тараканов к хлорфенапиру – представителю класса пирролов // Дезинфекционное дело. 2019. №2. С. 13–22. [Eremina O. Yu., Olifer V. V. The susceptibility of german cockroaches to pyrrole insecticide chlorfenapyr // Disinfection

affairs (ISSN 2076-457X). 2019 (2): 13–22, doi: 10.35411/2076-457X-2019-2-13-22.] [In Russian].

33. Rahman M. M., Choi J.-H., Abd El-Aty A. M., Park J. H., Park J.-Y., Im G.-J., Shim J.-H. Determination of chlorfenapyr in leek grown under greenhouse conditions with GC- μ ECD and confirmation by mass spectrometry // Biomedical Chromatography. 2011. V. 26. №2. P. 172–177, doi: 10.1002/bmc.1643.

34. Abdallah O. I., Almaz M. M., Arief M. H., Abd El-Aleem A.E.-A.H. Dissipation behavior of chlorfenapyr and difenoconazole residues in/on grapes (*Vitis vinifera* L.) // Nature and Science. 2014. V. 12. №1. P. 49–54.

35. Hafeez A., Tawab I. A., Iqbal S. Development and validation of an HPLC method for the simultaneous determination of fipronil, chlorfenapyr, and pyriproxyfen in insecticide formulations // Journal of AOAC International. 2016. V. 99. №5. P. 1185–1190, doi: 10.5740/jaoacint.16-0108.

36. Cao Y., Chen J., Wang Y., Liang J., Chen L., Lu Y. HPLC/UV analysis of chlorfenapyr residues in cabbage and soil to study the dynamics of different formulations // Science of The Total Environment. 2005. V. 350. №1–3. P. 38–46, doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.031.

37. Kandil M. A., Swelam E. S., Abu-Zahw M. M., Shalby M. A. Effect of light and temperature on chlorfenapyr and identification of its main degradation products // Research Journal of Environmental Toxicology. 2011. V. 5. P. 316–322, doi: 10.3923/rjet.2011.316.322.

38. Mauldin R. E., Primus T. M., Buettgenbach T. A., Johnston J. J., Linz G. M. A simple HPLC method for the determination of chlorpyrifos in black oil sunflower seeds // Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2006. V. 29. №3. P. 339–348, doi: 10.1080/10826070500451863.

39. Шестаков К. А., Расницын С. П. Эффективность композиции циперметрина и хлорпирифоса, микрокапсулированных в липосомы, против рыжих тараканов // Дезинфекционное дело. 2005. №4. С. 51–52. [Shestakov K. A., Rasnitsyn S. P. Efficiency of the composition of cypermethrin and chlorpyrifos microencapsulated in liposomes against red cockroaches // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2005 (4): 51–52.] [In Russian].

40. Шестаков К. А., Кочетов А. Н., Войчишина Д. В. Современные микрокапсулированные инсектицидные средства «Микроцин+» и «Микрофос+»: основные характеристики и опыт

применения // Дезинфекционное дело. 2009. №2. С. 58–59. [Shestakov K. A., Kochetov A. N., Vojchishina D. V. Modern microencapsulated insecticidal agents "Microcyn+" and "Microfos+": main features and application experience // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2009 (2): 58–59.] [In Russian].

41. Носикова Л. А., Кочетов А. Н. Определение изомерного состава дифетиалона в родентицидной продукции методом ОФ ВЭЖХ. От оценки поставщиков к мониторингу препаративных форм // Пест-менеджмент. 2019. №1. С. 36–41. [Nosikova L. A., Kochetov A. N. To determine the isomeric composition difethialone in a rodenticides products by the method RP HPLC. From supplier evaluation to monitor preparative form // Pest management (ISSN 2076-8462). 2019 (1): 36–41.] [In Russian].

42. Кочетов А. Н., Матвеев А. А., Носикова Л. А. Использование метода обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для оценки субстанций в составе родентицидных пен // Дезинфекционное дело. 2019. №3. С. 54–59. [Kochetov A. N., Matveev A. A., Nosikova L. A. Using the method of reversed-phase variant of high performance liquid chromatography for the assessment of substances in the composition of foam for deratization // Disinfection affairs (ISSN 2076-457X). 2019 (3): 54–59, doi: 10.35411/2076-457X-2019-3-54-59.] [In Russian].

43. 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. 381. [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, 2010:381] [In Russian].

Aspects of production and control of microcapsulated insecticide compositions. II. Analytical determination of insecticidal substances by chromatographic methods

Nosikova L.A. Kochetov A.N.

Nosikova 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. ORCID ID 0000-0002-4144-5343.

Kochetov A.N., Ph.D. (Chemistry), Senior Lecturer, A.N. Reformatsky Chair of Inorganic Chemistry, M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia), E-mail: kochchem@mail.ru., ResearcherID: 213376. ORCID ID 0000-0002-1911-1718.

The possibilities of using the HPLC and GC method in determining complex multicomponent mixtures of insecticidal substances in commercial compositions produced using microencapsulation technology are considered. Often, when analyzing compositions that include representatives of different classes of insecticides, it is necessary to combine both methods (GC and HPLC), or, alternatively, use expensive mass-selective detection types. Additionally, options for evaluating the content of substances in solutions of insecticidal microencapsulated agents were tested, various combinations of sample preparation and analytical determination stages were carried out. The content of active substances is an important factor in determining the suitability of the agent (working solutions), while representatives of the main classes of insecticidal substances (pyrethroids, organo-phosphorus derivatives, neonicotinoids, phenylpyrazolones, carbamates and pyrroles) were considered. The possibilities and limits of group determination using trivial chromatographic equipment were determined using model solutions.

Keywords: microencapsulated agents, insecticidal substances, content determination, "pest control", active substance, pyrethroids, organophosphorus derivatives, neonicotinoids, phenylpyrazolones, carbamates, pyrroles, RP HPLC, GC.