

Гармонизация определения инсектицидных субстанций для целей контроля производства и мониторинга готовых композиций

IV. Твердые инсектицидные композиции

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

e-mail: kochchem@mail.ru

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86.

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

Для разнообразных инсектицидных средств рассмотрены пути гармонизации анализа твердых композиций (порошков, водорастворимых гранул, дустов, пищевых приманок, пиротехнических шашек, спиралей). Особенности извлечения инсектицидных субстанций на конкретных примерах и сам арсенал применяемых субстанций позволяют, в первую очередь, рекомендовать в качестве основного метода анализа газовую хроматографию (ГЖХ), тогда как жидкостная хроматография (ОФ ВЭЖХ) применима со значительными ограничениями. Продемонстрирована возможность определения субстанций разных классов из твердых инсектицидных композиций с действующими веществами на основе производных неоникотиноидов (имidakлоприд, ацетамиприд), пиретроидов (циперметрин, перметрин, альфациперметрин, тетраметрин, d-аллетрин), фенилпиразолонов (фипронил), ФОСов (фентион, карбафос, азаметифос) и синергиста (пиперонилбутоксид). Предложенные подходы позволяют относительно быстро выработать аналитический метод контроля твердых композиций, с учетом рассмотренных в предыдущих частях рекомендаций по созданию методик для широкого круга инсектицидных субстанций. Наиболее интересными образцами оказались пиротехнический состав в виде дымовой шашки и спирали, содержащие пиретроидные инсектициды, для которых подбор экстракционных условий представлял некоторые затруднения. Аналитическая составляющая была представлена методами ВЭЖХ и ГЖХ, ранее рассмотрена в предыдущих частях настоящего цикла исследований, как и методические вопросы создания методик и их корректное внедрение в систему менеджмента качества на предприятиях, специализирующихся в области пест-контроля.

Ключевые слова: инсектицидные субстанции, определение содержания, пест-контроль, действующее вещество, пиретроиды, фенилпиразолоны, неоникотиноиды, ФОС, ГЖХ, ОФ ВЭЖХ, имidakлоприд, ацетамиприд, фипронил, фентион, карбафос, азаметифос, циперметрин, перметрин, альфациперметрин, тетраметрин, d-аллетрин, пиперонилбутоксид, дуст, порошок, гранулы.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые препаративные формы достаточно разнообразны и, пожалуй, с точки зрения контроля производства являются самыми сложными. К ним могут быть отнесены: дусты различных видов (DP, FD, DL), растворимые порошки (SP), водно-диспергируемые гранулы (WG), сухие су-

спензии (DF), водорастворимые гранулы (WSG), водно-диспергируемые таблетки (WDT), гранулы (GR), микрогранулы (MG), капсулированные гранулы (CG), таблетки и различные виды брикетов [1]. Микрокапсулированные препаративные формы принято рассматривать отдельно, поскольку они значительно отличаются по длительности остаточ-

ного действия и дополнительно обладают целым рядом преимуществ [2, 3]. Вопрос классификации препаративных форм является в некоторой степени дискуссионным [1], тем не менее мы объединили объекты и отнесли их к твердым препаративным формам по той причине, что в процессе извлечения субстанций осуществляется экстракция на границе твердая фаза – жидкость. Эти гетерофазные системы, как правило, представляют максимальную сложность не только при анализе, но и при внесении субстанций в матрицу на стадии производства. Ошибки при внесении субстанции/ий в матрицы твердых препаративных форм чреваты сильной неоднородностью изготавливаемой продукции. Как правило, предварительно готовится премикс (концентрированный раствор субстанций), который затем смешивается с основной матрицей при реализации максимальных режимов гомогенизации. Капельное внесение премикса, продолжительное перемешивание при оптимально подобранных режимах, учитывающих время пропитывания/набухания или сорбции на поверхности инертного носителя с последующей стадией фиксации, – все это приводит к удовлетворительной однородности продукции.

Наиболее сложными являются препаративные формы, в состав которых вводятся пищевые матрицы. Особенности работы с подобными объектами ранее были рассмотрены для различных приманок на основе инсектицидов и родентицидов [4–8]. Во многом эти подходы оказались действенными и для твердых инсектицидных форм, приведенных нами в данной работе, что может быть рассмотрено и в контексте гармонизации методов пробоподготовки при анализе твердых препаративных форм.

Ранее мы рассмотрели особенности проведения аналитического определения инсектицидных субстанций основных классов в микрокапсулированных средствах и гелеобразных формах [7, 9]. Однако не меньшие затруднения вызывают твердые препаративные формы, представленные в широком диапазоне. Если гелеобразные матрицы фактически не нуждаются в гомогенизации, поскольку получают в процессе производства при добавлении загустителей (гелеобразователей) к растворам, содержащим относительно однородно распределенные в растворе инсектицидные составы, то для твердых форм ситуация гораздо сложнее.

Получение твердых композиций происходит несколькими путями, в качестве основных следует отметить:

- пропитывание/налипание растворами инсектицидов твердой матрицы;
- механическое смешивание при совместном размоле в мельнице инсектицидов и матрицы;
- высушивание растворов/суспензий инсектицидов и матрицы в экстремальных условиях (распылительная сушка, псевдооживленный слой, лиофилизация и др.);
- затвердевание при охлаждении инсектицида в расплавленной матрице (брикетирование).

В отличие от гелей, матрица которых состоит из пищевой основы (или обязательно присутствует в качестве привлекателя), твердые формы могут вовсе не содержать пищевой составляющей, а представлять, например, неорганические матрицы с развитой пористостью, в поры которых импрегнируется инсектицид вместе с добавками, препятствующими быстрому удалению его с поверхности пористого материала во внешнюю среду. В таком случае экстракционная задача меняется: необходимо разрушать не конъюгаты белок-пестицид [6, 7], а ассоциированные формы неорганической матрица-инсектицид или неорганическая матрица-белок-инсектицид. Разрушение таких ассоциатов требует использование на безальтернативной основе полярных растворителей, кислот (иногда приближающихся по силе к минеральным), длительной ультразвуковой обработки или многочасового экстракционного извлечения с помощью аппарата Сокслета [10–12]. В настоящее время широко представлены [13] и другие методы извлечения инсектицидов из твердых матриц: сверхкритическая флюидная экстракция (SFE), твердофазная экстракция (SPE), твердофазная микроэкстракция (SPME), микроволновая экстракция (MAE), ускоренная экстракция растворителем (ASE) или извлечение жидкости под давлением (PLE), комбинированный подход из стадии жидкостной экстракции и последующей твердофазной очистки экстракта (QuEChERS), дисперсия твердой фазы матрицы (MSPD). Однако использование данных методов в повседневной практике анализа серийно выпускаемой продукции из-за сложностей с аппаратным оформлением/стоимости расходных материалов вряд ли найдет применение в рутинном анализе в производственных лабораториях, а применимо скорее в экоаналитике, токсикологии и криминалистике.

Абсолютно универсальных условий извлечения, наверное, не существует, тем не менее

в данной работе мы постарались рассмотреть комплексные подходы, базируясь на общих принципах анализа инсектицидных субстанций самого широкого спектра, решая задачи препятствования гидролизу действующих веществ при извлечении из матриц, поддерживая кислые условия для целей минимизации скорости гидролиза [8] и снижая общее время анализа, затрачиваемого на стадию пробоподготовки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследований использовали технические субстанции индийского и китайского производства с паспортным содержанием действующих веществ более 96%: фипронил (CAS Number [120068-37-3]), фентион (CAS Number [55-38-9]), карбафос/малатион (CAS Number [121-75-5]), альфациперметрин (CAS Number [67375-30-8]), циперметрин (CAS Number [52315-07-8]), d-аллетрин (CAS Number [231937-89-6]), тетраметрин (CAS Number [7696-12-0]), перметрин (CAS Number [52645-53-1]), ацетамиприд (CAS Number [135410-20-7]), имидаклоприд (CAS Number [138261-41-3]), пиперонилбутоксид (CAS Number [51-03-6]), азаметифос (CAS Number [35575-96-3]).

Использовали следующие реагенты и растворители: изопропанол (х. ч., ГОСТ 18300-87), хлороформ (х. ч., ТУ 6-09-06-4263), ГОСТ 10455-80), уксусная кислота (х. ч., ГОСТ 61-75), диметилсульфоксид (х. ч., ТУ 2635-114-44493179-08), толуол (ТУ 2631-020-44493179-98 с изм. 1, 2, 3), муравьиная кислота (90%, ГОСТ 5848-73), ацетон (ТУ 2633-018-44493179-98 с изм. 1, 2), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72), ацетонитрил (для ВЭЖХ, Panreac, Испания) использовали без предварительной очистки.

Спектрофотометрирование образцов осуществляли на спектрофотометре СФ-46 («ЛОМО», СССР) в области 230–340 нм в кварцевых кюветах с длиной поглощающего слоя 1 см (шаг съемки – 5 нм), используя в качестве раствора сравнения изопропиловый спирт.

Проведение ВЭЖХ в сочетании с УФ-детектированием осуществляли на хроматографическом комплексе Gilson (УФ-детектор модели 155/156) (Гилсон С.А.С., Villiers-le-Bel, Франция), оснащенный насосом Altex модели 110А, инжектором Rheodyne с объемом петли 20 мкл. Использовали колонку из нержавеющей стали: (4.6×150 мм), заполненную Reprosil ODS-A, зернением 5 мкм («Элсико», Россия). Подвиж-

ная фаза предварительно дегазировалась при помощи ультразвуковой установки. Элюирование осуществлялось в изократическом режиме при комнатной температуре (22±2 °С) скорость потока при элюировании 0.5 мл/мин, подвижная фаза CH₃CN : H₂O : CH₃COOH (70 : 30 : 1). Детектирование осуществляли при 280 нм. Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1.52i, Россия). Дополнительно использовался хроматограф «Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014», снабженный диодноматричным детектором и инжектором Rheodyne с объемом петли 20 мкл. Использовали колонку из нержавеющей стали: (4.6×250 мм), заполненную Synergi 4µm HydroRP 80Å (Phenomenex, США). Элюирование осуществлялось в изократическом режиме с температурой термостата (22±1 °С), скоростью потока при элюировании 0.5 мл/мин, подвижной фазой CH₃CN : H₂O : CH₃COOH (70 : 30 : 1). Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Хроматэк Аналитик» (ЗАО «Хроматэк», версия 3.1, Россия).

Газохроматографические исследования проводили, используя аналитический газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» (ЗАО «Хроматэк», Россия), снабженный пламенноионизационным детектором, полярной капиллярной колонкой CR-5 (30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.5 мкм, каталожный номер 6.903.754, ЗАО «Хроматэк», Россия). Условия программирования термостата: от 220 °С (2 мин) до 270 °С (со скоростью 10 °С/мин), изотерма 270 °С (23 мин); Тисп = 250 °С (деление потока 1:80); Тдетект = 280 °С; P(N₂) = 75 кПа, V(H₂) = 20 см³/мин, V(воздух) = 200 см³/мин, V(сбросной) = 100 см³/мин; объем пробы = 1 мкл. Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Хроматэк Аналитик» (ЗАО «Хроматэк», версия 3.1, Россия).

В процессе работы готовили премиксы анализируемых субстанций в смесях изопропилового спирта с хлороформом и диметилсульфоксидом с концентрациями 1–3 мг/мл (для метода ВЭЖХ преимущественно системы диметилсульфоксид-изопропиловый спирт, для метода ГЖХ системы на основе хлороформ-изопропиловый спирт. Разбавлением премиксов изопропанолом до концентраций 0.02–0.30 мг/мл удалось получить стабильные рабочие растворы (хранение 6 месяцев в холодильнике T = 2÷6 °С) для аналитического определения рассмотренными хроматографическими методами.

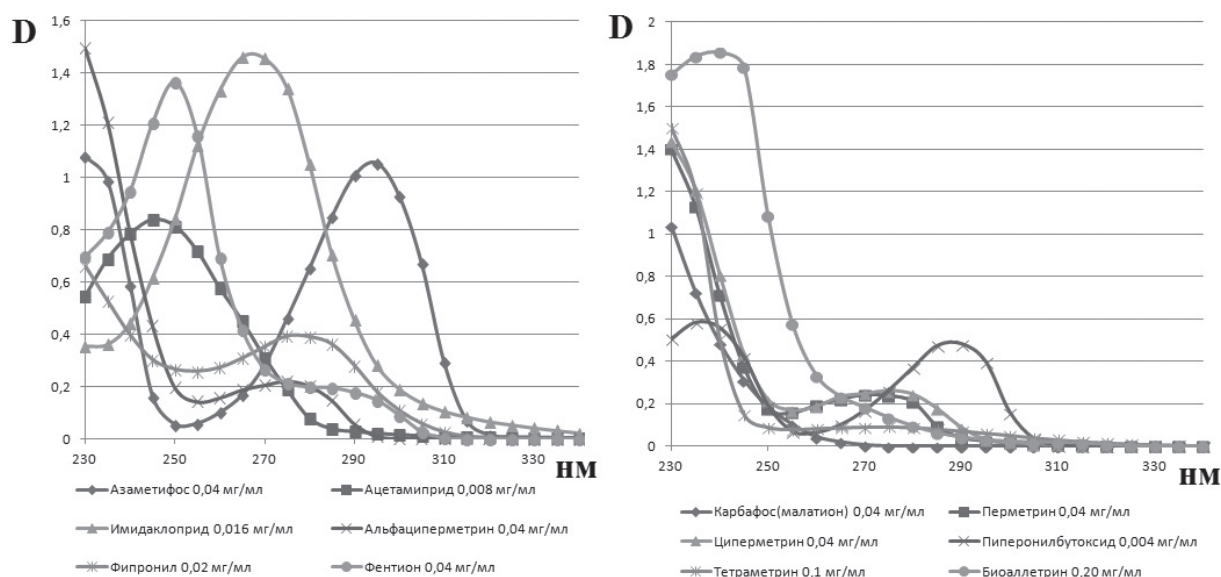


Рис. 1. Спектры поглощения растворов в изопропиловом спирте исследованных инсектицидов в области 230–340 нм

В качестве тестового объекта исследования был получен модельный раствор инсектицидных субстанций, а также выбраны твердые препаративные формы, зарегистрированные и производимые на территории РФ на основе 0.25% фентиона и 0.05% циперметрина (инсектицидный порошок «Биоцифен» производства ООО «ДЕЗСНАБ-ТРЕЙД»); 5%-й перметрин (пиротехнический состав «Мухояршашка инсектицидная» ООО «Ваше хозяйство»); 0.01%-й фипронил (гранулы «Великий Воин – гранулы от муравьев» ООО «Ваше хозяйство»); 10%-й имидаклоприд (водорастворимые гранулы «Квик Байт ВГ 10» «Bayer CropScience S.L.», Испания); 3%-й циперметрин, 0.7%-й малатион и 0.3%-й пиперонилбутоксид («Дуст – Чистый дом» ЗАО «ТПК Техноэкспорт»); 0.2%-й циперметрин, 0.02%-й тетраметрин и 0.5%-й пиперонилбутоксид («Чистый дом – дуст от муравьев» ЗАО «ТПК Техноэкспорт»); 0.2%-й d-аллетрин («Комарикоффспирали от летающих насекомых» Bioactive Resources SDN.BHD, Малайзия); 200 г/кг (20%-й) ацетамиприд (водно-диспергируемые гранулы «Агент, вдг» ООО ГК «ЗемлякоФФ»); 0.4%-й азаметифос (готовая приманка «Машенька» ООО «Агровит») 0.25%-й циперметрин и 5%-я борная кислота («ТОРНАДО-ДУСТ» ООО «Дельта СК»). Условия осуществления пробоподготовки указаны в подписях к хроматограммам.

Пробоподготовка осуществлялась посредством поэтапного приготовления растворов средств в экстракционной системе, чередова-

нием стадий экстракционного извлечения при помощи магнитной мешалки и ультразвуковой обработки на установке «Кристалл-2,5» (ОАО «ОКТБ Кристалл», Россия), после чего экстракты фильтровались через бумажный фильтр (белая лента) и подвергались хроматографическому определению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Длина волны 280 нм при хроматографическом определении методом ОФ ВЭЖХ, предложенная ранее как самая универсальная для детектирования субстанций разных групп [3, 7, 9, 14–17], может рассматриваться как оптимальная и для выбранных нами субстанций (за исключением карбафоса). Безусловно, можно скорректировать длину волны в каждом конкретном случае под индивидуальную субстанцию, добиваясь максимальной чувствительности определения, что легко получить, используя диодно-матричный детектор. При подобном подходе детектирование лучше осуществлять (рис. 1) при 295 нм (азаметифос), 265 нм (имидаклоприд), 275 нм (фипронил), 245 нм (ацетамиприд), 275 нм (альфациперметрин), 250 нм (фентион) и при 230 нм (карбафос), 275 нм (циперметрин), 275 нм (тетраметрин), 270 нм (перметрин), 290 нм (пиперонилбутоксид), 240 нм (биоаллетрин/d-аллетрин). Низкие спектральные характеристики заставляют проводить хроматографическое определение карбафоса при минимальных значениях длин волн

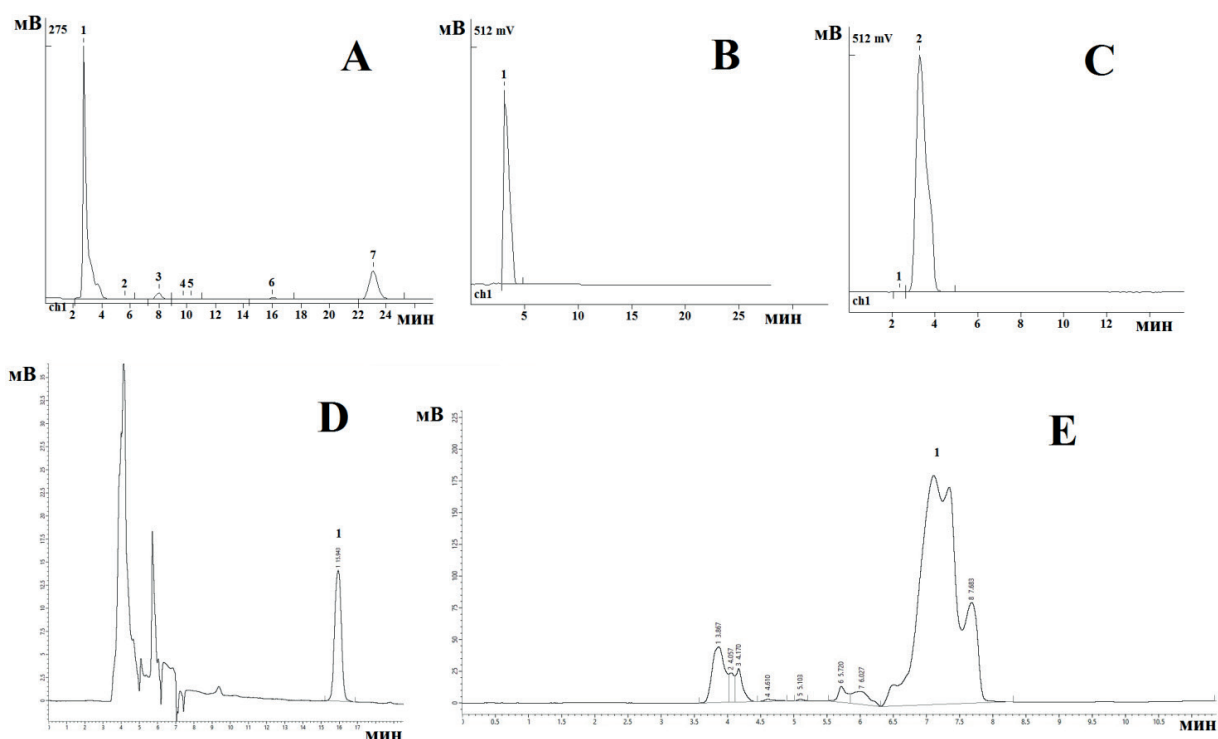


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов твердых средств (ОФ ВЭЖХ)

Колонка из нержавеющей стали: (4.6×150 мм), заполненная Reprosil ODS-A, 5μm 150x4.6mm 4.0×150 мм, 5 мкм:

А – «Великий Воин – гранулы от муравьев» 10%-й экстракт (система (CH₃)₂СНОН : 1,4-диоксан (10 : 40)); 3-фипронил, λ = 280 нм

В – «Квик Байт ВГ 10» 0,8%-й экстракт (система (CH₃)₂СНОН : Н₂О : СН₃СООН (40 : 10 : 0.5)); 1-имдаклоприд, λ = 280 нм

С – «Агент, вдг» 1,25%-й экстракт (чистый (CH₃)₂СНОН); 2-ацетамиприд, λ = 280 нм

Колонка из нержавеющей стали: (4.6×250 мм), заполненная Supergel 4μm Hydro-RP 80Å:

Д – «Великий Воин – гранулы от муравьев» 10%-й экстракт (система (CH₃)₂СНОН : Н₂О : СН₃СООН (40 : 10 : 0.5)); 1-фипронил, λ = 280 нм

Е – «Машенька» 4%-й экстракт (система (CH₃)₂СНОН : Н₂О : СН₃СООН (40 : 10 : 0.5)); мультиплет 1-азаметифос, λ = 280 нм

детектирования (не выше 250 нм), что может привести к значительному перекрытию аналитических сигналов с примесными фазами и, соответственно, возможному искажению результатов анализа.

Использование метода ГЖХ позволяет нивелировать спектральные характеристики исследуемых инсектицидных субстанций, однако низкая летучесть рассмотренных в данной работе имидаклоприда, ацетамиприда и фипронила приводит к использованию для них метода ОФ ВЭЖХ на безальтернативной основе. Напротив, использование метода ГЖХ позволяет анализировать карбафос без ограничений, обусловленных его спектральными характеристиками, которые накладывают ограничения при анализе методом ОФ ВЭЖХ.

Извлечение из дустированных и гранулированных форм на основе матриц из неорганических пористых материалов достаточно просты-

ми системами (чистый изопропиловый спирт или изопропиловый спирт с небольшим содержанием подкисленной воды) с ультразвуковой обработкой приводит не только к удовлетворительным результатам по степени извлечения, но еще и демонстрирует крайне низкий фон на хроматограммах (рис. 2 В, С) при использовании метода ОФ ВЭЖХ.

В случае наличия пищевых матриц/привлекателей сложно представить один сбалансированный подход. Ранее нами было показано, что использование водно-изопропанольных систем (стандартных для гелевых форм и пищевых матриц [4, 7]) подразумевает частичный переход в раствор неорганических компонентов, которые при попадании в хроматограф могут приводить к выходу из строя дорогостоящих оборудования/расходных материалов. По этой причине содержание воды в экстрагирующих растворах необходимо минимизировать. С другой сторо-

ны, при наличии пищевых матриц вода просто необходима, так же как и добавление к пробе экстрагирующих компонентов для гарантированного набухания образца и последующего разрушения комплексов пищевая матрица-инсектицид [5, 6, 18]. Однако практика показала, что для образца гранулированного в пищевую матрицу фипронила проведение экстракции в отсутствие воды (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : 1,4\text{-диоксан} (10 : 40)$) в отличие от водной (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} (40 : 10 : 0.5)$) приводит к существенно большему извлечению инсектицида (разница около 35%). По-видимому, данный результат можно отнести к особенностям конкретно этого образца. Между тем, как видно из хроматограмм (рис. 2 А, D), использование колонок разной эффективности и с разным составом фаз не является существенным препятствием для проведения анализа, однако интенсивность аналитических сигналов примесных фаз и время удерживания фипронила существенно различается, что можно связать с использованием разных экстракционных условий и эффективностью разделения соответственно.

Определение азаметифоса корректнее осуществлять методом ОФ ВЭЖХ, поскольку время удерживания азаметифоса предложенным

методом ГЖХ не столь значительно отличается от фронта растворителя. Методом ОФ ВЭЖХ удается добиться приемлемого разделения от экстрагируемых полярных примесей (рис. 2Е), однако форма аналитического сигнала азаметифоса представлена в этом случае мультиплетом из трех достаточно уширенных сигналов, которые можно отнести к изомерным формам субстанции (анализ осуществляется по сумме площадей всех сигналов мультиплета). В качестве экстрагирующей была взята стандартная система на основе изопропилового спирта и воды, подкисленной уксусной кислотой.

Необходимо отметить, что не всегда использование достаточно мягких условий экстракции приводит к положительным результатам. Например, все более и более жесткие условия пробоподготовки при анализе спиралей от летающих насекомых заставили отказаться от использования ОФ ВЭЖХ в пользу ГЖХ, однако увеличение полярности экстрагирующей системы и значительное увеличение содержания кислоты приводит к необходимости использовать метод ГЖХ (рис. 3А) при заметном увеличении d-аллетрина в экстрактах (табл. 1).

Анализ пиротехнического состава привел к отказу от водных систем при выборе аналитической системы для минимизации возможности

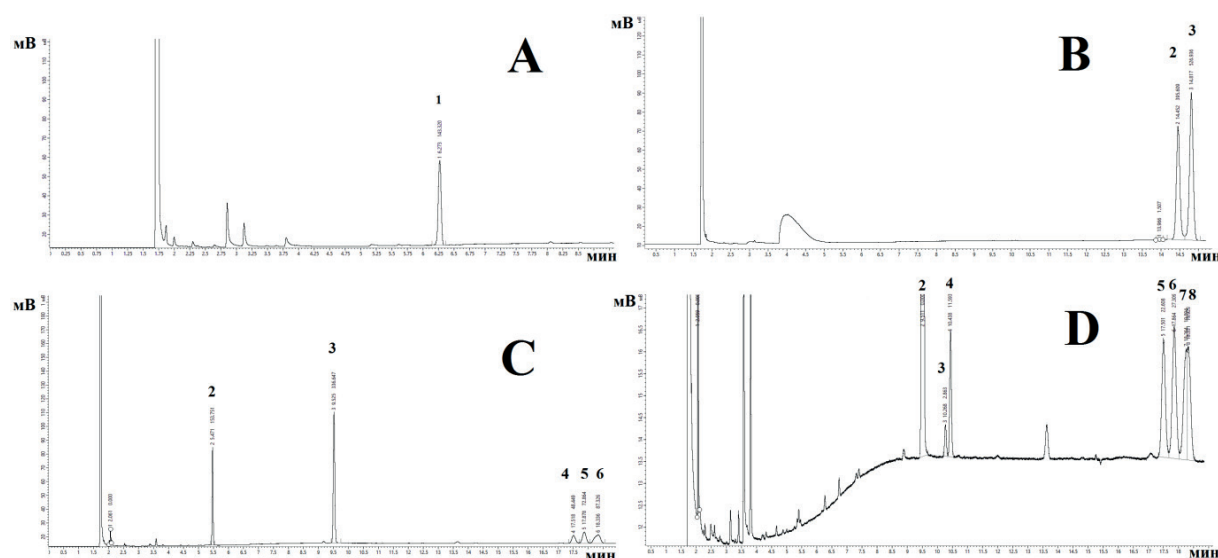


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов твердых средств (ГЖХ)

- А** – «Комарикофф-спирали от летающих насекомых» 16.7%-й экстракт (система Тoluол : муравьиная кислота (25 : 5); 1 - d-аллетрин
В – «Мухояр-шашка инсектицидная» 3%-й экстракт (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3 (40 : 10)$; 2,3 – перметрин (изомеры)
С – «Дуст – Чистый дом» 16.7%-й экстракт (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3 (1 : 1)$; 2 - малатион(карбафос), 3 – пиперонилбутоксид, 4-6 – циперметрин (изомеры)
Д – «Чистый дом – дуст от муравьев» 16.7%-й экстракт (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3 (1 : 1)$; 2 - пиперонилбутоксид, 3,4 – тетраметрин (изомеры), 5-8 – циперметрин (изомеры)

Таблица 1. Результаты экстракционного извлечения из спиралей (0.20%-й d-аллетрин) при использовании 5 г размолотой крошки спиралей на 30 мл экстракционной системы в режиме 4-часовой экстракции при чередовании УЗВ-обработки (0.25 часа) и перемешивании на магнитной мешалке (0.75 часа) 4 цикла

| Экстракционная система | Результат, % |
|--|--------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН}$ | 0.089 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3$ (1 : 1) | 0.093 |
| Толуол : СНCl_3 (1 : 1) | 0.11 |
| Толуол : муравьиная кислота (5 : 1) | 0.20 |

попадания неорганических окислителей в хроматограф. Однако и увеличивать полярность экстракционной системы необходимо осторожно, предупреждая возможное окисление компонентов, при этом массу навески пробы желательно минимизировать. Путем подбора мы остановились на экстракционной системе $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3$ (40 : 10), обеспечивающей корректное извлечение. Стоит упомянуть о возможности осуществлять мониторинг продукции и оценку поставщиков по содержанию изомерных форм перметрина [19]. Ранее было показано, что содержание *цис*-изомера перметрина приводит к увеличению биологической активности [20], это позволяет идентифицировать предложенным хроматографическим методом наиболее активную изомерную форму (в рассмотренном примере рис. 3В соотношение *транс*-/*цис*- форм равно 42/58).

Анализ дустовых форм часто рекомендуют проводить в неполярных условиях [21], однако при этом существует опасность в случае наличия полярных инсектицидов просто потерять их за счет низкой растворимости в экстракцион-

ной системе. По этой причине мы использовали более универсальную систему $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3$ (1 : 1), обеспечивающую хорошие результаты даже с большими навесками дустов (рис. 4, 3С, D). Последнее обстоятельство крайне важно, поскольку для этой препаративной формы велик риск неоднородности за счет некорректной процедуры пропитывания или совместного размола премикса субстанций/субстанции и матрицы. Аналитический метод ГЖХ в рассмотренном варианте достаточно универсален и позволяет успешно реализовать [22] труднодостижимые для метода ОФ ВЭЖХ задачи (разделение совместно присутствующих в композиции пиперонилбутоксиды и изомеров тетраметрина (рис. 3D), при этом изомерный состав тетраметрина также может использоваться для оценки поставщиков).

Детектирование изомерного состава циперметрина также возможно методом ГЖХ, однако корректнее это осуществлять методом ОФ ВЭЖХ [17]. Разделение оптических изомеров циперметрина достигается при использовании хиральных стационарных фаз методом ВЭЖХ [23] и ГЖХ [24]. Ранее мы показали принципиальную возможность провести определение методом ВЭЖХ в изократическом режиме геометрических изомеров для циперметрина [19]. В случае ГЖХ можно наблюдать группы из трех (четырёх) групп сигналов близкой интенсивности (рис. 4, 3С, D), между которыми сделать отнесение к *цис*- или *транс*-формам весьма затруднительно.

Определение борной кислоты проводилось при нагревании навески средства с глицерином в водном растворе титрованием щелочью [25], который является адаптацией более ранней методики для анализа технической субстанции борной кислоты [26].

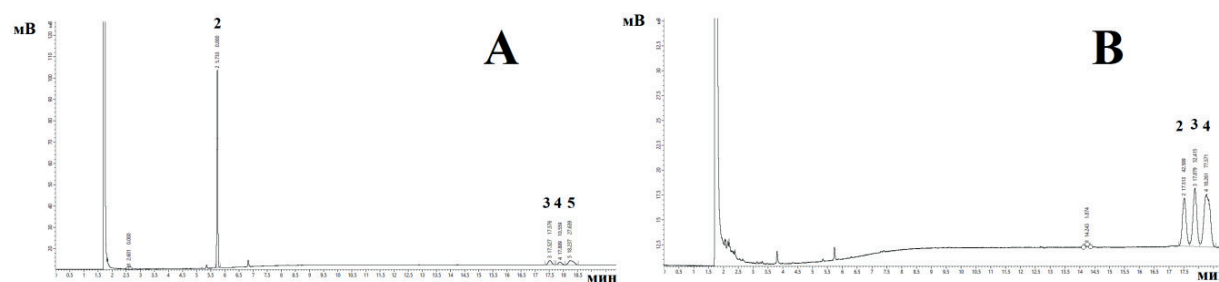


Рис. 4. Хроматограммы экстрактов твердых средств (ГЖХ)

А – «Биоцифен» 25%-й экстракт (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3$ (1 : 1); 2 – фентион, 3-5 – циперметрин (изомеры)

В – «ТОРНАДО-ДУСТ» 16.7%-й экстракт (система $(\text{CH}_3)_2\text{СНОН} : \text{СНCl}_3$ (1 : 1); 2-4 – циперметрин (изомеры)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были рассмотрены методические подходы к определению инсектицидных субстанций различных классов в готовых средствах, представляющих собой твердые препаративные формы. Предложенные методы позволили проанализировать 10 разноплановых объектов, для которых удалось подтвердить соответствие заявляемым производителями характеристик с использованием приведенных процедур. Установлено, что лучшие результаты по извлечению субстанций из матриц, содержащих пищевые компоненты, достигаются при реализации подходов, ранее опробованных для пищевых твердых и гелевых приманок родентицидных, инсектородентицидных и инсектицидных средств, что позволяет унифицировать пробоподготовку. Однако необходимо для неизвестных образцов обязательно контролировать и вариант с мощными растворителями без воды и кислых условий (система $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{NOH} : 1,4\text{-диоксан} (10 : 40)$). Анализ большинства дустированных форм корректнее осуществлять в системе $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH} : \text{CHCl}_3 (1 : 1)$, более адаптированной к методу ОФ ВЭЖХ и гарантирующей извлечение инсектицидов более широкого спектра, чем рекомендованные

в литературе неполярные экстракционные системы на основе гексана/ CCl_4 . Для пиротехнического состава нами рекомендовано адаптировать навеску образца (приготовление растворов с концентрациями не более 3–4%) и скорректировать состав экстракционной системы в пользу менее агрессивных растворителей (предложена система $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH} : \text{CHCl}_3 (40 : 10)$). Максимальную сложность доставил образец спиралей, для которых приемлемые результаты удалось получить, только задействовав агрессивную систему на основе толуол : муравьиная кислота (5 : 1). В последнем случае жесткие экстракционные условия необходимы, по-видимому, при извлечении инсектицида из целлюлозных волокон, что достигается при максимальном пропитывании матрицы и дополнительном воздействии муравьиной кислоты. Для всех композиций и экстракционных составов чередование ультразвуковой обработки и перемешивания при помощи магнитной мешалки в течение определенного времени продемонстрировало удовлетворительный результат, что позволяет рекомендовать данную практику как альтернативу существенно более сложным и дорогостоящим методам, задействующим сложное оборудование и расходные материалы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ REFERENCES

1. Елиневская Л.С. Современные препаративные формы пестицидов // Защита и карантин растений. 2005. № 8. С. 34–38. [Elinevskaya L.S. Modern formulation forms of pesticides // Plant protection and quarantine (ISSN 1026-8634). 2005 (8): 34–38] [In Russian].

2. 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].

3. 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].

4. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. Анализ инсектицидных гелей, содержащих фипронил, методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 2. С. 72–80. [Novikova L.A., Kochetov A.N. Analysis of insecticidal gels containing fipronil by reverse-phase HPLC // Fine chemical technology (ISSN 2410-6593). 2018 13(2): 72–80.] [In Russian].

5. 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. doi: 10.25732/PM.2019.108.4.004.] [In Russian].

6. Кочетов А.Н., Шестаков К.А., Шпилевский Г.М., Кузьмина Л.Г. Особенности определения содержания замещенных в третьем положении 4-гидроксикумаринов в дезинфекционных средствах и фармпрепаратах // Химико-фармацевтический журнал. 2013. Т. 47. № 2. С. 41–50. [Kochetov A.N., Shestakov K.A., Shpilevskii G.M., Kuz'mina L.G. Peculiarities of determining the content of 3-substituted 4-hydroxycoumarins in disinfectants and drugs // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2013 47: 41-50. doi: 10.1007/s11094-013-0906-5.]

7. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. Гармонизация определения инсектицидных субстанций для целей контроля производства и мониторинга готовых композиций. III. Гелеобразные инсектицидные композиции // Пест-менеджмент. 2023. № 1. С. 13–21. [Nosikova L.A., Kochetov A.N. Harmonization of the definition of insecticidal substances for the purposes of production control and monitoring of finished compositions. III. Gellike insecticidal compositions Formulation of the analytical problem // Pest management (ISSN 2076-8462). 2023 (1): 13–21. doi: 10.25732/PM.2023.125.1.003.] [In Russian].

8. Лаврухина О.И., Амелин В.Г., Киш Л.К., Третьяков А.В., Лаврухин Д.К. Определение остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Обзор // Химическая безопасность. 2022. Т. 6. № 2. С. 81–116. [Lavrushina O.I., Amelin V.G., Kish L.K., Tretyakov A.V., Lavrukhin D.K. Determination of residual amounts of pesticides in environmental objects and food products. Review // Chemical Safety Science (ISSN 2541-9811). 2022 6(2): 81–116. doi: 10.25514/CHS.2022.2.23006.] [In Russian].

9. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. Аспекты производства и контроля микрокапсулированных инсектицидных композиций. II. Аналитическое определение инсектицидных субстанций хроматографическими методами // Пест-менеджмент. 2020. № 4. С. 26–37. [Nosikova L.A.,

Kochetov A.N. Aspects of production and control of microcapsulated insecticide compositions. II. Analytical determination of insecticidal substances by chromatographic methods // Pest management (ISSN 2076-8462). 2020 (4): 26–37. doi: 10.25732/PM.2020.116.4.004.] [In Russian].

10. Diagne R.G., Foster G.D., Khan S.U. Comparison of Soxhlet and microwave-assisted extractions for the determination of fenitrothion residues in beans // J. Agr. Food Chem. 2002 50(11): 3204–3207. doi: 10.1021/jf011469w.

11. Karmakar R., Singh S.B., Kulshrestha G. Water based microwave assisted extraction of thiamethoxam residues from vegetables and soil for determination by HPLC // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2012 88: 119–123. doi: 10.1007/s00128-011-0444-3.

12. Rashmi S., Kannamkumarath S.S. Comparison of extraction methods by Soxhlet, sonicator, and microwave in the screening of pesticide residues from solid matrices // J. of Analytical Chem. 2004 59: 1032–1036. doi: 10.1023/B:JANC.0000047004.71892.0e.

13. Rada Đurović and Tijana Đorđević (2011). Modern Extraction Techniques for Pesticide Residues Determination in Plant and Soil Samples, Pesticides in the Modern World – Trends in Pesticides Analysis, Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-437-5, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-trends-in-pesticides-analysis/modernextraction-techniques-for-pesticide-residues-determination-in-plant-and-soil-samples>

14. 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].

15. Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Матвеев А.А. Методические подходы к определению инсектицидных субстанций в микрокапсулированных композициях // Пест-менеджмент. 2018. № 3. 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 (3): 31–39.] [In Russian].

16. Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Львовский А.И. Аспекты производства и контроля ми-

кро-капсулированных инсектицидных композиций. III. Моделирование препаративных форм на основе тиаметоксама для борьбы с мультирезистентными культурами // Пест-менеджмент. 2022. № 4. С. 30–39. [Nosikova L.A., Kochetov A.N., Lvovsky A.I. Aspects of production and control of microcapsulated insecticide compositions. III. Modeling of thia-methoxam-based formulations to combat multi-resistant cultures // Pest management (ISSN 2076-8462). 2022 (4): 30–39. doi: 10.25732/PM.2022.124.4.005.] [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. [Novikova L.A., Kochetov A.N. Determination of the isomeric composition of the insecticidal substance cypermethrin by reversephase HPLC // Fine chemical technology (ISSN 2410-6593). 2017 12(1): 76–82.] [In Russian].

18. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. Анализ дифенакума в родентицидных композициях, содержащих производные куматетралила // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 88–95. [Nosikova L.A., Kochetov A.N. Analysis of difenacoum in rodenticide compositions containing derivatives coumatetralyl // Fine chemical technology (ISSN 2410-6593). 2015 10(6): 88–95] [In Russian].

19. 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].

20. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. Пути повышения эффективности педикулицидов и зоошампуней при использовании инсектицидных субстанций // Пест-менеджмент. 2021. № 4.

С. 12–21. [Nosikova L.A., Kochetov A.N. Ways to increase the effectiveness of pediculicides and pet shampoos when using insecticidal substances // Pest management (ISSN 2076-8462). 2021 (4): 12–21.] [In Russian].

21. Р 4.2.2643-10 Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности, Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, Москва (2010), сс. 27–52. [Р 4.2.2643-10 Methods of laboratory testing and testing of disinfectants to assess their effectiveness and safety, 2010, pp. 27–52] [In Russian].

22. Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Матвеев А.А. Методические подходы к определению инсектицидных субстанций (имидаклоприд и тетраметрин в присутствии пиперонилбутоксида) 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].

23. Naobumi Ô., Hajimu K., Reiko K. Enantiomer separation of pyrethroid insecticides by high performance liquid chromatography with chiral stationary phase // J Chromatogr. 1990. 515: 441–450. doi: 10.1016/S0021-9673(01)89339-0.

24. Yu Y. Separating and determining cypermethrin optical isomer with GC/MS // J. Chin. Mass Spectrom. Soc. 2000. V. 21. № 3–4. P. 23–24.

25. 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: Expressprint, 2002, – p. 156.] [In Russian].

26. ГОСТ 18704-78 Кислота борная. Технические требования. [GOST 18704-78. Boric acid. Specifications] [In Russian].

Harmonization of the definition of insecticidal substances for the purposes of production control and monitoring of finished compositions.

IV. Solid insecticidal compositions.

Nosikova L.A. Kochetov A.N.

e-mail: kochchem@mail.ru

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.

Ways of harmonization of the analysis of solid compositions (powders, water-soluble granules, wax briquettes, dust, poisoned baits, pyrotechnic checkers, spirals) are considered for different phase insecticidal agents. The peculiarities of carrying out the extraction of insecticidal substances on specific examples and the arsenal of substances used allow, first of all, to recommend gas chromatography (GC) as the main method of analysis, whereas the method of HPLC is only applicable. The possibility of determining substances of different classes from solid insecticidal compositions with active substances based on derivatives of neonicotinoids (imidacloprid, acetamiprid), pyrethroids (cypermethrin, permethrin, alphacypermethrin, tetramethrin, d-allethrin), phenylpyrazolones (fipronil), phosphates (fentione, carbafos) and synergists is demonstrated. piperonyl butoxide. The difficulties in conducting sample preparation, which determine the choice of an analytical method, are considered. The proposed approaches make it possible to develop an analytical method for controlling a variety of solid compositions relatively quickly, taking into account the recommendations discussed in the previous parts on the creation of methods for a wide range of insecticidal substances used in practice

Keywords: insecticidal substances, determination of content, «pest control», active substance, pyrethroids, phenylpyrazolones, neonicotinoids, POC, GC, RP HPLC, imidacloprid, acetamiprid, fipronil, fentione, carbaphos, azametiphos, cypermethrin, permethrin, alphacypermethrin, tetramethrin, d-allethrin, piperonylbutoxide, dust, powder, granules