

ОПРЕДЕЛЕНИЕ неоникотиноидов (имidakлоприда, тиаметоксама, ацетамиприда) в воде методом КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Показана возможность определения остаточных количеств инсектицидов имidakлоприда, тиаметоксама и ацетамиприда в воде методом мицеллярной электрокинетической капиллярной хроматографии с УФ-детектором при 268 нм.

Лучшее разделение аналитов наблюдается при использовании ведущего электролита, содержащего 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ додецилсульфата натрия, 10 % ацетонитрила, при температуре 20 °С, напряжении +25 кВ, вводе пробы 300 мбар×с. Время разделения составляет 9 мин. Концентрирование пестицидов из воды проводили методом твердофазной экстракции на картридже «Oasis HLB 60 mg». Диапазоны определяемых содержаний пестицидов составили 0,005–0,2 мг/л при объеме пробы 100 мл. Продолжительность анализа 40–60 мин, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,06.

Введение

Неоникотиноидные инсектициды являются перспективной группой в интегрированной системе защиты растений и не имеют перекрестной резистентности с пиретроидами, карбатами и фосфоорганическими инсектицидами, применяемыми в настоящее время. Указанные пестициды могут также использоваться для обработки водоемов открытого типа с целью борьбы с личинками кровососущих комаров [1, 2]. В России установлены следующие гигиенические нормативы для воды культурно-бытового назначения (мг/л): имidakлоприд – 0,03, тиаметоксам – 0,01, ацетамиприд 0,02, для воды рыбохозяйственных пресноводных водоемов не более 1 мг/л имidakлоприда. Для аналитического контроля остаточных количеств неоникотиноидных инсектицидов в пище, объектах сельского хозяйства и окружающей среды используют методы хро-

мато-масс-спектрометрии [3, 4], высокоэффективной жидкостной хроматографии [5–10], полярографии [11], иммуноферментные [12, 13], метод мицеллярной электрокинетической хроматографии [14], тонкослойную хроматографию [15]. В указанных работах рассматриваются способы определения единичных пестицидов и не изучено взаимное влияние на разделение и определение пестицидов при их совместном применении. В настоящей работе оценена возможность применения метода капиллярного электрофореза для разделения неоникотиноидов с целью определения их в поверхностных водах.

Материалы и методы исследования

Аппаратура

В работе использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» («Люмэкс», Россия) с положительной полярностью источника высокого напряжения и УФ-детектором. Внутренний диаметр капилляра 75 мкм, полная длина капилляра 60 см, эффективная длина 50 см. Перед определением капилляр последовательно промывали 0,5 М раствором NaOH в течение 10 мин, дистиллированной водой в течение 5 мин и ведущим электролитом в течение 10 мин. Применяли гидродинамический ввод пробы. Сбор и обработку данных проводили с помощью IBM PC с программным обеспечением «Мультихром» (АО «Амперсенд», Россия).

Реактивы

Использовали стандартные образцы индивидуальных пестицидов (чистота 98,5–99,0 %): имidakлоприда (IPO 297), ацетамиприда (cat. № С 10013000 «Dr. Ehrenstorfer»), тиаметоксама (cat. № 37924 «Fluka»). Для пригото-

В.Г. Амелин*,

доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГБУ «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

Д.С. Большаков,

аспирант, ФГБУ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

* Адрес для корреспонденции: amelinvg@mail.ru

ния ведущего электролита использовали: додецилсульфат натрия («Merck»), ацетонитрил («Prolabo»), натрий тетраборнокислый десятиводный («ХЧ» ГОСТ 4199-76), бидистиллированную воду (ГОСТ 7602-72). Предел обнаружения рассчитывали по формуле:

$$C_{\min, p} = \frac{3s_{\text{фон}}}{S};$$

где $S_{\text{фон}}$ – стандартное отклонение аналитического сигнала фона; S – коэффициент чувствительности (угол наклона градуировочного графика).

Разрешение и коэффициент селективности рассчитывали по формулам:

$$\alpha = \frac{t_2}{t_1}; \quad R_s = 2 \frac{t_2 - t_1}{w_2 + w_1};$$

где α – коэффициент селективности; R_s – разрешение соседних пиков; t_2 и t_1 – время миграции соседних пиков, мин; w_1 и w_2 – ширина пиков, измеренная у их основания, мин.

Пробоподготовка

Картридж «Oasis® HLB 3cc/60 mg» активировали и кондиционировали 4 мл дихлорме-

А.В. Третьяков,
кандидат химических наук, заведующий лабораторией химического анализа, ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»

тана, 4 мл метанола и 5 мл дистиллированной воды, пропуская их со скоростью 2 мл/мин. Пробу воды (50-100 мл) пропускали со скоростью 2 мл/мин, затем промывали 1 мл воды и высушивали в токе азота 20 мин. Элюирование пестицидов проводили 5 мл метанола и 5 мл дихлорметана. Элюат упаривали на ротаторном испарителе досуха и растворяли в 1 мл дистиллированной воды, центрифугировали для дегазации в течение 10 мин при 13400 г.

Результаты и их обсуждение

Выбор оптимальных условий определения

Основная задача данного исследования заключалась в подборе оптимального по составу ведущего электролита для детектирования смеси неоникотиноидов. При выборе условий электрофоретического разделения смеси веществ в первую очередь исходили из физико-химических свойств разделяемых соединений. Поскольку определяемые соединения в водных растворах не диссоциируют, они могут быть определены только с помощью метода мицеллярной электрокинетической хроматографии. Для приготовления ведущего электролита использовали стандартные для данной раз-

Таблица 1

Зависимость коэффициента селективности (α) и разрешения (R_s) пар неоникотиноидов от состава ведущего электролита

Пары	20 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	30 мМ тетрабората, 20 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС, 10 % ацетонитрила
Тиаметоксам – Имидаклоприд α R_s	1,20 3,37	1,17 2,25	1,20 3,22	1,11 2,27
Имидаклоприд – Ацетамиприд α R_s	1,03 0,55	1,05 0,77	1,04 0,88	1,06 1,52

Таблица 2

Зависимость площади (S , мАУ×с), высоты пиков (h , мАУ) и времени миграции (t , мин) неоникотиноидов от состава ведущего электролита

Инсектицид	20 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	30 мМ тетрабората, 20 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС	10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС, 10 % ацетонитрила
Тиаметоксам S h t	6,61 0,84 4,65	8,46 0,88 4,73	8,83 1,33 4,39	8,48 1,60 4,71
Имидаклоприд S h t	7,39 1,15 5,56	15,42 1,94 5,54	15,27 2,76 5,26	14,03 2,95 5,22
Ацетамиприд S h t	7,01 1,24 5,72	10,73 1,39 5,79	10,91 1,86 5,48	9,96 2,13 5,54

новидности капиллярного электрофореза вещества – тетраборат натрия, додецилсульфат натрия (ДДС) и ацетонитрил.

Выбор оптимального состава ведущего электролита осуществляли исходя из данных *табл. 1, 2*, в которых представлены значения коэффициента селективности, разрешения пар неоникотиноидов тиаметоксам-имидаклоприд, имидаклоприд-ацетамиприд, а также времени миграции, площади и высоты пиков разделяемых соединений при различном составе ведущего электролита.

Из данных *табл. 1, 2* следует, что введение в состав ведущего электролита 10 % ацетонитрила существенно увеличивает высоты пиков неоникотиноидов и значительно улучшает разрешение пиков ацетамиприда и имидаклоприда по сравнению с использованием ведущих электролитов других составов. Дальнейшее увеличение концентрации ацетонитрила в ведущем электролите увеличивает продолжительность анализа, при этом чувствительность определения уменьшается.

Длина волны для детектирования (268 нм) неоникотиноидов выбрана согласно [5-10], как наиболее оптимальная для определения. Пример полученной в оптимальных условиях электрофореграммы смеси имидаклоприда, тиаметоксама и ацетамиприда представлен на *рис. 1*.

Градуировочные характеристики

В выбранных оптимальных условиях получены градуировочные характеристики для неоникотиноидов в диапазоне концентраций 1-20 мг/л (*рис. 2*). Пределы обнаружения неоникотиноидов ($P=0,95$; $n=10$) составили 0,005 мг/л для тиаметоксама и имидаклоприда и 0,006 мг/л для ацетамиприда.

Определение содержания неоникотиноидов в природной воде

Для извлечения неоникотиноидов из воды использовали твердофазную экстракцию на концентрирующем патроне «Oasis HLB 60 mg», степень извлечения составила 81-97 % (*табл. 3*). Проведен анализ реальных образцов (пробы речной и озерной воды) (*табл. 3*). Проверку правильности результатов анализа проводили методом «введено-найдено». На *рис. 3* представлена электрофореграмма пробы природной воды с добавкой смеси неоникотиноидов. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,06. Продолжительность анализа 40–60 мин. Диапазоны определяемых содержаний пестицидов составляют 0,005–0,2 мг/л при объеме анализируемой пробы 100 мл. При контроле загрязнений воды рыбохозяйственных водоемов возможен анализ проб без концентрирования.

Заключение

Найдены оптимальные условия разделения и определения инсектицидов группы неоникотиноидов методом капиллярного электрофореза (мицеллярной электрокинетической хроматографии). Полученные данные свидетельствуют о том, что данный метод с использованием твердофазной экстракции для концентрирования обеспечивает уникальную возможность раз-

↓ *Рис. 1.* Электрофореграмма смеси тиаметоксама (1), имидаклоприда (2), ацетамиприда (3) (концентрация каждого компонента 10 мг/л).

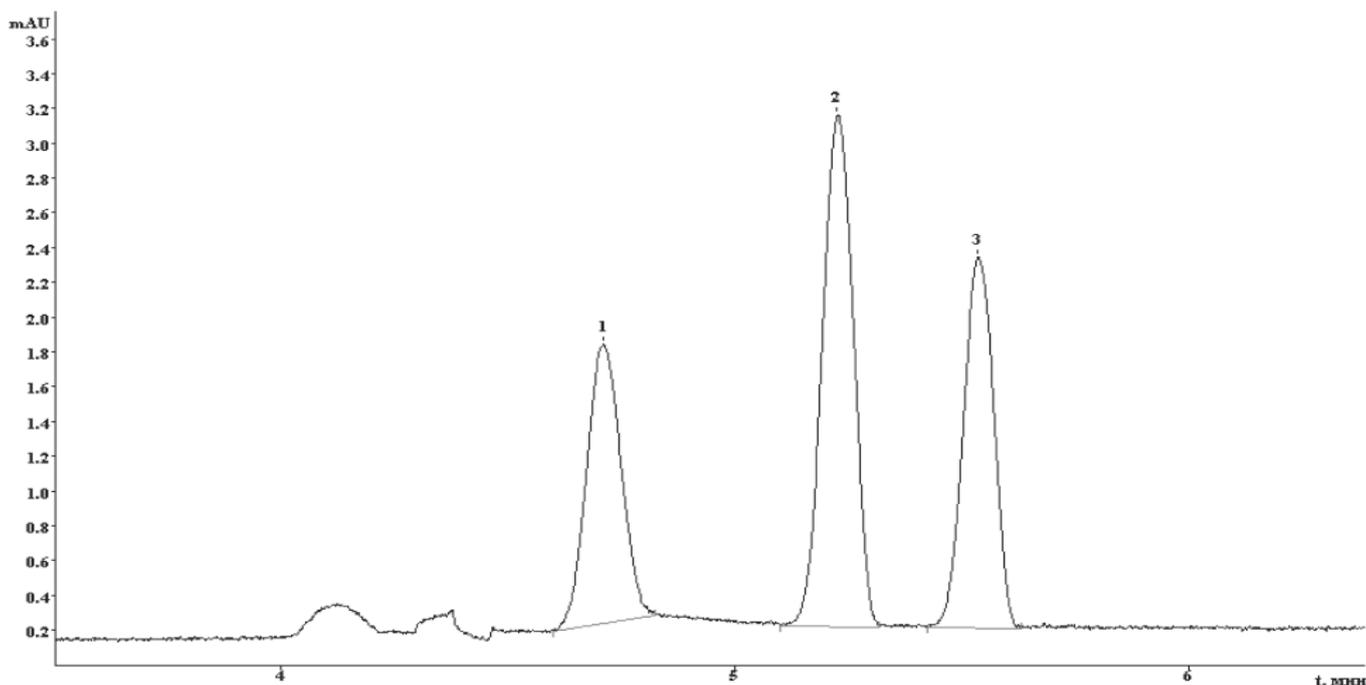
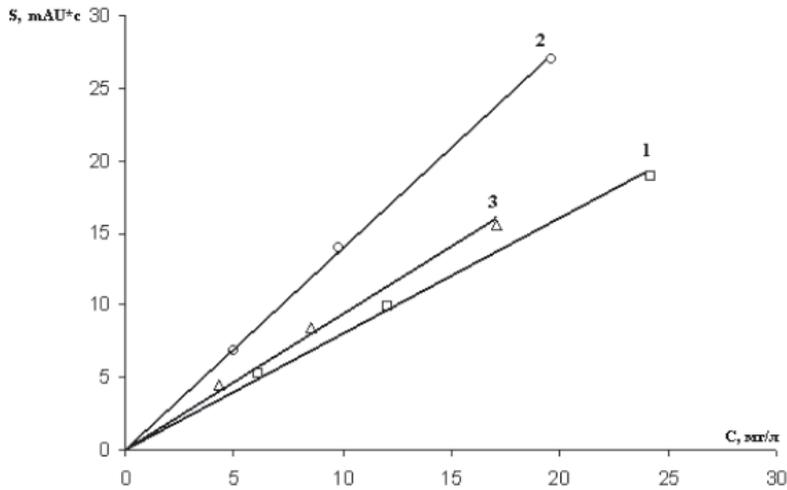


Таблица 3

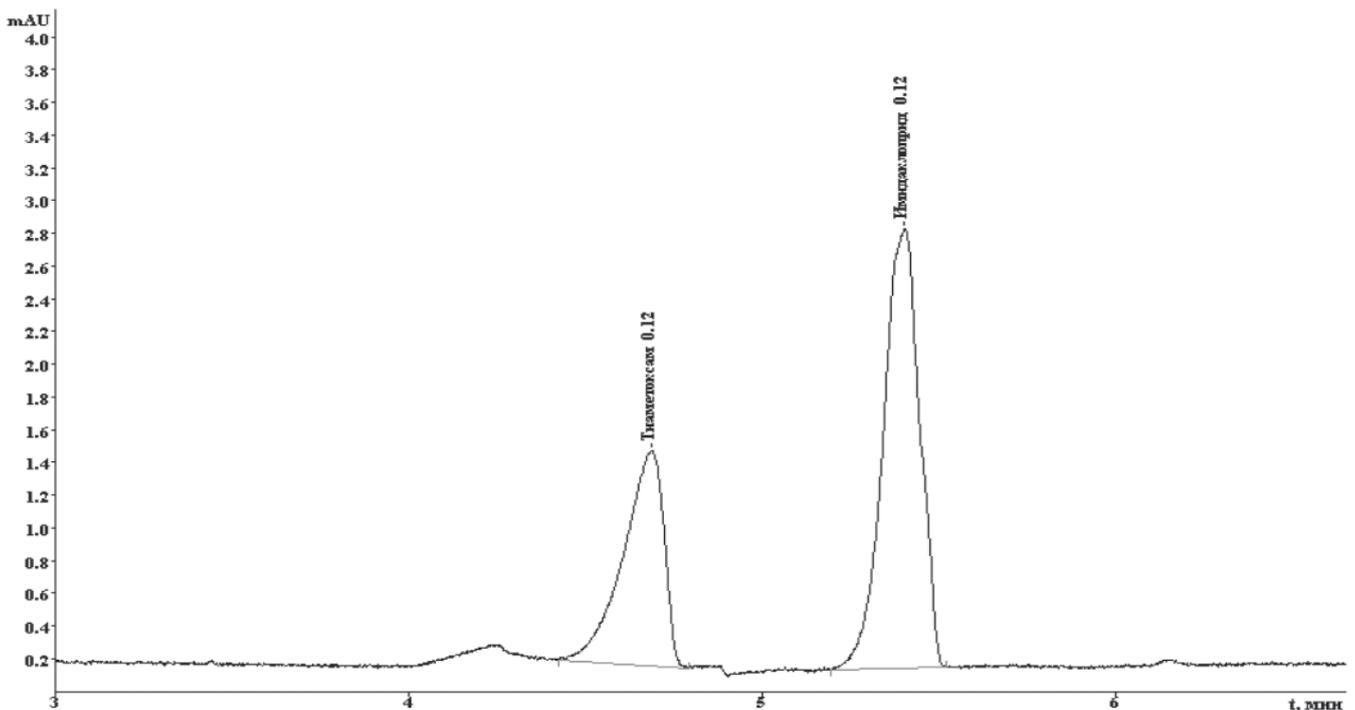
Метрологические характеристики определения неоникотиноидов в природной воде (n=3, P=0,95)

Проба воды	Объем пробы, мл	Компонент	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Полнота извлечения, %	s_r
Речная	100	Имидаклоприд	0,14	$0,13 \pm 0,02$	81,33	0,06
		Тиаметоксам	0,13	$0,12 \pm 0,02$	93,80	0,02
Озерная	100	Имидаклоприд	0,04 0	$0,032 \pm 0,002$ $0,010 \pm 0,001$	82,30 –	0,02 0,03
		Тиаметоксам	0,03	$0,033 \pm 0,003$	97,00	0,04



↑ **Рис. 2.** Градуировочные характеристики для определения тиаметоксама (1), имидаклоприда (2) и ацетамиприда (3).

↓ **Рис. 3.** Электрофореграмма пробы природной воды после пробоподготовки (введено 0,14 мг/л имидаклоприда, 0,11 мг/л тиаметоксама).



деления, идентификации и определения неоникотиноидов, находящихся в смеси. Такой подход минимизирует обработку пробы, сокращает продолжительность и стоимость анализа.

Литература

1. Еремена О.Ю. Перспективы применения неоникотиноидов в сельском хозяйстве России и сопредельных стран/ О.Ю. Еремена, Ю.В. Лопатина // *Агрохимия*. 2005. № 6. С. 87-93.
2. Рославцева С.А. Неоникотиноиды – новая перспективная группа инсектицидов // *Агрохимия*. 2000. № 1. С. 49-52.
3. Navalon A. Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry/ Navalon A., Gonzalez-Casado A., El-Khattabi R., Vilchez J.L. // *Analyst*. 1997. V. 122. P. 579-581.
4. Петрова Т.М. Определение инсектицида тиаметоксама в растительном материале и

почве/ Т.М. Петрова, И.М. Смирнова, С.А. Волгарев // *Агрехимия*. 2006. № 4. с. 84-89.

5. Guand-Guo Y. Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection / Guand-Guo Y., Rai S. K. // *J. Environ-Sci. and Health*. B. 2004. V. 39. P. 737-746.

6. Мандич А.И. Определение инсектицида имидаклоприда в картофеле и луке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/ А.И. Мандич, С.Д. Лазич, Ш.Н. Окреш, Ф.Ф. Гаал // *Журн. аналит. хим.* 2005. № 12 (60). С. 1273-1278.

7. Rancan M. Determination of imidacloprid and metabolites by liquid chromatography with an electrochemical detector and post column photochemical reactor/ Rancan M., Sabatini A.G., Achilli G, Galletti G.C. // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 555. P. 20-24.

8. МУК 4.1.1390-03. Определение остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, огурцах, томатах, сахарной свекле, картофеле, перце и баклажанах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

9. МУК 4.1.1790-03. Методические указания по измерению концентрации имидаклоприда в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

10. 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 высоко-

Ключевые слова:

мицеллярная
электрокинетическая
капиллярная
хроматография,
твердофазная
экстракция,
пестициды,
имидаклоприд,
тиаметоксам,
ацетамиприд,
анализ воды

коэффициентной жидкостной хроматографии.

11. Navalon A. Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations/ Navalon A., El-Khattabi R., Gonzalez-Casado A. // *Microchimica acta*. 1999. V. 130. P. 261-265.

12. Wanatabe S. Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotinoid insecticides imidacloprid and acetamiprid/ Wanatabe S., Ito S., Kamata Y., Omoda N., Yamazaki T., Munakata H., Kaneko T., Yuasa Y. // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V. 427. P. 211-219.

13. Eiki W. Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA/ Eiki W., Heesoo E., Koji B., Tomohito A, Yasuo I., Shozo E., Masako U. // *Anal. Chim. Acta*. 2004. V. 521. P. 45-51.

14. Segura Carretero A. Determination of imidacloprid and its metabolite 6-chloronicotinic acid in greenhouse air by application of micellar electrokinetic capillary chromatography with solid-phase extraction/ Segura Carretero A., Cruces-Blanco C., Perez Duran S., Fernandez Gutierrez A. // *J. Chromatogr. A*. 2003. V. 1003. P.189-195.

15. Мирзоян В.С. Новый метод определения остаточных количеств инсектицида мосплан с помощью тонкослойной хроматографии / В.С. Мирзоян, Л.А. Аджемян, Т.Д. Карапетян, Р.М. Анисян // *Биол. Журн. Армении*. 2009. Т. 61. № 1. С. 69-71.

V.G. Amelin, D.S. Bolshakov, A.V. Tretyakov

NUCLEOTIDE DETERMINATION IN WATER BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

The possibility of determination of residual insecticides of imidacloprid, tiametoksama and acethamiprid in water by micellar electrokinetic capillary chromatography with UV detection at 268 nm was shown. The best separation of the components is observed using a leading electrolyte of 10 mM sodium tetraborate, 30 mM sodium dodecyl sulfate, 10% acetonitrile, 20 °C, voltage 25 kV, sample injection 300 mbar/sec, the time separation is 9 minutes. Concentration of pesticides from water using solid phase extraction was performed on the cartridge «Oasis NLB 60 mg». Concentration range of pesticides accounts for 0.0005 - 0.2 mg/l, with a sample volume of 100 ml. The duration of the analysis of about 40-60 min, the relative standard deviation of the results of the analysis does not exceed 0.03.

Key words: micellar electrokinetic capillary chromatography, solid phase extraction, pesticides, imidacloprid, thiamethoxam, acetamiprid, analysis of water