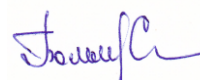


*На правах рукописи*



**Большаков Дмитрий Сергеевич**

**ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯРНЫХ ПЕСТИЦИДОВ  
РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В ВОДАХ И ПОЧВАХ МЕТОДОМ  
КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

**02.00.02 – аналитическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Саратов 2013**

Работа выполнена на кафедре химии Владимирского государственного университета им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

**Научный руководитель:**

**доктор химических наук, профессор  
Амелин Василий Григорьевич**

**Официальные оппоненты:**

**Иванов Александр Вадимович,**  
доктор химических наук, Московский  
государственный университет имени  
М.В. Ломоносова, доцент кафедры аналитической химии

**Алексенко Светлана Сергеевна,**  
кандидат химических наук, ФГБОУ ВПО  
«Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», старший научный сотрудник Института химии

**Ведущая организация:**

**ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»**

Защита диссертации состоится 23 мая 2013 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 на базе Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, СГУ, Институт химии, I корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в ЗНБ им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2013 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук

Русанова Т.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Наряду с использованием единичных пестицидов в сельском хозяйстве часто применяются их различные смеси. Комбинированные пестициды позволяют одновременно уничтожать сорняки, вредителей и болезни, и являются важным резервом повышения биологической и экономической эффективности химических средств защиты растений. Известно, что применение комбинаций небольших доз двух или более пестицидов может обеспечить такую же биологическую эффективность и длительность действия, как и обработка большой дозой более токсичного препарата. Однако, расширение одновременного использования пестицидов различных классов приводит к заметному загрязнению почвы, грунтовых, поверхностных, питьевых вод и сельскохозяйственной продукции.

Для определения остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды используют в основном газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию. Эти методы требуют длительной подготовки проб с использованием токсичных растворителей и характеризуются сложностью и, в большинстве случаев, высокой ценой применяемой аппаратуры.

Более доступным и экспрессным методом определения пестицидов в последнее время стал метод капиллярного электрофореза (**КЭ**), основанный на различии в скоростях движения ионов в электрическом поле в зависимости от величины заряда и ионного радиуса. В сравнении с хроматографическими методами его отличает высокая эффективность, высокое разрешение, малый объем пробы, возможность автоматизации, низкая себестоимость и экологичность анализа. Анализ публикаций показывает, что обычно разрабатывают методики определения либо единичных пестицидов, либо пестицидов одного класса и недостаточно изучается их взаимное влияние на разделение и определение при совместном присутствии в объекте, а также безопасным способом их извлечения и концентрирования.

**Целью данной работы** явилась разработка подходов одновременного определения полярных пестицидов различных классов в объектах окружающей среды методом капиллярного электрофореза в сочетании с твердофазной экстракцией, дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией и методом QuEChERS.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- установление возможности определения и оптимизация условий электрофоретического разделения основных классов полярных пестицидов;
- выбор оптимальных условий электрофоретического разделения смеси гербицидов, фунгицидов и инсектицидов при совместном присутствии;
- изучение влияния состава и концентрации ведущего электролита (**ВЭ**), наличия модификаторов электроосмотического потока (**ЭОП**) на электрофоретическое поведение пестицидов;
- оптимизация условий твердофазной экстракции (**ТФЭ**) и дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (**ДЖЖМЭ**) для извлечения и концентрирования пестицидов из питьевых, природных и грунтовых вод;
- оптимизация условий подготовки проб по методу QuEChERS (**Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe** – быстрый, простой, дешевый, эффективный, точный и надежный) для извлечения, концентрирования пестицидов и очистки экстрактов почв.

**Научная новизна.** Исследовано электрофоретическое поведение основных классов пестицидов (феноксикарбоновых кислот (**ФКК**), *сим*-триазинов, триазинонов,

хлорацетамидов, карбаматов, неоникотиноидов, фосфорорганических соединений (ФОС), производных триазола, производных мочевины, производных бензимидазола, производных имидазола), используемых в различных коммерческих препаратах.

Изучены возможности мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) при разделении полярных пестицидов и их смесей: 1) *сим*-триазинов, МЦПА, диурона, метолахлора, линурана; 2) триазинонов, хлорацетамидов, хлоридазона; 3) производных мочевины, хлоридазона, симазина, атразина, цимоксанила, дикамбы, прометрина, прохлораза; 4) неоникотиноидов, 6-хлорникотиновой кислоты; 5) производных триазола, тиабендазола, тирама, имазалила, прохлораза; 6) имидазолов; 7) карбаматов; 8) бензимидазолов, тирама, тебуконазола; 9) фосфорорганических пестицидов.

Показана возможность электрофоретического разделения смеси гербицидов, фунгицидов и инсектицидов (метамитрона, имидаклопирда, пиразона, симазина, триасульфурона, тиофанат-метила, тиабендазола, имазетапира, метсульфурон-метила, трибенурон-метила, имзапира, атразина, десметрина, дикамбы, 2,4-Д, флуометурона, карбарила, флутриафола, хлортолурана, 6-хлорникотиновой кислоты, малатиона, триадименола, диурона, тидиазурана, триадимефона, тритиконазола, линурана, ципроконазола, хлорбромурона, диазинона, пропиконазола, имазалила, эпоксиконазола, тебуконазола, пенконазола, пиримифос-метила, прохлораза, диниконазола и дифеноконазола) методом МЭКХ.

Оценено влияние различных факторов на эффективность электрофоретического разделения пестицидов: состав и концентрация ВЭ, наличие модификаторов ЭОП и их природа. Установлено значительное увеличение селективности разделения аналитов в МЭКХ при введении в состав ВЭ ион-парного реагента фосфата тетрабутиламмония (ТБА). Исследованы возможности поверхностно-активных веществ различной природы, формирующих мицеллярную «псевдостационарную» фазу, и их смесей при разделении пестицидов в режиме электрокинетической хроматографии.

Предложен вариант on-line концентрирования 17-ти гербицидов и их метаболитов (бромацила, галоксифопа, флуазифопа, МЦПБ, 2,4-ДМ, 2-(4-хлорфенокси)-2-метилпропионовой кислоты, 2,4,5-Т, фенопропа, мекопропа, дихлорпропа, триклопира, МЦПА, 2,4-Д, бентазона, пиклорама, дикамбы, клопиралида) в режиме капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) с использованием стэкинга с большим объемом пробы и переключением полярности.

Установлена возможность применения ДЖЖМЭ для извлечения и концентрирования полярных пестицидов различных классов при совместном присутствии из природных, питьевых и грунтовых вод с использованием трихлорметана в качестве экстрагирующего растворителя, а также применения метода QuEChERS для извлечения пестицидов различных классов из почвы с последующим электрофоретическим разделением.

Изучена зависимость времен миграции пестицидов в вариантах КЗЭ и МЭКХ от констант кислотности  $pK_a$ , растворимости в воде и основных органических растворителях. Установлено решающее значение кислотно-основных и гидрофобных свойств аналитов при их разделении с использованием электрофореза в свободном растворе и мицеллярной «псевдостационарной» фазы соответственно.

**Практическая значимость.** Разработаны методики определения:

- основных классов пестицидов (ФКК, *сим*-триазинов, триазинонов, хлорацетамидов, карбаматов, неоникотиноидов, ФОС, производных триазола, производных

мочевины, производных бензимидазола и имидазола) и их смесей методом капиллярного электрофореза в сочетании с ТФЭ в природных, питьевых и грунтовых водах;

- 30-ти полярных пестицидов различных классов при их совместном присутствии в природных водах методом МЭКХ в сочетании с ТФЭ и ДЖЖМЭ;
- 17-ти гербицидов и их метаболитов в природных водах методом КЗЭ в сочетании с ДЖЖМЭ и on-line концентрированием;
- 27-ми пестицидов (метамитрона, имидаклопирда, пиразона, симазина, тиабендазола, имазапира, атразина, десметрина, дикамбы, 2,4-Д, флуометурона, карбарила, флутриафола, малатиона, триадименола, тидиазурона, диурона, тритиконазола, линурона, ципроконазола, диазинона, имазалила, тебуконазола, пенконазола, прохло-раза, диниконазола, дифеноконазола) в почве методом МЭКХ в сочетании с подготовкой проб по методу QuEChERS.

#### **На защиту выносятся:**

- особенности электрофоретического разделения пестицидов различных классов и их смесей;
- данные по оптимизации условий экстракции, концентрирования и очистки экстрактов проб природных вод методами ТФЭ, ДЖЖМЭ при определении полярных пестицидов;
- данные по оптимизации условий экстракции, концентрирования и очистки экстрактов проб почв методом QuEChERS при определении полярных пестицидов;
- условия и результаты определения полярных пестицидов в питьевых, природных, грунтовых водах и почвах.

**Личный вклад автора** заключался в разработке подходов и проведении экспериментальных исследований сорбционных и электрохроматографических процессов, участии в разработке методик анализа, интерпретации и обработке результатов эксперимента, формулировании научных положений и выводов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на VIII региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2010), Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2010), международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2011», «Ломоносов – 2012», «Ломоносов – 2013» (Москва, МГУ), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011), Всероссийских конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2011», «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, СПбГУ), конференции «Методы анализа и контроля качества воды» (Москва, 2012), «36<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography» (Riva del Garda, Italy, 2012), «7<sup>th</sup> European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment» and the «13<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides» (Porto, Portugal, 2012), «Annual MGPR Meeting 2012 and the International Conference on Food Health Safety» (Belgrade, Serbia, 2012).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 18 работ: 5 статей в центральной печати (из списка, рекомендованного ВАК) и 13 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 217 страницах, включая введение, 5 глав, выводы, список литературы (246 источников) и три приложения. Работа содержит 48 рисунков и 46 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость результатов исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **обзоре литературы** проанализированы данные о применении основных способов подготовки проб, разделения и детектирования пестицидов при анализе объектов окружающей среды и продуктов питания методом КЭ. Рассмотрены варианты on-line и off-line концентрирования, используемые для экстракции и очистки экстрактов проб при определении пестицидов. Систематизированы опубликованные данные по КЗЭ, МЭКХ и капиллярной электрохроматографии для разделения и количественного определения единичных пестицидов и их отдельных классов в природных объектах и модельных растворах. Рассмотрены способы детектирования пестицидов и способы повышения чувствительности их определения. Обсуждены достоинства и недостатки КЭ в сравнении с методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** В работе использовали систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» («Люмэкс», Россия) оснащённую УФ-детектором. Внутренний диаметр капилляра 75 и 50 мкм, полная длина капилляра 60 (75) см, эффективная длина 50 (65) см. Применяли гидродинамический ввод пробы. Сбор и обработку данных проводили с программным обеспечением «Мультихром» (АО «Амперсэнд», Россия).

**Реактивы.** Использовали стандартные образцы 88-ми индивидуальных пестицидов («Dr. Ehrenstorfer», ГСО и СОП «ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1», содержание основного вещества не менее 98,0 %). Растворы пестицидов 100 мкг/мл готовили растворением соответствующих навесок в ацетонитриле. Рабочие растворы готовили в день использования разбавлением исходных дистиллированной водой.

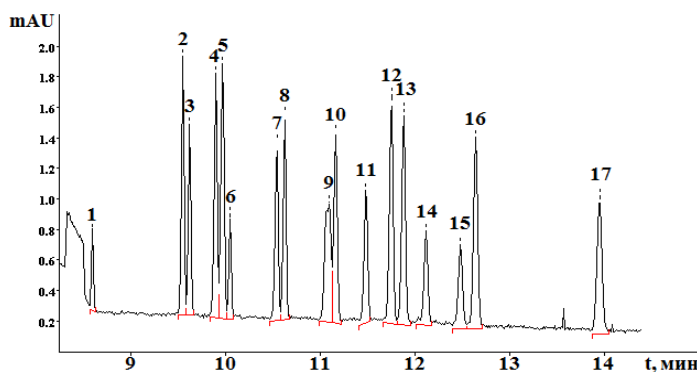
Для характеристики эффективности пробоподготовки использовали коэффициенты концентрирования ( $K$ ) и степени извлечения ( $R$ ), рассчитываемые по формулам:

$$K = \frac{c_k}{c_o}; \quad R = \frac{c_k V_k}{c_o V_o} \cdot 100, \quad \text{где } c_k \text{ и } c_o - \text{концентрация аналита в конечном анализируемом растворе и начальная концентрация аналита в исходной пробе воды (почвы), } V_k \text{ и } V_o - \text{объемы конечного анализируемого раствора - концентрата и объем пробы.}$$

где  $c_k$  и  $c_o$  – концентрация аналита в конечном анализируемом растворе и начальная концентрация аналита в исходной пробе воды (почвы),  $V_k$  и  $V_o$  – объемы конечного анализируемого раствора - концентрата и объем пробы.

### ВЫБОР УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ И ИХ СМЕСЕЙ

**Производные феноксикарбоновых кислот** применяют в качестве гербицидов в сочетании друг с другом или с бромацилом, галоксифопом, флуазифопом, триклопиром, бентазоном, пиклорамом, дикамбой и клопиралидом. Все указанные соединения являются слабыми кислотами ( $pK_a = 2,0 - 9,2$ ) и могут быть определены методом КЗЭ без обращения ЭОП. Использование ВЭ тетрабората и гидрофосфата натрия не приводило к полному разделению аналитов из-за близких электрофоретических подвижностей. Увеличение эффективности разделения наблюдали при введении в состав ВЭ  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД). Будучи электронейтральным соединением  $\beta$ -ЦД перемещается с ЭОП. Размер его полости максимально соответствует размеру бензольного кольца, что способствует образованию комплекса включения типа «гость-хозяин» с



**Рис. 1.** Электрофореграмма ФКК в присутствии бромацила, галоксифопа, флуазифопома, триклопира, бентазона, пиклорама, дикамбы и клопиралаида. Условия разделения: капилляр 70 см × 50 мкм; ВЭ 30 мМ тетрабората натрия, 2 мМ β-ЦД; ввод пробы 30 мбар × 30 с; +25 кВ; 190 нм, 20 °С. Концентрация каждого компонента 5 мг/л: 1 – бромацил; 2 – галоксифоп; 3 – флуазифоп; 4 – МЦПБ; 5 – 2,4-ДМ; 6 – 2-(4-хлорфенокси)-2-метилпропионовая кислота; 7 – 2,4,5-Т; 8 – фенопроп; 9 – мекопроп; 10 – дихлорпроп; 11 – триклопир; 12 – МЦПА; 13 – 2,4-Д; 14 – бентазон; 15 – пиклорам; 16 – дикамба; 17 – клопиралид.

прометрина и не разделяются атразин и десметрин, прометрин и тербутрин.

Установлено, что смесь атразина, симазина, прометрина, пропазина, десметрина, тербутрина и тербутилазина разделяется при введении в состав ВЭ ион-парного реагента ТБА и замены ДДС олеатом натрия. Введение ТБА меняет селективность разделения компонентов смеси: увеличивается время миграции анионных молекул пестицидов, уменьшается электростатическое отталкивание от мицелл.

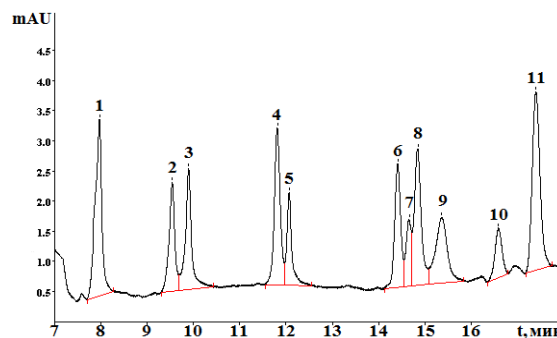
*Сим-триазины* чаще всего используют в сочетании с линуроном, диуроном, метолахлором и МЦПА. При использовании ВЭ, состоящего из 20 мМ тетрабората натрия, 30 мМ олеата натрия, 10 мМ ТБА, 10 % (об.) ацетонитрила линурон, диурон, метолахлор и МЦПА не мешают определению *сим-триазинов*, время миграции их не изменяется (рис. 2). Достигнуто удовлетворительное разделение пропазина и МЦПА, диурана и тербутилазина. Более приемлемое разделение таких смесей наблюдали при использовании ВЭ, состоящего из 20 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС, 10 мМ ТБА и 20 % (об.) ацетонитрила, но при этих условиях не разделяются атразин и десметрин.

**Производные триазинона и хлорацетамиды.** К производным триазинона – системным гербицидам – относятся метамитрон

определяемыми компонентами. Электрретическая подвижность аналитов меняется тем значительнее, чем в большей степени они склонны к такому комплексообразованию. Использование МЭКХ (добавка додецилсульфата натрия (ДДС) и дезоксихолата натрия) не привело к полному разделению смеси пестицидов.

Использование капилляра с внутренним диаметром 50 мкм и ВЭ, состоящего из 30 мМ тетрабората натрия, 2 мМ β-ЦД способствовало увеличению эффективности разделения (рис. 1).

**Сим-триазины.** Для определения *сим-триазинов*, согласно литературным данным, используют ВЭ, состоящий из 10 мМ тетрабората натрия и 30 мМ ДДС. В данных условиях разделяется лишь смесь симазина, атразина, пропазина и

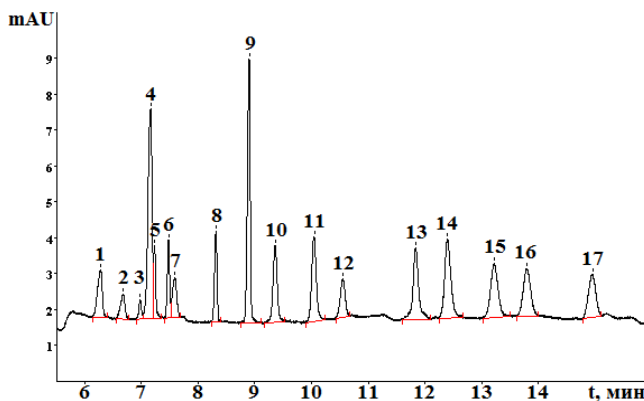


**Рис. 2.** Электрофореграмма смеси *сим-триазинов* в присутствии линурана, диурана, метолахлора и МЦПА. Условия разделения: капилляр 60 см × 75 мкм; ВЭ 20 мМ тетрабората натрия, 30 мМ олеата натрия, 10 мМ ТБА, 10 % (об.) ацетонитрила; ввод пробы 30 мбар × 10 с; +25 кВ; 229 нм. Концентрация каждого компонента 10 мг/л: 1 – симазин, 2 – атразин, 3 – десметрин, 4 – пропазин, 5 – МЦПА, 6 – прометрин, 7 – диурон, 8 – тербутилазин, 9 – метолахлор, 10 – линурон, 11 – тербутрин.

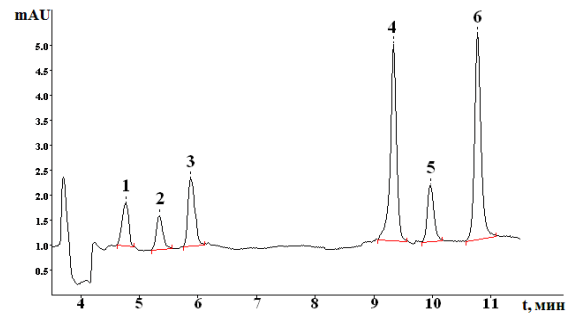
и метрибузин. Хлорацетамиды (метазахлор, метолахлор, диметенамид) – избирательные и системные гербициды. В водных растворах не диссоциируют, поэтому их целесообразно определять методом МЭКХ. Часто используют в препаратах в сочетании с хлоридазоном. Установлено, что разделение их смеси целесообразно проводить при использовании 10 мМ тетрабората натрия и 30 мМ ДДС (рис. 3).

**Производные мочевины.** Производные фенил- и сульфонилмочевины получили широкое распространение, поскольку они обладают разносторонней активностью и могут быть использованы в качестве гербицидов, фунгицидов, инсектицидов и зооцидов, а также могут входить в состав комбинированных препаратов. Совместно с производными мочевины используют симазин, атразин, прометрин, дикамбу, хлоридазон, линурон, диурон, прохлораз.

Разделение смеси 13-ти гербицидов (хлортолуруна, линуруна, диуруна, флуометурона, хлоробромурона, тидиазуруна, метоксурона, триасульфурон, сульфометурон-метила, амидосульфурона, бенсульфурон-метила, трибенуруна и метсульфурон-метила) проводили с использованием ВЭ, состоящего из 10 мМ тетрабората натрия,



**Рис. 4.** Электрофореграмма смеси производных мочевины, симазина, атразина, прометрина, дикамбы, диуруна, линуруна, хлоридазона и прохлораз. Условия разделения: капилляр 60 см × 75 мкм; ВЭ 10 мМ тетрабората натрия, 40 мМ ДДС, 10 мМ ТБА, 10 % (об.) ацетонитрила; ввод пробы 30 мбар × 10 с; +25 кВ; 205 нм. Концентрация каждого компонента 10 мг/л: 1 – хлоридазон, 2 – симазин, 3 – сульфометурон-метил, 4 – метсульфурон-метил + триасульфурон + амидосульфурон, 5 – бенсульфурон-метил, 6 – трибенурун, 7 – атразин + метоксурон, 8 – цимоксанил, 9 – дикамба, 10 – флуометурон, 11 – хлортолурун, 12 – прометрин, 13 – тидиазурун, 14 – диурон, 15 – линурон, 16 – хлоробромурон, 17 – прохлораз.

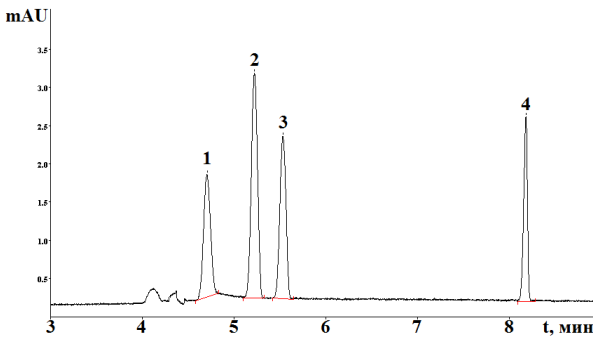


**Рис. 3.** Электрофореграмма смеси производных триазинона и хлорацетамидов с хлоридазоном. Условия разделения: капилляр 60 см × 75 мкм; ВЭ 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС; ввод пробы 30 мбар × 10 с; +25 кВ; 190 нм. Концентрация каждого компонента 10 мг/л: 1 – метамитрон, 2 – метрибузин, 3 – хлоридазон, 4 – диметенамид (30 мг/л); 5 – метазахлор; 6 – метолахлор (30 мг/л).

40 мМ ДДС, 10 % (об.) ацетонитрила. В данных условиях не разделяются метсульфурон-метил и триасульфурон, кроме того при анализе комбинированных препаратов на основе производных мочевины не разделяются флуометурон и симазин. Введение ТБА в состав ведущего электролита и уменьшение температуры капилляра до 15 °С позволило улучшить эффективность разделения компонентов смеси (рис. 4). Однако не удалось разделить метсульфурон-метил, триасульфурон и амидосульфурон, метоксурон и атразин.

**Неоникотиноиды.** Неоникотиноидные инсектициды являются перспективной группой в интегрированной системе защиты растений и подавлении у вредителей резистентности к фосфорорганическим и другим инсектицидным препаратам. Поскольку определяемые соединения в водных растворах не диссоциируют, они могут быть определены только с помощью метода МЭКХ. Для выбора оптимальных условий электро-





**Рис. 5.** Электрофореграмма смеси никотиноидов и 6-хлорникотиновой кислоты. Условия разделения: капилляр 60 см × 75 мкм; ВЭ: 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС, 10 % (об.) ацетонитрила; ввод пробы 30 мбар × 10 с; +25 кВ; 268 нм. Концентрация каждого компонента 10 мг/л: 1 – тиаметоксам, 2 – имидаклоприд, 3 – ацетамиприд, 4 – 6-хлороникотиновая кислота.

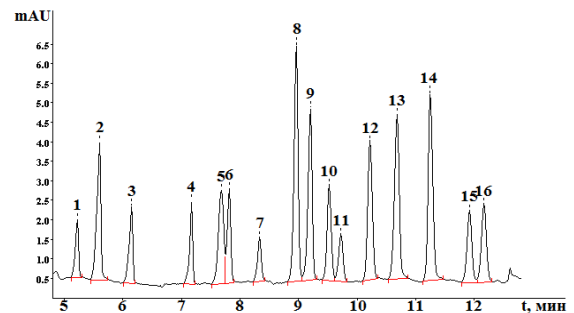
Пример полученной в оптимальных условиях электрофореграммы смеси имидаклоприда, тиаметоксама, ацетамиприда и 6-хлорникотиновой кислоты (метаболита имидаклоприда) представлен на рис. 5.

**Производные триазола** относятся к системным фунгицидам, наибольшее применение из которых получил триадимефон. Разделение 11-ти фунгицидов этого класса (пенконазола, ципроконазола, тритиконазола, тебуконазола, пропиконазола, эпоксиконазола, диниконазола, триадимефона, триадименола, дифеноконазола и флутриафола) проводили методом МЭХХ с использованием ВЭ, состоящего из 10 мМ тетрабората натрия, 20 мМ ДДС, 7 мМ ТБА и 20% (об.) ацетонитрила, при котором была достигнута высокая эффективность разделения за минимальное время анализа. Чаще всего пестициды данного класса используются либо в сочетании друг с другом или с такими фунгицидами как тирам, тиабендазол, имазалил и прохлораз. Присутствие данных соединений не влияет на время миграции триазолов, и их совместное детектирование можно проводить при использовании того же ВЭ. Не удалось разделить эпоксиконазол и пропиконазол (рис. 6).

#### **Производные имидазола и карбаматы.**

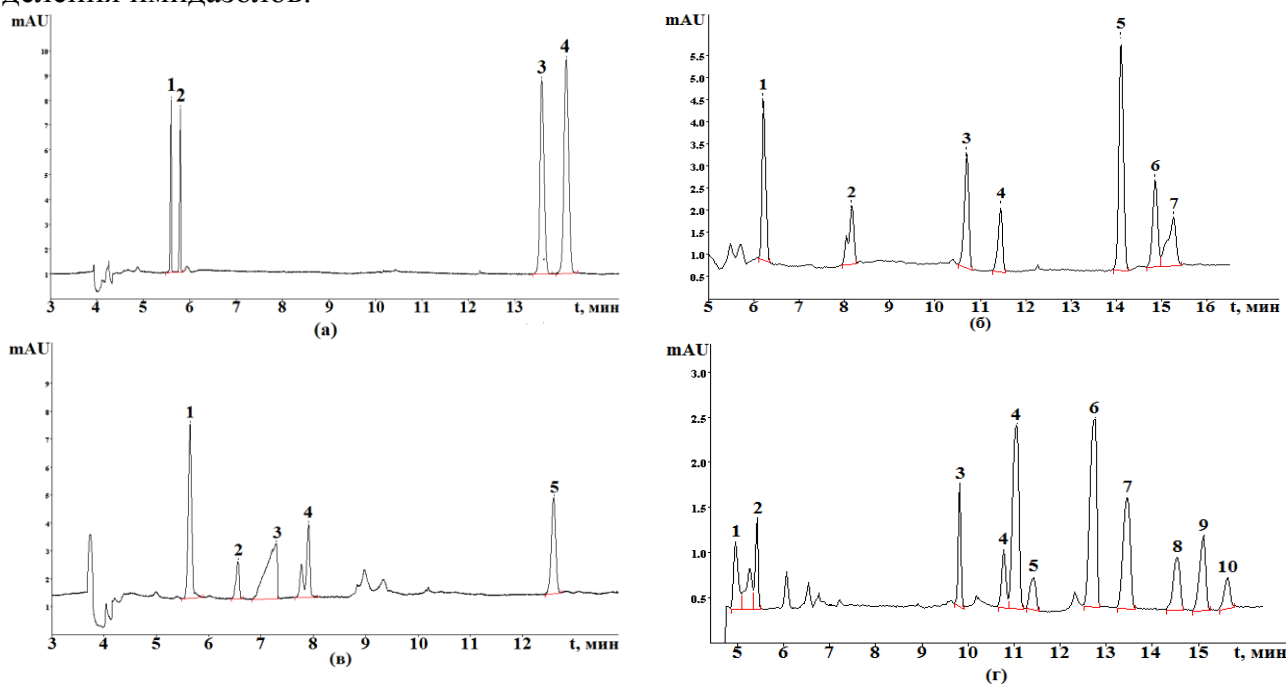
Производные имидазола и имидазолинона являются системными фунгицидами и гербицидами (имазалил, прохлораз, имазетапир и имзапир). Поскольку имазетапир и имзапир являются кислотами ( $pK_{a1} = 2,1$  и  $1,9$ ), а имазалил и прохлораз – слабыми основаниями, их совместное определение проводили методом МЭХХ.

форетического разделения неоникотиноидов получены зависимости коэффициента селективности, разрешения пар неоникотиноидов тиаметоксам–имидаклоприд, имидаклоприд–ацетамиприд, а также времени миграции, площади и высоты пиков разделяемых соединений от состава ВЭ. Введение в состав ведущего электролита 10 % (об.) ацетонитрила существенно увеличивает высоты пиков неоникотиноидов и значительно улучшает разрешение пиков ацетамиприда и имидаклоприда, по сравнению с использованием ВЭ других составов. Дальнейшее увеличение концентрации ацетонитрила в ВЭ увеличивает продолжительность анализа, при этом чувствительность определения уменьшается.



**Рис. 6.** Электрофореграмма смеси производных триазола с тиамом, тиабендазолом, имазалилом и прохлоразом. Условия разделения: капилляр 60 см × 75 мкм; ВЭ: 10 мМ тетрабората натрия, 20 мМ ДДС, 7 мМ ТБА, 20 % (об.) ацетонитрила; ввод пробы 30 мбар × 10 с; +25 кВ; 190 нм. Концентрация каждого компонента 10 мг/л: 1 – тирам, 2 – тиабендазол, 3 – флутриафол, 4 – триадименола, 5 – триадимефон, 6 – тритиконазол, 7 – ципроконазол, 8 – эпоксиконазол + пропиконазол, 9 – имазалил, 10 – тебуконазол, 11 – пропиконазол, 12 – пенконазол, 13 – прохлораз, 14 – диниконазол, 15, 16 – дифеноконазол.

Карбаматы (карбофуран, карбарил, феноксикарб, карбосульфам, десмедифам, фенмедифам и фуратиокарб) активно используются в качестве фунгицидов и инсектицидов. Определение карбаматов возможно только методом МЭХХ, так как они нейтральны. Хорошее разделение смесей имидазолов (рис. 7а) и карбаматов (рис. 7б) наблюдали при использовании ВЭ, состоящего из 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС и 10 % (об.) ацетонитрила. Применение выбранного электролита обеспечивает не только наиболее оптимальное разделение, но и повышает чувствительность определения имидазолов.



**Рис. 7.** Электрофореграммы смеси производных имидазола (а), карбаматов (б), смеси 4-х производных бензимидазола, тирама и тебуконазола (в), 10-ти ФОС (г). Условия разделения: капилляр 60 см × 75 мкм; ВЭ 10 мМ тетрабората, 30 мМ ДДС, 10 % (об.) ацетонитрила (а, б, г); 10 мМ тетрабората, 40 мМ ДДС, 10 % (об.) ацетонитрила (в); ввод пробы 30 мбар × 10 с; +25 кВ; 190 нм. Концентрация каждого компонента 10 мг/л (г – 20 мг/л): а: 1 – имазетапир, 2 – имазапир, 3 – имазалил, 4 – прохлораз; б: 1 – карбофуран, 2 – карбарил, 3 – десмедифам, 4 – фенмедифам, 5 – карбосульфам, 6 – фуратиокарб, 7 – феноксикарб; в: 1 – беномил + карбендазим, 2 – тиофанат-метил, 3 – тиабендазол, 4 – тирам, 5 – тебуконазол; г: 1 – диметоат, 2 – трихлорфон, 3 – паратион-метил, 4 – фосмет, 5 – малатион, 6 – фенитротрион, 7 – диазинон, 8 – пиримифос-метил, 9 – фозалон, 10 – хлорпирифос.

**Производные бензимидазола** (беномил, карбендазим, тиофанат-метил и тиабендазол) как фунгициды часто используются в сочетании с другими фунгицидами (тирамом, производными триазола). Особое распространение получил тиофанат-метил в качестве основы многих фунгицидных препаратов. Для разделения производных бензимидазола использовали метод МЭХХ. Выбор метода обусловлен кислотным (беномил, тиофанат-метил, тиабендазол) и основным (карбендазим) характером разделяемых соединений. Определение проводили при использовании ВЭ, состоящего из 10 мМ тетрабората натрия, 40 мМ ДДС и 10 % (об.) ацетонитрила. В данных условиях беномил и карбендазим не разделяются (рис. 7в).

**Фосфорорганические соединения** являются одним из самых распространенных классов пестицидов. В данной работе использовали метод МЭХХ для разделения смеси 10-ти ФОС (пиримифос-метила, фозалона, малатиона, паратион-метила, диазинона, диметоата, трихлорфона, фосмета, фенитротриона и хлорпирифоса).

На примере боратного буферного раствора было исследовано влияние концентрации ДДС и органического модификатора (ацетонитрила) на разделение ФОС. При увеличении концентрации ДДС с 15 до 30 мМ в буферном электролите наблюдалось незначительное увеличение общего времени анализа с 13 до 16 мин, что сопровождалось увеличением эффективности разделения пестицидов, чувствительности детектирования и уменьшением количества пиков на электрофореграмме принадлежащих отдельным компонентам. При концентрации ацетонитрила выше 10 % (об.) разделение ФОС было низкоэффективным.

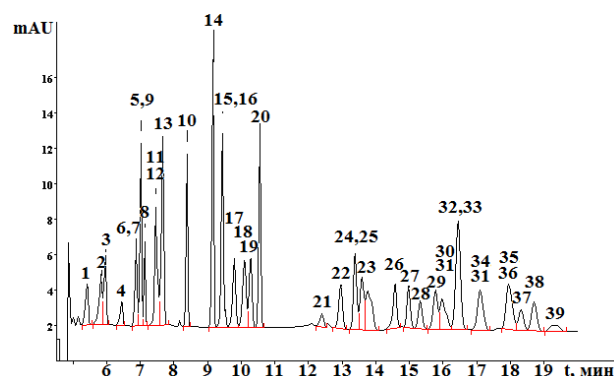
Разделение смеси ФОС осуществлено с использованием 10 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС и 10 % (об.) ацетонитрила. Продолжительность анализа не превышает 16 мин (рис. 7г).

**Разделение смеси пестицидов различных классов.** Проведено разделение смеси пестицидов следующих классов: ФКК, *сим*-триазинов, триазинонов, хлор-ацетамидов, производных мочевины, имидазола, бензимидазола, триазола, неоникотиноидов, карбаматов, ФОС.

Выбор состава ВЭ осуществляли исходя из значений селективности и разрешения пиков анализируемых компонентов. На рис. 8 представлена электрофореграмма смеси 39 пестицидов, полученная при использовании оптимального ВЭ на основе 15 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС, 10 мМ ТБА и 10 % (об.) ацетонитрила.

Установлено, что использование макроциклических добавок ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -ЦД, 18-краун-6) и ПАВ различной природы (холата, дезоксихолата натрия, Бридж 35, Тритон Х-100), в том числе смешанных мицелл (ДДС/ дезоксихолат натрия) в составе ВЭ не способствует увеличению разрешения пиков представленной смеси.

**Общие закономерности выбора условий разделения пестицидов различных классов.** При выборе условий разделения различных классов пестицидов исходили, главным образом, из их физико-химических свойств: констант кислотности  $pK_a$ , растворимости в воде и органических растворителях. Так, производные ФКК и определяемые с ними бромацил, бентазон, пиклорам, дикамба, клопиралид и некоторые метаболиты (галоксифоп, флуазифоп) являются органическими кислотами, то их разделение проводили методом КЗЭ при положительной полярности высоковольтного блока. Для увеличения селективности разделения ФКК в состав ведущего электролита в качестве модификатора ЭОП вводили  $\beta$ -ЦД. В этом случае электрофоретическое поведение аналитов соответствует их кислотно-основным свойствам: при ис-



**Рис. 8.** Электрофореграмма смеси 39-ти пестицидов. Условия разделения: капилляр 60 см  $\times$  75 мкм; ВЭ 15 мМ тетрабората натрия, 30 мМ ДДС, 10 мМ ТБА, 10 % (об.) ацетонитрила; ввод пробы 30 мбар  $\times$  10 с; +25 кВ; 190 нм. 1 – метамитрон, 2 – имидаклопирд, 3 – пиразон, 4 – симазин, 5 – триасульфурон, 6 – тиофанат-метил, 7 – тиабендазол, 8 – имазетапир, 9 – метсульфурон-метил, 10 – трибенурон-метил, 11 – имазапир, 12 – атразин, 13 – десметрин, 14 – дикамба, 15 – 2,4-Д, 16 – флуометурон, 17 – карбарил, 18 – флутриафол, 19 – хлортолурун, 20 – 6-хлорникотиновая кислота, 21 – малатион, 22 – триадименол, 23 – диурон, 24 – тидиазурун, 25 – триадимефон, 26 – тритиконазол, 27 – линурон, 28 – ципроконазол, 29 – хлорбромурон, 30 – д-азинон, 31 – пропиконазол, 32 – имазалил, 33 – эпоксиконазол, 34 – тебуконазол, 35 – пенконазол, 36 – пиримифос-метил, 37 – прохлораз, 38 – диниконазол, 39 – дифеноконазол

пользовании ВЭ тетрабората натрия ( $pH = 9,2$ ) аналиты мигрируют в порядке увеличения силы кислот, то есть в порядке уменьшения их  $pK_a$ . При отрицательной полярности высоковольтного блока и использовании ВЭ с  $pH = 2,0$  следует ожидать обращения порядка миграции кислотных пестицидов: в этом случае на их собственную электрофоретическую подвижность будет накладываться подвижность ЭОП, совпадающие по направлению. Время полного разделения в этом случае заметно увеличилось за счет низкого значения  $pH$ .

Для разделения смесей пестицидов других классов, включающие нейтральные компоненты использовали метод МЭКХ. Модификацию ЭОП проводили введением в состав ВЭ ион-парного реагента ТБА и ацетонитрила. Применение МЭКХ без обращения полярности (ВЭ имеет  $pH \gg 7,0$ ) обеспечивало разделение компонентов смесей в порядке усиления их гидрофобных свойств: по мере увеличения времени миграции аналитов, увеличивается их растворимость в органических растворителях и уменьшается растворимость в воде. В варианте МЭКХ ослабевает влияние кислотно-основных свойств на электрофоретическое поведение пестицидов: нет четкой зависимости времени миграции от констант кислотности, в отличие от КЗЭ.

Таким образом, решающую роль в разделении аналитов методом КЗЭ играют кислотно-основные свойства, а при использовании МЭКХ – строение вещества, сходство к органическим растворителям и растворимость в воде.

## **ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В ВОДЕ И ПОЧВЕ**

### **Подготовка проб природных, питьевых и грунтовых вод**

**Твердофазная экстракция.** Твердофазная экстракция – простой и эффективный метод пробоподготовки, является удобным, недорогим и быстрым способом извлечения загрязнений из воды, альтернативный методу жидкостно-жидкостной экстракции. При использовании готовых концентрирующих патронов пробоподготовка включает четыре стадии: кондиционирование, добавление пробы, промывание сорбента и элюирование целевых компонентов. В данной работе использовали концентрирующие патроны Oasis<sup>®</sup> HLB 3cc/60 mg.

На степени извлечения загрязнителей различной природы при их концентрировании методом ТФЭ из водных объектов существенное влияние оказывает  $pH$  пробы. Выбор оптимального значения  $pH$  осуществляли при сравнении значений средних степеней извлечения пестицидов при  $pH$  пробы 2,0, 3,5 и 5,0, использовали 100 мл предварительно профильтрованной природной воды, подкисленной 1 М HCl до определенного значения  $pH$ , вводимая добавка пестицидов (30 наименований) составляла 40 – 130 мкг/л. Наибольшая средняя степень извлечения полярных пестицидов (93 %) наблюдалась при  $pH$  анализируемой воды 3,5; 84 % и 81 % при  $pH$  2,0 и 5,0 соответственно.

**Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция.** Для извлечения и концентрирования пестицидов из природных вод применяли также ДЖЖМЭ, которая отличается доступностью, простой техникой эксперимента, низким расходом токсичных растворителей. При выборе оптимальных условий микроэкстракционного концентрирования, определяющих ее эффективность, в качестве рабочего раствора использовали 10 мл природной воды, содержащей 50 – 100 мкг/л полярных пестицидов.

*Выбор экстрагента.* Экстрагирующий растворитель должен иметь (по возможности) более высокую плотность, чем вода, низкую растворимость в воде, высокую

экстрагирующую способность по отношению к анализируемым пестицидам, а также, при наличии соответствующего диспергатора, образовывать устойчивую двухфазную систему в водной среде. Эти свойства определяют стабильность и в некоторой степени эффективность концентрирования. В данной работе исследованы возможности дихлор-, трихлор-, тетрахлорметана, бензола, бромбензола и толуола. Использование трихлорметана в качестве экстрагирующего растворителя обеспечило максимальные степени извлечения аналитов (в среднем 55 % при диспергировании ацетонитрилом).

*Выбор диспергатора.* При ДЖЖМЭ диспергирующий растворитель должен смешиваться как с водой, так и с экстрагентом. Для выбора оптимального диспергатора использовали ацетонитрил, ацетон, этанол, метанол. Оптимальным было использование в качестве диспергирующего растворителя ацетонитрила, при этом средняя степень извлечения составила 55 % (экстрагирующий растворитель – трихлорметан).

*Влияние рН.* По химической природе анализируемые пестициды относятся к разным классам и рН среды в значительной степени влияет на форму нахождения данных соединений в поверхностных и грунтовых водах. При изучении степени извлечения пестицидов исследуемую пробу воды доводили до рН 2,0; 3,5 и 5,0 добавлением 1 М раствора HCl. Установлено, что в более кислой среде (рН 2,0; 3,5) выше извлечение симазина, тиофанат-метила, тиабендазола, метсульфурон-метила, трибенурон-метила, триасульфурона, имазетапира, дикамбы, 2,4-Д, флуометурона, диурона, триадимефона, триадименола и прохлораза. Степени извлечения имидаклоприда, карбарила, триконазола, линурона, ципроконазола, тебуконазола, пенконазола, пиримифос-метила и дифеноконазола не зависят от рН. Средняя степень извлечения пестицидов максимальна при рН 2-3,5 и составила более 60%.

*Влияние ионной силы* исследовали путем добавления различных количеств NaCl (0-5 масс. %) к анализируемой пробе. Установлено, что добавление хлорида натрия не оказывало существенного влияния на степени извлечения аналитов.

*Объем экстрагента.* Выбор оптимального объема экстрагента для ДЖЖМЭ осуществляли на основе зависимости средних степеней извлечения аналитов от объема вводимого трихлорметана (100-400 мкл) при постоянном объеме диспергатора (1 мл ацетонитрила). Степень извлечения большинства определяемых пестицидов максимальна (62 %) при использовании 250-300 мкл трихлорметана. Дальнейшее увеличение его объема приводит к ухудшению эффективности разделения аналитов, а уменьшение – к резкому снижению степени извлечения и сокращению объема выделяемой органической фазы при центрифугировании.

*Объем диспергатора.* Установлено, что средняя степень извлечения полярных пестицидов максимальна при объеме применяемого диспергатора (ацетонитрила) 750 мкл. При таком соотношении трихлорметана и ацетонитрила образуется наиболее устойчивая дисперсная система, характеризующаяся максимальной площадью массообмена.

*Объем пробы воды.* Для выбора оптимального объема анализируемой пробы варьировали ее количество от 5 до 20 мл и определяли степень извлечения пестицидов. Установлено, что наибольшая эффективность концентрирования (57 %) достигается при объеме пробы 10 мл. При больших объемах анализируемой пробы увеличивается растворимость системы трихлорметан – ацетонитрил в воде, при этом поверхность массообмена уменьшается, что снижало эффективность извлечения аналитов.

*Влияние ультразвука.* Использование обработки дисперсной системы ультразвуком, как дополнительной стадии ДЖЖМЭ, способствует повышению степени извлечения анализируемых компонентов, что можно объяснить увеличением времени мас-

сообмена между раствором и экстрагентом, а также дополнительным диспергированием применяемого растворителя. Оптимальная продолжительность обработки проб ультразвуком составляла 10 мин, при этом средняя степень извлечения пестицидов возрастает до 63 %.

*Оптимальные условия ДЖЖМЭ:* объем пробы 10 мл; объем экстрагента – трихлорметана 250 мкл; объем диспергатора – ацетонитрила 750 мкл; pH пробы 2,0 – 3,5; обработка ультразвуком в течение 10 мин; центрифугирование 10 мин при 2700 об/мин. В этих условиях средняя степень извлечения пестицидов составила 63 %.

**Выбор оптимальных условий on-line концентрирования гербицидов и их метаболитов.** Подходящим способом on-line концентрирования органических анионов анализируемых пестицидов при выбранных условиях электрофоретического разделения являлся стэкинг с большим объемом пробы и переключением полярности. Данный вариант основан на электрокинетическом удалении растворителя пробы при отрицательной полярности электродов в процессе концентрирования.

Установлено, что при 95%-м токе окончания процесса выбранная разность потенциалов определяет чувствительность, а значит и эффективность концентрирования. При постоянном объеме вводимой пробы определение наиболее чувствительно в случае концентрирования при -10 кВ до достижения тока 9 мкА. Объем вводимой пробы, который может достигать 40-70 % объема капилляра, определяет эффективность разделения и чувствительность определения компонентов. Высокая чувствительность определения с сохранением достаточного разрешения аналитов была достигнута при гидродинамическом вводе пробы 18000 мбар × с.

### **Подготовка проб почв с использованием метода QuEChERS**

Определение пестицидов в почве за счет содержащихся в ней липидов, углеводов, лигнина, флавоноидов, пигментов, смол, гуминовых и фульвокислот является сложной задачей. Необходимо обеспечить соответствующую степень очистки экстрактов при высоких степенях извлечения аналитов.

Поскольку использование метода QuEChERS для экстракции, концентрирования и очистки экстрактов почвы не является обыденной практикой в аналитических лабораториях, были исследованы и оптимизированы основные этапы пробоподготовки почвы при анализе методом МЭКХ.

*Масса пробы.* Многокомпонентность состава анализируемой матрицы может накладывать ограничения на объем пробы за счет сорбции аналитов частицами почвы и чрезмерного загрязнения экстракта. Установлено, что при увеличении объема пробы с 2,0 до 10,0 г степень извлечения большинства пестицидов изменялась несущественно (исключение: производные триазола). При навеске 10,0 г эффективность очистки высока, поэтому она была использована в дальнейших исследованиях.

*Характер высаливателей и буферизирующих смесей.* В данной работе была изучена зависимость степеней извлечения полярных пестицидов от характера высаливателей и буферизирующих смесей. Использованы следующие варианты добавок солей и кислот: 2 г  $MgSO_4$ ; 4 г  $MgSO_4$ ; 4 г  $MgSO_4$  + 100 мкл  $CH_3COOH$ ; 4 г  $MgSO_4$  + 1 г  $NaCl$  + 1,0 г  $Na_3C_6H_5O_7$  + 0,5 г  $Na_2HC_6H_5O_7$ .

Применение 4,0 г безводного  $MgSO_4$ , 1,0 г  $NaCl$ , 1,0 г  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  и 0,5 г  $Na_2HC_6H_5O_7 \cdot 1,5H_2O$  не приводило к уширению пиков и обеспечивало максимальные степени извлечения большинства аналитов (66 %).

*Объем воды и ацетонитрила.* Объемы используемых растворителей в методе QuEChERS влияют на коэффициенты распределения полярных пестицидов между

водной и ацетонитрильной фазами при добавлении высаливающих добавок. При использовании системы, включающей 10 мл воды и 5 мл ацетонитрила, были достигнуты более высокие степени извлечения (в среднем 62 %).

*Очистка экстрактов.* Изучена эффективность применения сорбентов Bondesil-PSA, DSC-18, Supelclean ENVI-Carb (GCB), DSC-SAX для очистки первичных экстрактов. Установлено, что использование Bondesil-PSA способствовало более эффективной очистке конечных экстрактов при средней степени извлечения 67 %. Для очистки 2 мл ацетонитрильного экстракта достаточно 50 мг Bondesil-PSA.

*Оптимальные условия подготовки проб почвы с использованием метода QuEChERS.* Масса пробы 10 г; объем воды 10 мл; объем ацетонитрила 5 мл; очистка 2 мл экстракта 50 мг PSA. В этих условиях средняя степень извлечения пестицидов составила 67 %.

## **ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ**

**Определение 30-ти полярных пестицидов в природных водах с использованием ТФЭ и ДЖЖМЭ.** В современном сельском хозяйстве для увеличения экономической выгоды активно используют комбинированные препараты, основу которых составляют полярные пестициды хорошо растворимые в воде. Среди них можно выделить тридцать применяемых наиболее часто, которые относятся к различным классам химических соединений. В табл. 1 приведены аналитические характеристики методики определения 30-ти полярных пестицидов в воде.

Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 0,25-5,0 мг/л ( $R^2 \geq 0,999$ ) для каждого пестицида. Пределы обнаружения ( $c_{\min}$ ) (отношение сигнал/шум = 3) и определения ( $c_{\text{lim}}$ ) (отношение сигнал/шум = 10) рассчитаны с учетом коэффициентов концентрирования (42-112 и 45-92 для ТФЭ и ДЖЖМЭ соответственно). Пределы определения варьируются от 0,8 до 20 мкг/л при использовании ТФЭ, и от 2 до 22 мкг/л при использовании ДЖЖМЭ

С точки зрения доступности, простоты и малого расхода растворителей, а также времени осуществления, метод ДЖЖМЭ превосходит ТФЭ. Кроме того, для проведения ТФЭ, как правило, нужны специализированные, не всегда универсальные, дорогостоящие патроны, многократность эксплуатации которых ограничена.

**Определение 17-ти гербицидов и их метаболитов в природных водах с использованием ДЖЖМЭ.** В табл. 2 приведены аналитические характеристики методики определения наиболее часто используемых гербицидов, а также их метаболитов в природной воде.

Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 0,25-5,0 мг/л ( $R^2 \geq 0,998$ ) для каждого пестицида. Пределы определения рассчитаны с учетом коэффициентов концентрирования (67-129) и варьируются от 7 до 28 мкг/л. Для некоторых пестицидов пределы обнаружения выше их ПДК в воде (галоксифоп, флуазифоп, 2,4-ДМ и 2,4-Д), поэтому использовали внутрикапиллярное концентрирование. Последнее привело к снижению пределов обнаружения и определения примерно в 10 раз (табл. 3).

Аналитические характеристики методики определения полярных пестицидов в природных водах методом МЭКХ при использовании ДЖЖМЭ и ТФЭ ( $n = 3, P = 0,95$ )

№ п/п	Пестицид	Время миграции, мин	Уравнение градуировочной характеристики	$R$ (%), $K^*$		$C_{\min}$ , мкг/л		$C_{\lim}$ , мкг/л	
				ТФЭ	ДЖЖМЭ	ТФЭ	ДЖЖМЭ	ТФЭ	ДЖЖМЭ
1	Метамитрон	5,16	$y = 0,8530 x$	$112 \pm 4$	$45 \pm 6$	1,2	3,0	4,0	9,9
2	Имидаклоприд	5,54	$y = 1,1706 x$	$103 \pm 8$	$56 \pm 8$	1,6	3,0	5,4	10,0
3	Пиразон	5,66	$y = 0,4916 x$	$108 \pm 6$	$66 \pm 8$	0,7	1,1	2,3	3,7
4	Симазин	6,10	$y = 1,7112 x$	$96 \pm 10$	$65 \pm 6$	3,0	4,4	9,9	14,7
5	Имазетапир	6,55	$y = 0,7886 x$	$92 \pm 4$	$69 \pm 8$	0,6	0,8	1,9	2,6
6	Тиабендазол	6,64	$y = 0,5528 x$	$96 \pm 4$	$60 \pm 9$	0,7	1,1	2,2	3,6
7	Имазапир	6,92	$y = 1,0104 x$	$61 \pm 3$	$74 \pm 5$	0,8	0,6	2,5	2,1
8	Атразин	7,07	$y = 0,5354 x$	$91 \pm 9$	$66 \pm 7$	2,0	2,8	6,7	9,2
9	Десметрин	7,22	$y = 2,0118 x$	$99 \pm 7$	$67 \pm 5$	1,2	1,8	4,0	6,0
10	Дикамба	8,36	$y = 0,4202 x$	$94 \pm 5$	$48 \pm 4$	0,4	0,8	1,3	2,5
11	2,4-Д	8,61	$y = 0,6213 x$	$101 \pm 8$	$74 \pm 7$	0,2	0,5	0,8	1,6
12	Флуометурон	8,75	$y = 0,5651 x$	$94 \pm 9$	$74 \pm 9$	0,9	1,1	2,9	3,7
13	Карбарил	9,06	$y = 0,7665 x$	$97 \pm 2$	$58 \pm 6$	1,3	2,1	4,2	7,1
14	Флутриафол	9,33	$y = 0,4504 x$	$88 \pm 8$	$56 \pm 2$	0,8	1,2	2,6	4,1
15	Хлортолурун	9,48	$y = 0,5614 x$	$79 \pm 10$	$54 \pm 8$	1,1	1,6	3,5	5,2
16	Малатион	11,19	$y = 3,1833 x$	$90 \pm 7$	$77 \pm 9$	5,3	6,2	17,7	20,7
17	Триадименол	11,68	$y = 0,4141 x$	$91 \pm 9$	$92 \pm 6$	0,9	0,9	3,0	3,0
18	Тидиазурун	11,98	$y = 0,3817 x$	$52 \pm 4$	$71 \pm 6$	1,1	0,8	3,8	2,8
19	Диурун	12,16	$y = 0,5245 x$	$78 \pm 6$	$55 \pm 8$	1,0	1,5	3,4	4,9
20	Тритиконазол	12,95	$y = 0,5653 x$	$73 \pm 7$	$64 \pm 5$	1,0	1,3	3,4	4,3
21	Линурун	13,22	$y = 0,4668 x$	$73 \pm 9$	$64 \pm 8$	1,0	1,1	3,3	3,8
22	Ципроконазол	13,49	$y = 0,6530 x$	$68 \pm 5$	$68 \pm 7$	1,8	1,8	5,9	5,9
23	Хлорбромурон	13,82	$y = 0,4405 x$	$67 \pm 7$	$55 \pm 8$	0,9	1,1	2,9	3,5
24	Диазинон	13,96	$y = 1,5517 x$	$52 \pm 4$	$46 \pm 8$	5,9	6,6	19,6	22,1
25	Имазалил	14,31	$y = 0,3237 x$	$42 \pm 3$	$54 \pm 7$	1,4	1,1	4,7	3,7
26	Тебуконазол	14,79	$y = 0,2984 x$	$53 \pm 7$	$73 \pm 3$	1,3	1,0	4,4	3,2
27	Пенконазол	15,39	$y = 0,2213 x$	$54 \pm 9$	$64 \pm 4$	0,9	0,8	3,1	2,6
28	Прохлораз	15,67	$y = 0,3501 x$	$112 \pm 4$	$45 \pm 6$	0,8	1,9	2,6	6,4
29	Диниконазол	15,93	$y = 0,5400 x$	$103 \pm 8$	$56 \pm 8$	1,4	2,6	4,7	8,6
30	Дифеноконазол	16,30	$y = 0,4152 x$	$108 \pm 6$	$66 \pm 8$	1,8	3,0	6,0	9,9

Примечание – \* при используемых в работе объемах конечного анализируемого раствора-концентрата (0,1 мл при ДЖЖМЭ и 1 мл при ТФЭ) и исходной пробы (10 мл при ДЖЖМЭ и 100 мл при ТФЭ)  $R$  (%) =  $K$ .

### Определение пестицидов в почвах

В данной работе извлечение пестицидов проведено с использованием метода QuEChERS при выбранных оптимальных условиях с последующим разделением конечного экстракта методом МЭКХ.

В табл. 4 приведены аналитические характеристики методики определения полярных пестицидов в почве. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне 0,25-5,0 мг/л ( $R^2 \geq 0,997$ ) для каждого пестицида. Пределы обнаружения и определения рассчитаны с учетом степеней извлечения (31-104). Пределы определения (масса пробы – 10 г) варьируются от 0,01 до 0,4 мг/кг.



Таблица 2

Аналитические характеристики методики определения гербицидов и их метаболитов в природных водах методом КЗЭ при использовании ДЖЖМЭ ( $n = 3, P = 0,95$ )

№ п/п	Пестицид	Время миграции, мин	Уравнение градуировочной характеристики	$R$ (%), $K^*$	$C_{\min}$ , МКГ/Л	$C_{\lim}$ , МКГ/Л
1	Бромацил	8,51	$y = 3,4502 x$	$99 \pm 5$	8,5	28
2	Галоксифоп	9,39	$y = 1,3218 x$	$82 \pm 8$	4,0	13
3	Флуазифоп	9,46	$y = 1,3245 x$	$100 \pm 5$	3,0	10
4	МЦПБ	9,73	$y = 1,1650 x$	$82 \pm 8$	4,0	13
5	2,4-ДМ	9,80	$y = 0,8518 x$	$88 \pm 7$	3,0	10
6	2-ЦПМП	9,88	$y = 2,3465 x$	$129 \pm 4$	4,0	14
7	2,4,5-Т	10,36	$y = 1,0886 x$	$96 \pm 8$	3,0	11
8	Фенопроп	10,44	$y = 1,0216 x$	$97 \pm 5$	2,5	9
9	Мекопроп	10,89	$y = 0,8683 x$	$102 \pm 8$	4,0	14
10	Дихлорпроп	10,96	$y = 0,9223 x$	$100 \pm 7$	2,5	9
11	Триклопир	11,27	$y = 1,2609 x$	$104 \pm 5$	3,5	12
12	МЦПА	11,53	$y = 0,7355 x$	$111 \pm 8$	2,0	7
13	2,4-Д	11,66	$y = 0,7825 x$	$114 \pm 6$	2,0	7
14	Бентазон	11,89	$y = 1,7028 x$	$106 \pm 6$	5,0	17
15	Пиклорам	12,23	$y = 1,7076 x$	$96 \pm 6$	6,5	22
16	Дикамба	12,39	$y = 0,7394 x$	$97 \pm 7$	2,5	9
17	Клопиралид	13,66	$y = 0,9112 x$	$67 \pm 3$	6,0	19

Примечание – \* при используемых в работе объемах конечного анализируемого раствора-концентрата (0,1 мл) и исходной пробы (10 мл)  $R$  (%) =  $K$ .

Таблица 3

Аналитические характеристики методики определения гербицидов и их метаболитов в природных водах методом КЗЭ при использовании ДЖЖМЭ и on-line концентрирования ( $n = 3, P = 0,95$ )

№ п/п	Пестицид	Время миграции, мин	Уравнение градуировочной характеристики	$R$ (%), $K^*$	$C_{\min}$ , МКГ/Л	$C_{\lim}$ , МКГ/Л
1	Бромацил	9,09	$y = 0,2071 x$	$81 \pm 8$	0,6	1,9
2	Галоксифоп	9,98	$y = 0,0564 x$	$77 \pm 7$	0,3	1,1
3	Флуазифоп	10,05	$y = 0,0706 x$	$71 \pm 9$	0,4	1,2
4	МЦПБ	10,34	$y = 0,0361 x$	$69 \pm 7$	0,2	0,8
5	2,4-ДМ	10,40	$y = 0,0364 x$	$62 \pm 4$	0,2	0,8
6	2-ЦПМП	10,49	$y = 0,1144 x$	$99 \pm 2$	0,4	1,2
7	2,4,5-Т	11,01	$y = 0,0460 x$	$88 \pm 4$	0,2	0,8
8	Фенопроп	11,11	$y = 0,0477 x$	$72 \pm 5$	0,2	0,8
9	Мекопроп	11,58	$y = 0,0321 x$	$86 \pm 5$	0,3	0,9
10	Дихлорпроп	11,69	$y = 0,0459 x$	$82 \pm 6$	0,2	0,7
11	Триклопир	12,03	$y = 0,0575 x$	$86 \pm 3$	0,3	1,0
12	МЦПА	12,31	$y = 0,0322 x$	$97 \pm 9$	0,2	0,5
13	2,4-Д	12,45	$y = 0,0362 x$	$63 \pm 5$	0,2	0,7
14	Бентазон	12,73	$y = 0,0720 x$	$79 \pm 2$	0,4	1,5
15	Пиклорам	13,15	$y = 0,0814 x$	$54 \pm 5$	0,8	2,6
16	Дикамба	13,31	$y = 0,0344 x$	$68 \pm 4$	0,3	0,9
17	Клопиралид	14,74	$y = 0,0414 x$	$28 \pm 4$	0,9	3,0

Примечание – \* при используемых в работе объемах конечного анализируемого раствора-концентрата (0,1 мл) и исходной пробы (10 мл)  $R = K$ .

Аналитические характеристики методики определения полярных пестицидов в почве методом МЭКХ при использовании метода QuEChERS ( $n = 3, P = 0,95$ )

№ п/п	Пестицид	Время миграции, мин	Уравнение градуировочной характеристики	R (%)	$C_{\min}$ , мг/кг	$C_{\lim}$ , мг/кг
1	Метамитрон	5,13	$y = 0,3932 x$	$86 \pm 6$	0,014	0,048
2	Имидаклоприд	5,49	$y = 0,6030 x$	$82 \pm 5$	0,021	0,069
3	Пиразон	5,61	$y = 0,5049 x$	$104 \pm 8$	0,013	0,044
4	Симазин	6,04	$y = 1,2679 x$	$77 \pm 8$	0,051	0,170
5	Тиабендазол	6,52	$y = 0,6394 x$	$37 \pm 9$	0,057	0,190
6	Имазапир	6,84	$y = 0,3980 x$	$41 \pm 8$	0,015	0,050
7	Атразин	6,95	$y = 0,5599 x$	$80 \pm 6$	0,020	0,068
8	Десметрин	7,10	$y = 0,5952 x$	$81 \pm 4$	0,018	0,059
9	Дикамба	8,20	$y = 0,2364 x$	$80 \pm 8$	0,004	0,015
10	2,4-Д	8,43	$y = 0,2333 x$	$97 \pm 5$	0,003	0,011
11	Флуометурон	8,61	$y = 0,3232 x$	$86 \pm 4$	0,009	0,029
12	Карбарил	8,86	$y = 0,2847 x$	$76 \pm 6$	0,011	0,037
13	Флутриафол	9,14	$y = 0,2013 x$	$93 \pm 7$	0,008	0,028
14	Малатион	10,98	$y = 1,3494 x$	$67 \pm 5$	0,060	0,199
15	Триадименол	11,42	$y = 0,2260 x$	$76 \pm 9$	0,008	0,027
16	Тидиазурон	11,86	$y = 0,1721 x$	$82 \pm 7$	0,006	0,021
17	Диурон	12,13	$y = 0,5515 x$	$80 \pm 8$	0,020	0,067
18	Тритриконазол	12,68	$y = 0,2753 x$	$67 \pm 8$	0,013	0,044
19	Линурон	12,94	$y = 0,2115 x$	$58 \pm 6$	0,011	0,036
20	Ципроконазол	13,25	$y = 0,3485 x$	$71 \pm 7$	0,017	0,056
21	Диазинон	13,58	$y = 0,8664 x$	$34 \pm 7$	0,125	0,417
22	Имазалил	14,15	$y = 0,1366 x$	$31 \pm 4$	0,018	0,059
23	Тебуконазол	14,62	$y = 0,1712 x$	$47 \pm 7$	0,014	0,048
24	Пенконазол	15,28	$y = 0,1454 x$	$41 \pm 7$	0,015	0,049
25	Прохлораз	15,59	$y = 0,2190 x$	$46 \pm 5$	0,020	0,068
26	Диниконазол	15,86	$y = 0,3059 x$	$51 \pm 4$	0,026	0,085
27	Дифеноконазол	16,35	$y = 0,3489 x$	$45 \pm 8$	0,062	0,207

По разработанным методикам проведен анализ водных объектов (табл. 5, 6) и почв (табл. 7). На рис. 9 представлены примеры электрофореграмм природной воды и почвы. Установлено превышение максимально допустимых уровней некоторых пестицидов в анализируемых объектах (в таблицах выделено полужирным шрифтом). Правильность выполнения анализа проверена методом «введено-найдено». Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,1.

Разработанные методики валидированы и используются в лаборатории «Федерального центра охраны здоровья животных» для скрининговых исследований и анализа питьевых, поверхностных, грунтовых вод и почв.

Таблица 5

Результаты определения пестицидов в водных объектах методом КЗЭ и МЭКХ при использовании ДЖЖМЭ ( $n = 3, P = 0,95$ )

Объект, место отбора	Пестицид	Найдено, мкг/л*	$s_r^*$
р.Улово, Суздальский р-н, Владимирская обл.	Карбарил	4,0	–
	Имазалил	8,5 ± 0,5	0,02
	<b>Диниконазол</b>	<b>6,0</b>	–
Родник, д. Сущево, Суздальский р-н, Владимирская обл.	Прохлораз	2,3	–
	<b>Диниконазол</b>	<b>6,5</b>	–
Родник, СПК «МЮД», Суздальский р-н, Владимирская обл.	Имидаклоприд	13 ± 1	0,04
	<b>Флуометурон</b>	<b>14 ± 1</b>	0,04
	<b>Флутриафол</b>	<b>1,7</b>	–
	<b>Дифенокназол</b>	<b>43 ± 6</b>	0,06
р. Ушна, Селивановский р-н, Владимирская обл.	Имидаклоприд	11 ± 1	0,03
	<b>Дикамба</b>	<b>530 ± 20</b>	0,01
	Флутриафол	1,9	–
	Триадименол	1,8	–
	Прохлораз	10,5 ± 0,8	0,03
	<b>Диниконазол</b>	<b>22,2 ± 0,6</b>	0,01
Пруд, п. Лукново, Вязниковский р-н, Владимирская обл.	<b>Дикамба</b>	<b>24 ± 1</b>	0,01
	2,4-Д	7 ± 1	0,08
	Карбарил	3,8	–
	Малатион	6,2	–
	<b>Пенконазол</b>	<b>8,4 ± 0,9</b>	0,04
	Прохлораз	14,9 ± 0,5	0,01
Родник, Ковровский р-н, Владимирская обл.	Дикамба	12 ± 2	0,08
	<b>Пенконазол</b>	<b>3,9 ± 0,2</b>	0,02
Пруд, с. Павловское, Суздальский р-н, Владимирская обл.	Имидаклоприд	6,1	–
	Флутриафол	1,7	–
Родник, мкр. Энергетик, г. Владимир	Флутриафол	1,6	–
	Прохлораз	2,8	–
	<b>Диниконазол</b>	<b>8,2</b>	–

Примечание – \* для пестицидов, содержание которых находится между пределом обнаружения и пределом определения, результаты представлены без расчета доверительного интервала и относительного стандартного отклонения.

Таблица 6

Результаты определения гербицидов и их метаболитов в природных водах методом КЗЭ при использовании ДЖЖМЭ и on-line концентрирования ( $n = 3, P = 0,95$ )

Объект, место отбора	Пестицид	Найдено, мкг/л*	$s_r^*$
р. Улово, Суздальский р-н, Владимирская обл.	МЦПБ	5,4 ± 0,6	0,05
	<b>2,4-ДМ</b>	<b>2,4 ± 0,2</b>	0,04
Пруд, с. Павловское, Суздальский р-н, Владимирская обл.	Бентазон	0,6	–
Колодец, п. Лукново, Вязниковский р-н, Владимирская обл.	Дикамба	0,3	–

Примечание – \* для пестицидов, содержание которых находится между пределом обнаружения и пределом определения, результаты представлены без расчета доверительного интервала и относительного стандартного отклонения.

Результаты определения полярных пестицидов в почве методом МЭКХ при использовании метода QuEChERS ( $n = 3, P = 0,95$ )

Место отбора	Пестицид	Найдено, мг/кг *	$s_f^*$
с. Павловское (частный сектор), Суздальский р-н, Владимирская обл.	Флуометурон	0,013	–
	<b>Карбарил</b>	<b>0,056 ± 0,004</b>	0,03
	Малатион	0,28 ± 0,03	0,05
	Ципроконазол	0,030	–
	Имазалил	0,055	–
	Прохлораз	0,22 ± 0,06	0,10
д. Никульское, Ивановский р-н, Ивановская обл.	Дифеноконазол	0,069	–
	Имидаклоприд	0,027	–
	Дикамба	0,007	–
	Карбарил	0,028	–
	Флутриафол	0,020	–
	<b>Диазинон</b>	<b>0,14</b>	–
	Имазалил	0,072 ± 0,008	0,04
	Пенконазол	0,035	–
д. Денисово, Гороховецкий р-н, Владимирская обл.	Дифеноконазол	0,065	–
	Пиразон	0,039	–
	<b>Флуометурон</b>	<b>0,046 ± 0,006</b>	0,05
с. Павловское (с.-х. угодья), Суздальский р-н, Владимирская обл.	Тритиконазол	0,031	–
	Линурон	0,036 ± 0,002	0,02
	<b>Флуометурон</b>	<b>0,031 ± 0,005</b>	0,06
	Тебуконазол	0,041	–

Примечание – \* для пестицидов, содержание которых находится между пределом обнаружения и пределом определения, результаты представлены без расчета доверительного интервала и относительного стандартного отклонения.

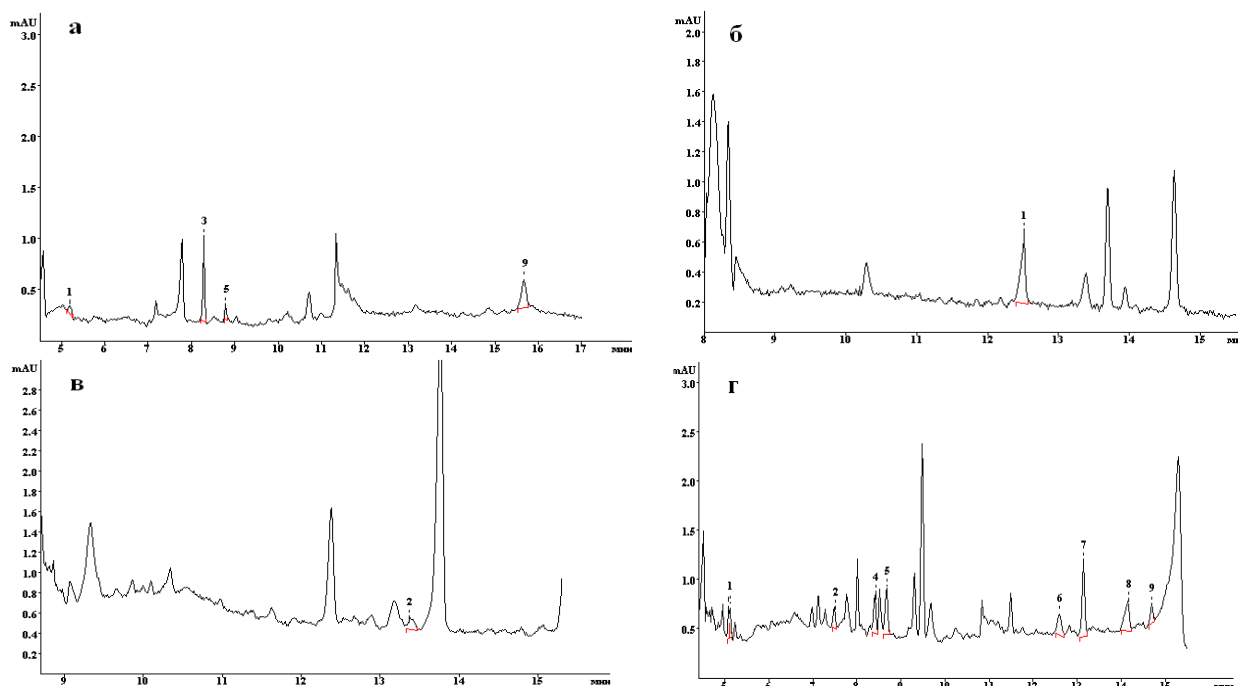


Рис. 9. Электрофореграммы экстрактов пробы воды (а-в) и почвы (г), полученные методом МЭКХ (а, г) и КЗЭ (б, в) с использованием ДЖЖМЭ и метода QuEChERS. а, г) 1 – имидаклоприд, 2 – дикамба, 3 – флуометурон, 4 – карбарил, 5 – флутриафол, б – диазинон, 7 – имазаил, 8 – пенконазол, 9 – дифеноконазол; б, в) 1 – 2,4-Д, 2 – дикамба.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено электрофоретическое разделение основных классов полярных пестицидов (феноксикарбоновых кислот, *сим*-триазинов, триазинонов, хлорацетамидов, производных мочевины, триазола, имидазола (имидазолинона), бензимидазола, карбаминовой кислоты (карбаматов), неоникотиноидов, фосфорорганических соединений) и смеси пестицидов различных классов при их совместном присутствии методом КЭ. Высокая эффективность разделения и чувствительность определения достигается оптимизацией состава ведущего электролита, в том числе наличием модификаторов ЭОП (ион-парных, макроциклических реагентов, органических растворителей), его концентрации, используемой температуры, внутреннего диаметра и эффективной длины капилляра.

2. Установлена и охарактеризована зависимость времен миграции пестицидов различных классов и их смесей от кислотно-основных и гидрофобных свойств при разделении методами КЗЭ и МЭКХ. Для МЭКХ полученные экспериментальные данные согласуются с рассчитанными значениями упрощенного критерия гидрофобности.

3. Установлена возможность использования и выбраны оптимальные условия дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и метода QuEChERS для извлечения и концентрирования смесей наиболее распространенных полярных пестицидов из поверхностных, питьевых, грунтовых вод и почв. Изучено влияние основных параметров подготовки проб на степени извлечения аналитов.

4. Предложены способы одновременного определения 30-ти полярных пестицидов (метамитрона, имидаклоприда, пиразона, симазина, имазетапира, тиабендазола, имзапира, атразина, десметрина, дикамбы, 2,4-Д, флуометурона, карбарила, флутриафола, хлортолуруна, малатиона, триадименола, тидиазуруна, диуруна, тритиконазола, линуруна, ципроконазола, хлорбромурона, диазинона, имазалила, тебуконазола, пенконазола, прохлораза, диниконазола, дифенокконазола) в поверхностных и грунтовых водах после концентрирования их методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции и твердофазной экстракции на концентрирующих патронах Oasis® HLB 3cc/60 mg с последующим разделением методом МЭКХ. Пределы определения (объем пробы – 10 мл) варьируются от 0,8 до 20 мкг/л при использовании ТФЭ и от 2 до 22 мкг/л при использовании ДЖЖМЭ. Коэффициенты концентрирования составили от 42 до 112 и от 45 до 92 при использовании ТФЭ и ДЖЖМЭ соответственно. Проведено сравнение используемых методов экстракции по затратам реагентов, времени и материалов.

5. Разработана методика определения 17-ти гербицидов и их метаболитов (бентазона, бромацила, 2-(4-хлорофенокси)-2-метилпропионовой кислоты, клопиралида, 2,4-Д, 2,4-ДМ, дикамбы, дихлорпропа, фенопропа, флуазифопа, галоксифопа, МЦПА, МЦПБ, мекопропа, пиклорама, 2,4,5-Т и триклопира) в природных водах, сочетающая использование жидкостно-жидкостной микроэкстракции с диспергированием растворителя и стэкинга с большим объемом пробы, переключением полярности и КЗЭ-разделением. Пределы определения (объем пробы – 10 мл) варьируются от 0,5 до 3,0 мкг/л при использовании внутрикапиллярного концентрирования. Коэффициенты концентрирования аналитов составили от 67 до 129.

6. Предложен способ определения 27-ми полярных пестицидов при их совместном присутствии в почве после извлечения, концентрирования и очистки экстрактов

по методу QuEChERS. Пределы определения (масса пробы – 10,0 г) пестицидов составили от 0,01 до 0,42 мг/кг. Степень извлечения пестицидов 31-104 %.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Идентификация и определение синтетических пиретроидов, хлорпирифоса и неоникотиноидов в воде методами газовой и жидкостной хроматографии // Журн. аналит. хим. 2012. Т. 67. № 4. С. 398-403.
2. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Определение глифосата и аминометилфосфоновой кислоты в воде водоемов и растительном масле методом капиллярного зонного электрофореза // Журн. аналит. хим. 2012. Т. 67. № 4. С. 432-437.
3. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Определение неоникотиноидов (имидаклоприда, тиаметоксама, ацетамиприда) в воде методом капиллярного электрофореза // Вода: химия и экология. 2012. № 9. С. 76-80.
4. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Разделение и определение полярных пестицидов в грунтовых, поверхностных и питьевых водах методом капиллярного электрофореза // Журн. аналит. хим. 2012. Т. 67. № 11. С. 1005-1026.
5. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция и твердофазная экстракция при извлечении полярных пестицидов из природных вод и определении их методом мицеллярной электрокинетической хроматографии // Журн. аналит. хим. 2013. Т. 68. № 5. С. 430-431.
6. Большаков Д.С. Определение глифосата методом капиллярного зонного электрофореза / VIII Региональная студенческая научная конференция с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». Иваново. 19-21 апреля 2010. Тезисы докладов. Т. 2. С. 12.
7. Третьяков А.В., Амелин В.Г., Большаков Д.С. Определение глифосата и аминометилфосфоновой кислоты в воде и продуктах питания растительного происхождения методом капиллярного зонного электрофореза / I Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Краснодар. 26 сентября - 01 октября 2010. Тезисы докладов. С. 248.
8. Большаков Д.С. Метод капиллярного электрофореза для разделения и определения пестицидов различных классов в грунтовых водах / XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011». Москва. 11-15 апреля 2011. Тезисы докладов.
9. Большаков Д.С. Метод мицеллярной электрокинетической хроматографии для разделения и определения пестицидов различных классов / V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире». Санкт-Петербург. 18-21 апреля 2011. Тезисы докладов. С. 63-65.
10. Большаков Д.С., Третьяков А.В., Амелин В.Г. Применение метода капиллярного электрофореза для разделения и определения пестицидов различных классов / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. 25-30 сентября 2011. Тезисы докладов. Т. 4. С. 327.
11. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. Капиллярный электрофорез: разделение и определение при совместном присутствии различных классов полярных пестицидов в природных водах / III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Всероссийская научная школа по аналитической химии. Краснодар. 2-8 октября 2011. Материалы научной школы. С.34.

12. Большаков Д.С. Одновременное определение пестицидов различных классов в природных водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии / VI Всероссийская конференция по химии «Менделеев-2012». Санкт-Петербург. 3-6 апреля 2012. Тезисы докладов. С. 48.

13. Большаков Д.С. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция пестицидов различных классов из природных вод и определение их методом капиллярного электрофореза / XIX Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» Москва. 9-13 апреля 2012. Тезисы докладов. С. 11.

14. Большаков Д.С. Определение неоникотиноидных инсектицидов в овощах и фруктах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии в сочетании с пробоподготовкой QuEChERS / XX Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» Москва. 8-13 апреля 2013. Тезисы докладов. С. 1.

15. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. Совместное определение полярных пестицидов в природных водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии в сочетании с дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией / «Методы анализа и контроля качества воды». Москва. 06 июня 2012. Материалы конференции. С. 18.

16. Amelin V.G., Bolshakov D.S., Tretyakov A.V. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with micellar electrokinetic chromatography for the determination of polar pesticides in environmental water samples / 36th International symposium on capillary chromatography. Riva del Garda, Italy. May 27 – June 1, 2012. P. 46.

17. Amelin V.G., Bolshakov D.S., Tretyakov A.V. Determination of polar pesticides in ground, surface and drinking waters by capillary electrophoresis / 7th European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment, 13th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides. Porto, Portugal. 7-10 October, 2012. P. 220.

18. Amelin V.G., Bolshakov D.S., Tretyakov A.V. Determination of polar pesticides in soil and waters by capillary electrophoresis / Annual MGPR meeting 2012 and the International conference on food health safety. Belgrade, Serbia. 11-12 October, 2012. P. 67.

*Автор выражает глубокую благодарность кандидату химических наук Алексею Викторовичу Третьякову, заведующему лабораторией химического анализа Федерального центра охраны здоровья животных, за предоставленную возможность использования аналитического оборудования и коллекции стандартных образцов пестицидов, а также за помощь в обсуждении результатов работы и подготовке диссертации.*