

Національна академія медичних наук України  
Державна установа "Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва  
Національної академії медичних наук України"  
Національний університет біоресурсів та природокористування України  
Українська лабораторія якості і безпеки продукції АПК

## **ВИЗНАЧЕННЯ ГЕРБІЦИДІВ З ГРУПИ СУЛЬФОНІЛСЕЧОВИН**

**(алгоритм контролю залишкових кількостей сумішевих препаратів)**

**Методичні рекомендації**

**Київ – 2024**

УДК 543.094 + 546.3 + 613.7 + 614.876 +632.65: 616.001.5

*Рекомендовано до видання рішенням Вченої ради ДУ «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України» (протокол № 1 від 26 січня 2024 р.) та рішенням Вченої ради Української лабораторії якості і безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України (протокол № 1 від 29 січня 2024 р.)*

**Установа-розробник:** Державна установа «Інститут медицини праці імені Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України», Українська лабораторія якості і безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України.

**Укладачі:** к.б.н. Демченко В.Ф., Макаруч Я.В., к.х.н. Баранов Ю.С., д.б.н., проф. Хижняк С.В., к.вет.н. Мідик С.В., Земцова О.В., Самкова О.П.

**За загальною редакцією:** д.м.н., проф. Ішейкіна К.Є. та д.б.н., проф. Корнієнко В.І.

**Рецензенти:** д.вет.н., проф. Якубчак О.М., к.х.н., с.н.с. Матвєєва О.Я.

**Визначення гербіцидів з групи сульфонілсечовин (методичні рекомендації) / В.Ф. Демченко, Я.В. Макаруч, Ю.С. Баранов, С.В. Хижняк, С.В. Мідик, О.В. Земцова, О.П. Самкова/ За заг. редак. К.Є. Ішейкіна, В.І. Корнієнко – К.: Видавництво «Наукова столиця», 2024. - 47 с.**

У межах аналітичного огляду надано характеристику діючих речовин похідних сульфонілсечовини, визначено кількість та склад зареєстрованих в Україні пестицидних формуляцій на їх основі. Наведено перелік та хімічний склад діючих речовин сульфонілсечовин та пестицидних формуляцій на їх основі, що зареєстровані в Україні. Виконано огляд методик вимірювання масової частки залишків 18 сульфонілсечовин, що дозволені до використання в Україні, у продукції АПК та об'єктах виробничого середовища та довкілля. Встановлено, що основним методом вимірювання залишків сульфонілсечовин та вмісту їх у формуляціях гербіцидних препаратів препаративних формах пестицидів є метод ВЕРХ/УФ. За результатами проведених експериментальних досліджень запропоновано алгоритм визначення мультязалишків сумішевих препаратів методом ВЕРХ/УФ, ВЕРХ/МС/МС та іншими хроматографічними методами.

© Ішейкін К.Є., Корнієнко В.І., Демченко В., Макаруч Я.В.,  
Баранов Ю.С., Хижняк С.В., Мідик С.В., Земцова О.В.,  
Самкова О.П. 2024  
© ДУ «ІМП імені Ю.І. Кундієва НАМН», 2024  
© НУБІП УКРАЇНИ, 2024

## Науково-методичне видання

Ішейкіна К.  
Корнієнко Валентина Іванівна  
Демченко В.  
Макаруч Я.  
Баранов Ю.  
Хижняк Світлана Володимирівна  
Мідик Світлана Вікторівна  
Земцова О.  
Самкова Оксана Петрівна

## Визначення гербіцидів з групи сульфонілсечовин

(алгоритм контролю залишкових кількостей сумішевих препаратів)

## Методичні рекомендації

Підписано до друку 29.01.2024р.  
Ум.др.арк. 2,9 Формат 60x84/16

Тираж 100 прим. Папер офсетний. Зам. № 1202/2024

Свідотство ДК 5941 від 11.01.2018 р.

м. Київ, вул. Героїв Оборони, 8. Тел.: (050)411-66-51

**Видавництво «Наукова столиця»**

ДРУК НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

www.science.org.ua

## АВТОРСЬКИЙ КОЛЕКТИВ

**Ищейкіна К.**

**Корнієнко Валентина Іванівна**, доктор біологічних наук, професор, директор Української лабораторії якості і безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України.

**Демченко В.**

**Макарчук Я.**

**Баранов Ю.**

**Хижняк Світлана Володимирівна**, доктор біологічних наук, професор, провідний науковий співробітник Української лабораторії якості і безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України.

**Мідик Світлана Вікторівна**, кандидат ветеринарних наук, старший дослідник, завідувач науково-дослідного відділу моніторингу безпеки продукції АПК Української лабораторії якості і безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України.

**Земцова О.,**

**Самкова О.П.**

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	4
ВСТУП.....	5
1. Сульфонілсечовини – причини та наслідки появи на ринку ХЗЗР.....	5
2. Гербіциди (д.р.) на основі сульфонілсечовин, що зареєстровані в Україні .....	8
3. Методики контролю пестицидів з вмістом сульфонілсечовини, які дозволені до використання в Україні.....	17
4. Методики визначення залишків сульфонілсечовин, які розроблено в ІМП НАМН України.....	30
5. Сучасні методики комплексного визначення залишків сульфонілсечовин.....	38
ВИСНОВКИ.....	41
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВГ (WG) – гранули, що диспергуються у воді  
ВЕРХ (HPLC, LC) – високоефективна рідинна хроматографія  
ВЕРХ/МС (LC-MS/MS) – високоефективна рідинна хроматографія/мас  
спектрометрія  
ГДК – гранично допустима концентрація  
ГРХ (GC) – газорідинна хроматографія  
ГРХ/МС (GC-MS) – газорідинна хроматографія/мас спектрометрія  
ДСТУ – державний стандарт України  
ЕЗД (ECD) – електрзоахоплюючий детектор  
 $K_{o/w}$  – коефіцієнт розподілу октанол/вода за рН 7, 20 °С  
МД (OD) – масляна дисперсія  
МДР – максимально допустимий рівень вмісту пестициду  
МКВ (LOQ) – межа кількісного визначення (limit of quantitation)  
НД – нормативний документ  
ОДК – орієнтовно допустима концентрація пестицидів  
ОБРВ – орієнтовно безпечний рівень впливу пестицидів  
РРЕ (LLE) – екстракція рідина/рідина  
 $P_v$  – тиск насиченої пари при 25 °С (мПа)  
рКа – константа дисоціації (25 °С)  
CAS – Chemical Abstracts Service  
ТИД (NPD) – термоіонний детектор  
ТШХ – тонкошарова хроматографія  
ТФЕ (SPE) – твердофазна екстракція  
 $T_p$  – температура розпаду, °С  
УФД (UV) – ультрафіолетовий детектор  
ФАО – продовольча та сільськогосподарська організація ООН  
ФД (FLD) – флюоресцентний детектор  
ХЗЗР – хімічні засоби захисту рослин

28. Методичні вказівки з визначення етаметсульфурон-метилу у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії (№ 1122-2011, наказ №3 від 06.01.2012 р., постанова №27 від 12.12.2011 р.) / Демченко В.Ф., Макарчук Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №97]. Київ: Спринт-Сервіс, Мінекоресурсів України, 2016. С.5-18

29. Методичні вказівки з визначення етаметсульфурон-метилу у насінні та олії ріпаку методом високоефективної рідинної хроматографії (№ 1123-2011, наказ №3 від 06.01.2012 р., постанова №27 від 12.12.2011 р.) / Демченко В.Ф., Макарчук Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №97]. Київ: Спринт-Сервіс, Мінекоресурсів України, 2016. С.19-33

30. Методичні вказівки з визначення етаметсульфурон-метилу у насінні та олії соняшнику методом високоефективної рідинної хроматографії (№1196-2012, наказ №30 від 08.01.13 р., постанова №35 від 25.12.2012 р.) / Демченко В.Ф., Макарчук Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №101]. Київ: Спринт-Сервіс, Мінекоресурсів України, 2019. С.152-165.

кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №46]. К.: Авіцена, 2007. С. 123-138.

23. Методичні вказівки з вимірювання масової частки тифенсульфурон-метилу в льняній та кукурудзяній олії методом високоефективної рідинної хроматографії (№529-2004, наказ №138 від 2 квітня 2004 р., постанова №9 від 10 березня 2004 р.) / Демченко В.Ф., Макаруч Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №55]. К.: Юніверс Медіа, 2008. С. 78-90.

24. Методичні вказівки з вимірювання масової концентрації тифенсульфурон-метилу в атмосферному повітрі та повітрі робочої зони методом високоефективної рідинної хроматографії (№556-2005, наказ №75 від 28 лютого 2005 р., постанова №1 від 17 січня 2005 р.) / Демченко В.Ф., Макаруч Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №55]. К.: Юніверс Медіа, 2008. С. 194-206.

25. Методичні вказівки з визначення трибенурон-метилу в соняшниковій олії та насінні соняшнику методом високоефективної рідинної хроматографії (№773-2007, наказ №67 від 20 лютого 2007 р., постанова №5 від 25 січня 2007 р.) / Демченко В.Ф., Макаруч Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №69]. К.: “Юніверс Медіа”, 2011. С. 53-66.

26. Методичні вказівки щодо визначення нікосульфурону у воді, ґрунті, зерні і зеленій масі кукурудзи методом високоефективної рідинної хроматографії (№119-98, наказ №18 від 01.06.1998 р., постанова №2 від 25 травня 1998 р.) / Калінін В.А., Калініна Т.С., Довгилевич А.В., Довгилевич Є.В. // Методичні вказівки щодо визначення мікрокількостей пестицидів у продуктах харчування, кормах і зовнішньому середовищі: [Збірник №27]. Київ: УКРГОСХІМКОМІСІЯ, 2000. С. 43-49.

27. Методичні вказівки з вимірювання масової концентрації етаметсульфурон-метилу у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії (№ 1120-2011, наказ №3 від 06.01.2012 р., постанова №27 від 12.12.2011 р.) / Демченко В.Ф., Макаруч Я.В. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №96]. Київ: Спринт-Сервіс, Мінекоресурсів України, 2016. С. 238-253

## ВСТУП

Незважаючи на значний прогрес органічних технологій вирощування деяких сільськогосподарських культур застосування хімічних засобів захисту рослин невпинно зростає, в першу чергу завдяки відсутності реальної альтернативи пестицидам. Так, за даними міжнародної організації FAO, середні світові втрати врожаю основних сільськогосподарських культур від масової присутності бур'янів у посівах становлять: озимої пшениці – 24%, кукурудзи – 29%, рису – 34%, сої – 35%, цукрових буряків – 37%. Орієнтовні світові річні втрати від забур'яненості посівів перевищують \$100 млрд. Про пріоритетність проблеми свідчить світова структура обсягів реалізації пестицидів: гербіциди – 46%, інсектициди – 28%, фунгіциди – 22% та інші пестициди – 4%. Кожного року на придбання гербіцидів у світі витрачається \$16-17 млрд. [1, 2, 3, 4]. Щороку синтезують та впроваджують у сільське господарство десятки нових молекул пестицидів та пестицидних формуляцій. В Україні, яка є однією з найбільших аграрних країн світу, невпинно зростає попит на пестициди. У 2016 році витрати на пестициди склали 1 млрд. доларів. Цьому сприяє спрощена процедура ввозу, яка передбачає вибірковий контроль та відсутність пост-реєстраційного моніторингу пестицидних препаратів. Щорічно в країні реєструються нові пестициди. Нині «Перелік пестицидів та агрохімікатів, що дозволені до використання в Україні» [5] налічує 238 діючих речовин пестицидів, що входять до складу 2497 препаратів. Більшу частку пестицидів, які застосовуються в Україні, складають гербіциди. Серед гербіцидів – сульфонілсечовини є найрозповсюдженішим класом хімічних засобів захисту рослин.

### 1. Сульфонілсечовини – причини та наслідки появи на ринку ХЗЗР

У першій половині ХХ століття була випадково виявлена здатність антибактеріальних сульфаніламідних препаратів знижувати цукор у крові. Тоді було розпочато цілеспрямований пошук похідних сульфаніламідів з вираженим гіпоглікемічним ефектом [6]. З тих пір було синтезовано три покоління препаратів сульфонілсечовини. Гербіциди класу сульфонілсечовин розроблено у кінці 1970-х років фірмою «Дюпон» (США). Вперше ж про препарати цієї групи було повідомлено на IV Міжнародному конгресі із захисту рослин у 1978 році. З тих пір були запатентовані сотні сполук. У період 1970-1990 рр. як у світі, так і в нашій країні досить широко

застосовували гербіциди з групи похідних сечовин, такі як діурон, метоксурон, монолінурон, метобромурон, лінурон, фторметурон, хлорбромурон і інші. Проте, у щорічнику [5] ці гербіциди вже не значаться з 1997 р. На зміну похідним сечовини прийшли похідні сульфонілсечовини. У світовому землеробстві у 1982 р. вперше у продаж надійшов гербіцид хлорсульфурон (торгова назва Глін), а потім й інші гербіциди на основі сульфонілсечовини [7]. Це дуже перспективний клас хімічних сполук. До нього належать гербіциди нового покоління, що проявляють гербіцидну активність при нормах витрати на 1-2 порядки нижче у порівнянні з іншими гербіцидами.

Сульфонілсечовини – це клас системних гербіцидів широкого спектру дії. Ці препарати мають високу біологічну активність, високу вибірковість, тривалу дію і стійкість у біологічних середовищах, що обумовлює їх широку розповсюдженість. З 80-х років минулого століття сульфонілсечовини є об'єктом досліджень багатьох вчених (хіміків, токсикологів, медиків, агрономів).

Структура молекули похідних сульфонілсечовини включає три частини: арильне кільце, гетероциклічне ядро і сульфонілсечовинний ланцюжок, що зв'язує перші дві частини. Серед фенілсульфонілсечовин, де гетероцикл представлений піримідиновим або сим-триазиновим кільцем, найбільш активні сполуки, що містять етокси (-OCH<sub>3</sub>), метил- (-CH<sub>3</sub>) і хлор- (-Cl) групи. Похідні сульфонілсечовини є слабкими кислотами: у хлорсульфурону, тріасульфурону, хлоримурон-етилу кислоти властивості сильніші (рК<sub>а</sub> = 3,6 – 4,6), у порівнянні з метилтіо- і метокси-сульфонілсечовинами (трибенурон-метил, метсульфурон-метил тощо). Деякі із заміщених сульфонілсечовин мають підвищену летучість – P<sub>v</sub>. Тому гербіциди, що містять амідосульфурон (P<sub>v</sub> = 2,2x10<sup>-2</sup> мПа), піразосульфурон-етил (P<sub>v</sub> = 1,5x10<sup>-2</sup> мПа), римсульфурон (P<sub>v</sub> = 1,5x10<sup>-2</sup> мПа) або трифлусульфурон-метил (P<sub>v</sub> = 1,0x10<sup>-2</sup> мПа) слід одразу після внесення заорювати у ґрунт з метою запобігання зменшення пестицидного ефекту [7]. Сульфонілсечовини відносяться до селективних наземних гербіцидів гормонального типу, пригнічують утворення амінокислот ізолеїцину і валіну, порушуючи мітоз і отримання речовин, які необхідні для біосинтезу ДНК. Це гальмує ділення клітин і пригнічує ріст бур'янів. Вони швидко і легко проникають крізь листя, а також частково через коріння рослин.

Наразі для боротьби з бур'янами у світі зареєстровано 39 д.р. з класу сульфонілсечовин, що входять до складу багатьох гербіцидів:

1. Азімсульфурон
2. Амідосульфурон

15. Wang L. Determination of 32 sulfonylurea herbicide residues in sweet corns and green soybeans by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry/ L.Wang L., Huang X, Wang D, Chen Y, Xu D, Zhou Y // PubMed

16. Grahovac N. and others Analytical validation method for the determination of sulfonylurea herbicides in water samples by solid-phase extraction and hplc with diode-array detection//Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and TechnologyAthens, Greece, 5-7 September 2013.

17. Nageswara Rao T. A Development and Validation of a HPLC-UV Method for Simultaneous Determination of Five Sulfonylurea Herbicide Residues in Groundnut Oil Followed by MatrixSolid-Phase Dispersion /T. Nageswara Rao, A. Ramesh, T. Parvathamma //Analytical Chemistry. V. 2012, Article I. P.1-5.

18. Wang K.C., Simultaneous detection and quantitation of highly water-soluble herbicides in serum using ion-pair liquid chromatography-tandem mass spectrometry / S.M. Chen, J.F. Hsu, S.G. Cheng, C.K. Le // Journal of Chromatography B, vol. 876, no. 2, pp. 211–218, 2008.

19. Мельничук С.Д. Проблеми визначення вмісту залишків пестицидів у зерновій продукції та шляхи їх вирішення /Лоханська В.Й., Баранов Ю.С., Білоус А.О. Журнал Хроматографічного товариства. Т. IX – № 1, 2. С 13-20.

20. Методичні вказівки з вимірювання масової частки метсульфурон-метилу у зерні методом високоефективної рідинної хроматографії (№334-2002, наказ №275 від 19 липня 2002 р, постанова №25 від 10 липня 2002 р) / Демченко В.Ф., Макарчук Я.В., Ледовських Н.Г., Новікова Л.І., Кобзев С.П. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник №46]. К.: Авіцена, 2007. С. 154-170.

21. Методичні вказівки з вимірювання масової частки метсульфурон-метилу у ґрунті методом високоефективної рідинної хроматографії (№335-2002, наказ №275 від 19 липня 2002 р, постанова №25 від 10 липня 2002 р) / Демченко В.Ф., Макарчук Я.В., Ледовських Н.Г., Новікова Л.І., Кобзев С.П. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі: [Збірник № 46]. К.: Авіцена, 2007. С. 171-185.

22. Методичні вказівки з вимірювання масової концентрації метсульфурон-метилу у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії (№332-2002, наказ №275 від 19 липня 2002 р., постанова № 25 від 10 липня 2002 р.) / Демченко В.Ф., Макарчук Я.В., Ледовських Н.Г., Новікова Л.І., Кобзев С.П. // Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах,

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Петришина В. Ринок пестицидів: стан та перспективи. Агродельтагруп. <http://agrodelta.com.ua/news/rinok-pesticidiv-stan-ta-perspektivi.html>
2. Сольський О. С. Електронний державний реєстр пестицидів і агрохімікатів. <http://lib.udau.edu.ua/bitstream/123456789/230/1>
3. Інформаційно-аналітична система «Аграрії разом». Режим доступу: <http://agrarii-razom.pp.ua>
4. Ринок пестицидів в Україні. <http://infoindustria.com.ua/ryinok-pestitsidov-v-ukraine/>
5. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. К.: ТОВ Юнівест Медія, 2016. 1023 с.
6. Препарати сульфонілсечовини. [http://www.spruce.ru/internal/endocrinology/diabetes/tablets\\_03.html](http://www.spruce.ru/internal/endocrinology/diabetes/tablets_03.html)
7. Пестициди: довідник. <http://www.pesticide.ru/dictionary/pesticide>
8. Міждержавний стандарт 32690-2014 Продукція сокова. Визначення пестицидів методом тандемної високоефективної рідинної хроматомас-спектрометрії ВЕРХ-МС/МС).
9. EN 15637 Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using LC-MS/MS following methanol extraction and clean-up using diatomaceous earth.
10. CEN/TR 15641:2007. Food analysis – Determination of pesticide residues by LC-MS/MS – Tandem mass spectrometric parameters.
11. EN 12393-1,2,3:2013 Foods of plant origin – Multiresidue methods for the determination of pesticide residues by GC or LC-MS/MS.
12. EN 15662:2008 Foods of plant origin – Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - QuEChERS-method.
13. Arnold P. Appleby One-Step QuEChERS-Based Approach to Extraction and Cleanup in Multiresidue Analysis of Sulfonylurea Herbicides in Cereals by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. P. Arnold, F. Müller, S. Carpy. <http://paperity.org/p/76534910/>
14. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. SANTE/11945/2015 30 November 2015 rev.
3. Бенсульфурон-метил (бенсульфурон)
4. Галоссульфурон-метил (галоссульфурон)
5. Етаметсульфурон (етаметсульфурон-метил)
6. Етоксисульфурон
7. Зуоміхуанлонг (Китай)
8. Йодсульфурон
9. Імазосульфурон
10. Іофенсульфурон
11. Мезосульфурон
12. Метазосульфурон
13. Метіопірисульфурон
14. Метсульфурон-метил
15. Моносульфурон
16. Нікосульфурон
17. Оксасульфурон
18. Ортосульфамурон
19. Піразосульфурон-етил (піразосульфурон)
20. Прімісульфурон-метил (прімісульфурон)
21. Пропірисульфурон
22. Просульфурон
23. Римсульфурон
24. Сульфометурон-метил (сульфометурон)
25. Сульфосульфурон
26. Тифенсульфурон-метил (тифенсульфурон)
27. Тріасульфурон
28. Трибенурон-метил (трибенурон)
29. Тритосульфурон
30. Трифлорисульфурон-натрій (трифлорисульфурон)
31. Трифлусульфурон-метил (трифлусульфурон)
32. Флазасульфурон
33. Флупірсульфурон
34. Флусетсульфурон
35. Форамсульфурон
36. Хлоримурон-метил (хлоримурон)
37. Хлорсульфурон
38. Циклосульфамурон
39. Циносульфурон

## 2. Гербіциди (д.р.) на основі сульфонілсечовин, що зареєстровані в Україні

В Україні станом на 2024 рік зареєстровано 18 д.р. сульфонілсечовин, що входять до складу 235 пестицидних формуляцій.

### Азімсульфурон

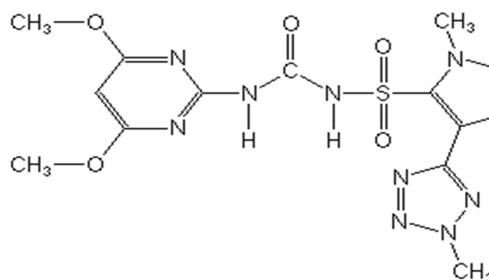
**IUPAC:** 1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-[1-метил-4-(2-метил-2H-тетразол-5-іл)піразол-5-іл сульфоніл]сечовина

**CAS RN:** 120162-55-2

**Брутто-формула** C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S

**Тип пестициду** гербіцид (піразолові або піримідинсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



Входить до складу гербіцидного препарату Тайваро.

### Амідосульфурон

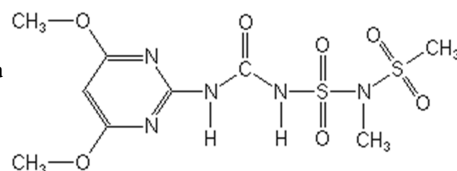
**IUPAC:** 1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-месил(метил)сульфамойлсечовина

**CAS RN:** 120923-37-7

**Брутто-формула** C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>

**Тип пестициду** гербіцид (піримідинсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



## ВИСНОВКИ

У межах аналітичного огляду визначено кількість та хімічний склад діючих речовин сульфонілсечовин та пестицидних формуляцій на їх основі, що дозволені до використання в Україні станом на 01.2024 р.

Виконано огляд методик вимірювання масової частки залишків 18 сульфонілсечовин, що дозволені до використання в Україні станом на 01.2024 р., у продукції АПК та об'єктах довкілля. Встановлено, що основним методом вимірювання залишків сульфонілсечовин та їх вмісту у препаративних формах пестицидів є метод ВЕРХ.

За результатами проведених експериментальних досліджень запропоновано такий **алгоритм визначення мультизалишків сумішевих препаратів методом ВЕРХ та іншими хроматографічними методами:**

1. *Препарати, які містять діючі речовини, що відрізняються за хімічними та фізико-хімічними властивостями.*

Для визначення залишкових кількостей кожного з активних компонентів таких сумішевих препаратів проводиться повністю незалежний аналіз.

2. *Препарати, які містять діючі речовини, подібні або частково подібні за хімічними та фізико-хімічними властивостями.*

2.1. Якщо компоненти схожі за фізико-хімічними властивостями (наприклад, з класу сульфонілсечовин, слабкі органічні кислоти – дикамба, 2,4-Д та ін.) проводиться аналіз за загальною методикою визначення (екстракція, очищення, хроматографування), за якою кожна речовина визначається селективно у суміші за спільною хроматограмою.

2.2 У випадку можливого хімічного перетворення компоненти, схожі за хімічною структурою але різні за властивостями, приводяться до однієї спільної хімічної структури, яка й визначається та за якою часто проводиться медико-санітарне гігієнічне нормування (наприклад, складні ефіри 2,4-Д перетворюють на 2,4-Д, яку й визначають), за цим методом відбувається сумарне визначення компонентів.

3 *Препарати, що містять речовини з майже однаковими властивостями та не піддаються розділенню в умовах ВЕРХ.*

Діючі речовини визначаються або сумарно, або за допомогою хімічних перетворень чи інших методів аналізу (ГРХ, ТШХ, СФ, тощо). Якщо у стандартному зразку діючої речовини містяться речовини з дуже близькими властивостями, наприклад діастереоізомери індоксакарбу, що не розділяються, то препарати з такою діючою речовиною сумішевыми не вважаються.

Пестицид	Іонізація	Час утримання, хв.	1-а трансакція			2-а трансакція		
Циносульфурон	ESI+	9,7	414,1	182,9	23	414,1	214,9	21
Етаметсульфурон-метил	ESI+	10,7	411,1	196,1	23	311,1	168,1	39
Форамсульфурон	ESI+	10,0	463,1	182,2	27	453,1	139,2	63
Йодсульфурон-метил	ESI+	11,3	507,9	167,2	27	507,9	141,0	11,3
Метсульфурон-метил	ESI+	8,2	382,1	198,9	27	382,1	167,0	21
Нікосулфурон	ESI+	6,9	411,1	182,1	25	411,1	213,0	23
Прімісульфурон-метил	ESI+	12,8	469,0	253,8	25	469,0	199,0	25
Римсульфурон	ESI+	8,4	432,1	182,0	29	432,1	324,9	21
Сультсульфурон	ESI+	9,7	471,1	261,0	23	471,1	211,1	21
Тіфенсульфурон-метил	ESI+	8,0	388,0	167,0	21	388,0	204,9	33
Тріасулфурон	ESI+	10,1	402,1	167,1	25	402,1	140,8	29
Трибенурон-метил	ESI+	10,5	396,1	155,0	21	396,1	180,9	27
Трифлусулфурон-метил	ESI+	12,9	493,1	264,0	29	493,1	238,0	29
Тритосулфурон	ESI+	11,9	463,1	195,0	29	463,1	145,0	59

Таблиця 10 – Метрологічні параметри визначення залишкових кількостей

Пестицид	ВСКВ, %	Повернення, %
Форамсульфурон	18,0	83,0
Тифенсульфурон-метил	15,4	103,0
Метсульфурон-метил	16,9	54,7
Тріасулфурон	20,7	102,1
Хлорсульфурон	19,6	81,5
Римсульфурон	18,6	106,3
Амідосулфурон	18,9	110,8
Трибенурон-метил	43,9	35,5
Йодсульфурон-метил	12,5	126,6
Трифлусулфурон-метил	22,9	120,0

Входить до складу 4-х гербіцидних препаратів, найбільш відомий Гроділ Максі 375 OD (разом з йодсульфурон-метил натрію).

### Етаметсульфурон-метил

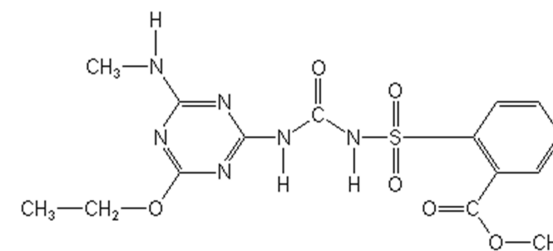
**IUPAC:** 2-[(4-етокси-6-метиламіно-1,3,5-триазин-2-іл)карбамоілсульфамоіл] бензоат

**CAS RN:** 97780-06-8

**Брутто-формула** C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



Входить до складу 2-х гербіцидних препаратів – Сальса 75, Скаут.

### Йодсульфурон-метил натрію

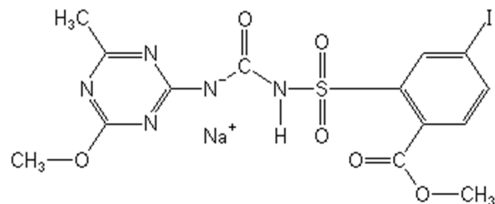
**IUPAC:** 4-йодо-2-[(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамоілсульфамоіл] бензоат натрієва сіль

**CAS RN:** 144550-36-7

**Брутто-формула** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>IN<sub>5</sub>NaO<sub>6</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

Структурна формула



Входить до складу 5-ти гербіцидних препаратів, найбільш відомі: Гроділ Максі 375 OD (разом з амідосульфуроном); МайсТер разом з форамсульфуоном).

### Метсульфурон-метил

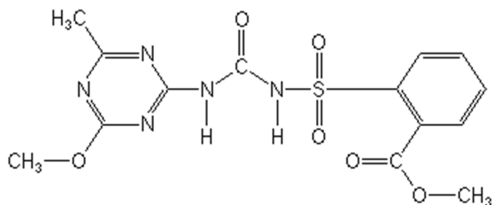
**IUPAC:** 2-(4- метокси-6-метил -1,3,5-триазин-2-іл карбамоілесульфамойл]бензоат

**CAS RN:** 74223-64-6

**Брутто-формула** C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

Структурна формула



Входить до складу 13-ти гербіцидних препаратів, найбільш відомі: Еллай Супер 70 (разом з трибенурон-метилом), Гербілан Плюс.

використано дані ПЗ VfR (табл. 9). Метрологічні параметри визначення сульфонілсечовин у зернових задовольняли вимогам SANCO (SANTE) [12].

Методику було успішно застосовано при виконанні проф-тестів FAPAS (декілька раундів поспіль).

Умови хроматографування за модифікованою для зернових та олійних методикою EN 15662.

хроматограф газовий з масс-селективним детектором Agilent Technologies 7890-MSD 5975C:

- колонка хроматографічна HP-5 MS 15m x 0.25 mm ID x 0.25um;
- температура інжектора 250 °C;
- температура колонки 70 °C (2 min) 20°C\min до 270<sup>0</sup> (0 min);
- температура інтерфейсу 280 °C;
- температура філамента 230 °C;
- температура квадруполю 150 °C;
- ділення потоку 1:50, 50 мл/хв.;
- тиск газу-носія (гелій) 60,7 кПа (постійний тиск);
- ГХ-МСmethod DRS Scan/Sim;
- Full Scan 45-500 a.e.

хроматограф рідинний ВЕРХ/МС/МС - Dionex SUMMIT 3200 Q-Trap:

- температура колонки - 20 °C;
- температура автосамплера – 20 °C;
- швидкість потоку – 0.5 мл/хв.;
- градієнт - А/В [H<sup>+</sup>] 0-5 хв. 10/90 до 90/10, 12-15 хв. 10/90.

параметри МС детектора:

- ion Spray Voltage (IS) 5500 V;
- Temperature (TEM) 550°C;
- Ion Source Gas 1 (GS1) 6 см<sup>3</sup>/хв.;
- Ion Source Gas 2 (GS2) 60 см<sup>3</sup>/хв.;
- Pause between mass ranges 1,5 мс.

Для ідентифікації мікрокількостей сульфонілсечовин було використано дані ПЗ VfR (табл.9).

Таблиця 9 – Параметри ідентифікації досліджуваних сечовин

Пестицид	Іонізація	Час утримання, хв.	1-а трансакція			2-а трансакція		
			Q1 (amu)	Q2 (amu)	Col.en. (v)	Q1 (amu)	Q2 (amu)	Col.en. (v)
Амідосульфурон	ESI+	7,2	370,0	217,9	31	370,0	260,9	19
Азімсульфурон	ESI+	8,6	425,1	182,1	23	425,1	156,1	43
Бенсульфурон-метил	ESI+	13,4	411,1	148,9	27	411,1	119,0	51
Хлорсульфурон	ESI+	9,2	358,0	141,0	23	358,0	167,0	25

## 5. Сучасні методики комплексного визначення залишків сульфонілсечовин

Високоєфективна рідинна хроматографія є домінуючим методом вимірювання залишків сульфонілсечовин у різних матрицях та використовується у різних варіантах. Існує багато прикладів застосування ВЕРХ/УФ для вищезгаданих цілей. Так, залишки нікосульфурону, оксасульфурону, трибенурон-метилу, тріасульфурону та тритосульфурону у поверхневих водах після концентрування на ТФЕ-картриджах визначали методом ВЕРХ з діодно-матричним детектором [16]. Мікрокількості п'яти сульфонілсечовин в арахісі визначали методом ВЕРХ/УФ [17].

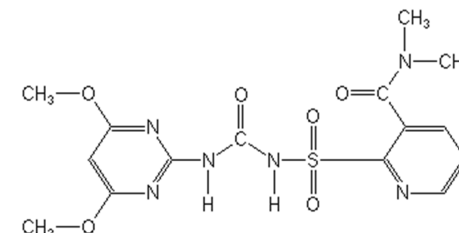
У сучасних методиках комплексного вимірювання залишків сульфонілсечовин в об'єктах виробничого середовища та довкілля, у продукції АПК в переважній більшості застосовано метод ВЕРХ/МС/МС у різних конфігураціях приладної бази. Так, автори використовували тандемну хромато-мас-спектрометрію для визначення мультизалишків сульфонілсечовин у зернових [13], солодкій кукурудзі та зеленому горосі [15], сироватці [18]. Стандартна методика з використанням трійного квадрупольного ВЕРХ/МС/МС [6] дозволяє контролювати залишки 21 гербіциду з групи сульфонілсечовин у соковій продукції: амідосульфурон, азіосульфурон, беносульфурон-метил, хлоросульфурон, циносульфурон, етаметосульфурон-метил, флупіросульфурон-натрій, форамосульфурон, йодосульфурон-метил-натрій, метосульфурон-метил, нікосульфурон, оксасульфурон, пріміосульфурон-метил, просульфурон, римосульфурон, сульфосульфурон, тіфеносульфурон-метил, тріасульфурон, трибенурон-метил, трифлусульфурон-метил, тритосульфурон. Ця методика об'єднує три найбільш відомі європейські методики зазначення мультизалишкових кількостей пестицидів у продукції рослинного походження [9, 10, 12]. Значно більше матриць дозволяє контролювати стандартна методика EN 15662 [12], яка відрізняється більш універсальним способом пробопідготовки QuEChERS, завдяки чому можна одночасно застосовувати методи ГРХ/МС та ВЕРХ/МС/МС.

Модифіковано методику EN 15662 для вимірювання залишків пестицидів у матрицях зернових та олійних культур з вмістом жирів більше 4% [19]. Комбінація методів ГРХ/МС та ВЕРХ/МС/МС на стадії ідентифікації та кількісного вимірювання мультизалишків пестицидів дозволила успішно контролювати майже всі пестициди, що використовуються в Україні на зернових та олійних. Для ідентифікації мікрокількостей сульфонілсечовин

### Нікосульфурон

<b>IUPAC:</b>	2-[(4,6- диметоксипіримідин-2-іл карбоноїл)сульфамойл]- <i>N,N</i> -диметилнікотинамід або 1-(4,6 диметоксипіримідин-2-іл) -3-(3-диметилкарбоноїл-2-піридилсульфоніл)сечовина
<b>CAS RN:</b>	111991-09-4
<b>Брутто-формула</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S
<b>Тип пестициду</b>	Гербіцид (піримідинілсульфонілсечовинні гербіциди)

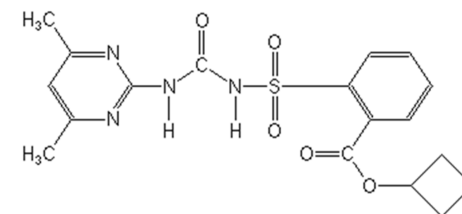
**Структурна формула**



Входить до складу 61 гербіцидного препарату, найбільш відомі: Тітус Екстра 75 (разом з римосульфуроном), Мілагро, Альфа-Нуфурон.

### Оксасульфурон

<b>IUPAC:</b>	оксетан-3-іл 2-[(4,6-диметилпіримідин-2-іл)карбоноїлсульфамойл]бензоат
<b>CAS RN:</b>	144651-06-9
<b>Брутто-формула:</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S
<b>Призначення:</b>	гербіцид(піримідинілсульфонілсечовини)
<b>Структурна формула:</b>	

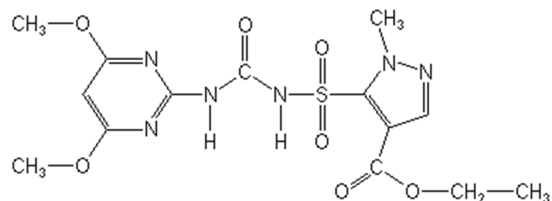


Входить до складу гербіцидного препарату Оксамекс.

### Піразосульфурон-етил

<b>IUPAC:</b>	5-[4,6- диметоксипіримідин-2-іл карбомоіл)сульфамоіл]-1-метилпіразол-4-карбоксилат
<b>CAS RN:</b>	93697-74-6
<b>Брутто-формула</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S
<b>Тип пестициду</b>	гербицид (піразолові або піримідинісульфонілсечовинні гербициди)

**Структурна формула**

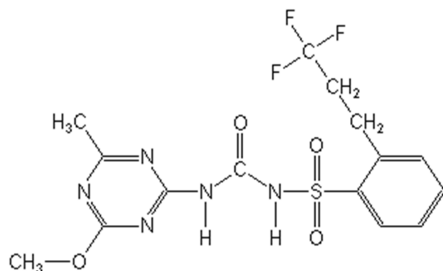


Входить до складу гербицидного препарату Сіріус.

### Просульфурон

<b>IUPAC:</b>	1-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)-3-[2-(3,3,3-трифторпропіл)]сечовина
<b>CAS RN:</b>	94125-34-5
<b>Брутто-формула</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S
<b>Тип пестициду</b>	гербициди (триазинісульфонілсечовинні гербициди)

**Структурна формула**



Входить до складу гербицидного препарату ПІК 75WG.

правильності сульфонілсечовин, 2,4-Д та дикамби знаходиться в межах 70-80%.

**Методи та апаратура:** високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) з використанням рідинного хроматографа фірми «Перкін Елмер» серії 200 с УФ-детектором (модель 785) з комп'ютерним керуванням та обробкою даних (програма «Totalchrom»), колонка – обернено фазова, рухома фаза – метанол (або ацетонітрил) (50%) + 0,2% водний р-н ортофосфорної кислоти (50%), швидкість потоку 0,7 мл/хв,  $\lambda=230$  нм, температура термостату колонки 20 °С.

Розроблені та валідовані методики визначення тифенсульфурон-метилу, метсульфурон-метилу, трибенурон-метилу, римсульфурону, нікосульфурону у рослинних об'єктах, ґрунті та повітрі. Метрологічні характеристики отримані шляхом обробки експериментальних даних за допомогою програми «Сплайн», з використанням методу зваженої лінійної регресії у відповідності до ІСО 8466 (ч.1.1) і ІСО 11843 (ч.2). Характеристики лінійності та однорідності дисперсій повністю задовольняють необхідні вимоги. Досягнуто хроматографічне розділення сполук (табл. 1.3), що визначалися, за винятком метсульфурон-метилу та дикамби, хроматографічні піки яких практично співпадають за часом утримання.

Розроблені методики апробовані та використані для аналізу виробничих проб. З двокомпонентних препаратів нами були вивчені на основі розроблених нами або валідованих в наведених умовах аналізу методів визначення однокомпонентних діючих речовин: трибенурон-метилу, нікосульфурону, тифенсульфурон-метилу, метсульфурон-метилу [20-30] у різних композиціях (в рамках виробничих робіт) у ґрунті, повітрі, оліях, насінні та зеленій масі озимої пшениці, яблуках, полуниці. У відповідності до вимог міжнародної та національної нормативної документації визначені метрологічні характеристики методики проведення вимірювань, розраховані залишкова дисперсія, СКВ методу, варіаційний коефіцієнт, критерії лінійності даних та однорідності дисперсій. Проведено розрахунок меж кількісного визначення, сумарної похибки визначення, міри правильності, критеріїв збіжності результатів. Розроблено протоколи метрологічної оцінки методики.

розрахунок меж кількісного визначення, сумарної похибки визначення, міри правильності, критеріїв збіжності результатів. Метрологічні характеристики методу наведені в Таблиці 8.

Таблиця 8 – Метрологічні характеристики методу визначення сульфонілсечовин при сумісній присутності.

Сульфонілсечовини	$\delta$ , % (P=0,95, n=2)	R, %	d, % (P=0,95, n=2)	Варіаційний коефіцієнт $V_{\text{хо}} = S_{\text{хо}}/X_{\text{ср}}$ , (%)
Метсульфурон-метил	13	77	20	8,03
Тифенсульфурон-метил	17	75	23	6,96
Нікосульфурон	18	74	25	1,57
Римсульфурон	16	79	23	2,97
Трифторсульфурон	14	75	19	3,00
Трибенурон-метил	19	77	25	2,36

Таким чином, за результатами експериментальних досліджень з розробки та валідації методів визначення похідних сульфонілсечовин та деяких органічних кислот запропоновано оптимальні умови хроматографічного розділення та вимірювання методом ВЕРХ цих сполук як в індивідуальному стані, так і за сумісної присутності у пробах нашивок на спецодягу та змивів з поверхні шкіри, а також ґрунту, що буде використано у відповідних методичних вказівках, впровадження яких сприятиме удосконаленню методичних підходів та ефективності біологічного та гігієнічного моніторингу під час використання гербіцидних препаратів у сільському господарстві.

Узагальнені та математично оброблені метрологічні характеристики розроблених, або валідованих методик, виконання вимірювань залишкових кількостей похідних сульфонілсечовини, 2,4-Д, дикамби як перспективних до застосування в композиціях.

Встановлені оптимальні умови екстракції метсульфурон-метилу, тифенсульфурон-метилу, трибенурон-метилу, дикамби, римсульфурону, нікосульфурону, 2,4-Д, що дозволяють досягти високої селективності при одночасному визначенні цих речовин в одній пробі та мінімізувати вплив коекстрактивних речовин, що вилучаються із зеленої маси та зерна соняшника, хлібних злаків, сої, ріпаку, кукурудзи, а також ґрунту під посівами цих культур та рослинних оліях.

Екстракцію проводять 1% водним розчином натрій гідрокарбонату з наступною переекстракцією в хлороформ. Відсоток вилучення, або міра

### Римсульфурон

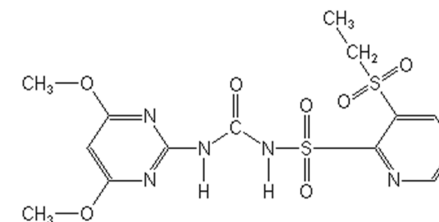
**IUPAC:** 1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-(3-етилсульфоніл-2-піридилсульфоніл)сечовина

**CAS RN:** 122931-48-0

**Брутто-формула** C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>

**Тип пестициду** гербіцид (піримідинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



Входить до складу 26-и гербіцидних препаратів, найбільш відомі: Базис 75 (разом з тифенсульфурон-метилом), Крейсер, Рамзес, Тітус 25.

### Сульфосульфурон

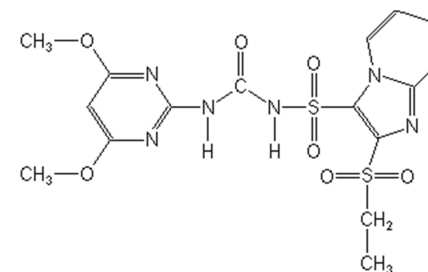
**IUPAC:** 1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-(2-етилсульфонілмідазо[1,2-а]піридин-3-ілсульфоніл)сечовина

**CAS RN:** 141776-32-1

**Брутто-формула** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>

**Тип пестициду** гербіцид (піримідинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



Входить до складу гербіцидного препарату Монітор.

### Тифенсульфурон

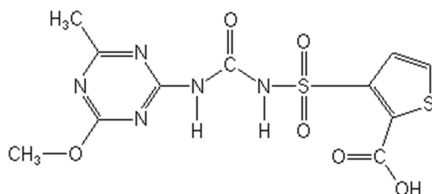
**IUPAC:** 3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбомілсульфвоіл)тіофен-2-карбонова кислота

**CAS RN:** 79277-67-1

**Брутто-формула** C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



Входить до складу 31-го гербіцидного препарату, найбільш відомі: Базис 75 (разом з римсульфураном): Альфа Стар Дуо (разом з трибенурон-метилом), Гранстар Голд 75 (разом з трибенурон-метилом), Хармоні Класік (разом з хлоримурон-етилом).

### Тріасульфурон

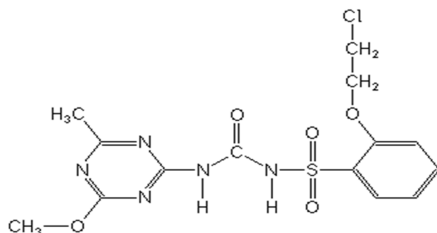
**IUPAC:** 1-[2-(2-хлоретокси)фенілсульфоніл]-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовина

**CAS RN:** 82097-50-5

**Брутто-формула** C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>5</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула**



Входить до складу 2-х гербіцидних препаратів: Лінтур 70 WG (дикамбою), Логран 75 WG.

Слід відзначити, що для ВЕРХ експрес-аналізу трибенурон-метилу та трифторсульфурану необхідно використовувати рухома фазу: метанол (55%) + 0,2% водний розчин орто-фосфорної кислоти (45%) зі швидкістю потоку 0,7 мл/хв., при цьому час утримання трибенурон-метилу дорівнює 11,5 хв., трифторсульфуран-метилу – 25 хв. Також необхідно враховувати, що при визначенні трифторсульфурану та трибенурон-метилу потрібно ретельно видалити залишки зеленої маси з ґрунту, оскільки хроматографічні піки коекстрактивних речовин можуть повністю співпадати з піками цих сполук. Умови хроматографування оптимізували з врахуванням фактору наявності коекстрактивних речовин у чорноземі, який не дозволяє скоротити тривалість аналізу. Нижче приведені оптимальні умови аналізу сульфонілсечовин.

#### **Умови хроматографування та діапазон лінійності для визначення сульфонілсечовин:**

Хроматограф рідинний «Перкін Елмер» з УФ детектором (модель 785), або аналогічний;

Колонка хроматографічна сталева довжиною 220 мм і внутрішнім діаметром 4,6 мм, заповнена «Сферісорбом» С18 із зеренням 5 мкм або аналогічна;

Температура термостата колонки – 20 °С;

Рухома фаза: метанол + 0,2% водний розчин орто-фосфорної кислоти, 45 + 55 (об + об).

Об'ємна витрата рухомої фази – 0,7 мл/хв.

Робоча довжина хвилі УФ-детектора – 230 нм.

Об'єм проби, що хроматографується – 20 мкл.

Лінійний діапазон детектування для кожної з сульфонілсечовин – 2-100 нг.

Таблиця 7 – Час утримання сульфонілсечовин в умовах універсальної методики їх визначення у ґрунті

Сульфонілсечовини	Час утримання, хв.
Тифенсульфурон-метил	10,5±1.2
Метсульфурон-метил	12,1±1.2
Нікосульфурон	13,1±1.2
Римсульфурану	17,5±1.4
Хлорсульфурон	15,5±1.4

У відповідності до вимог міжнародної та національної нормативної документації визначені метрологічні характеристики методики виконання вимірювань, розраховані: залишкова дисперсія, СКВ методу, варіаційний коефіцієнт, критерії лінійності даних та однорідності дисперсій. Проведено

**Експрес-розділення сульфонілсечовин та деяких органічних кислот методом ВЕРХ при спільній присутності у змивах з поверхні шкіри та нашивках на спецодязі.**

Таблиця 6 – Межі кількісного визначення та час утримання сульфонілсечовин і деяких органічних кислот в умовах експрес-визначення методом ВЕРХ.

Сполука	Час утримання, хв.	МКВ	МКВ
		у змивах з рук, мг/дм <sup>2</sup>	у нашивці, мг/дм <sup>2</sup>
Тифенсульфурон-метил	5,39	0,00005	0,0006
Хізалофоп-кислота	5,39	0,0001	0,0006
Метсульфурон-метил	5,93	0,00005	0,0006
Дикамба	5,94	0,00005	0,0006
Нікосульфурон	6,83	0,00005	0,0006
Хлорсульфурон	7,18	0,00005	0,0006
Бромоксиніл	7,82	0,00005	0,0006
Етаметсульфурон-метил	8,10	0,00005	0,0006
Римсульфурон	8,25	0,00005	0,0006
2,4-Д	10,22	0,0001	0,001
Трибенурон-метил	12,72	0,00005	0,0006
Трифторсульфурон	25,86	0,00005	0,0006

Вище наведені умови можна рекомендувати для визначення зазначених діючих речовин при спільній присутності, або у односкладових препаратах.

#### **Визначення сульфонілсечовин у ґрунті при спільній присутності**

Розроблена та математично оброблена універсальна методика визначення метсульфурон-метилу, трифторсульфурону, тифенсульфурон-метилу, нікосульфурону, римсульфурону, хлорсульфурону та трибенурон-метилу при спільній присутності у ґрунті. При цьому досліджувались світлий підзолистий ґрунт та чорнозем. При наважці проби масою 50 г необхідно 300 мл екстрагуючого 0,1 % водного розчину натрію гідрокарбонату. Отримана витяжка після фільтрації підкислюється з наступною переекстракцією сульфонілсечовин у хлороформ. Очищення екстракту можна проводити як на концентруючому патроні Діапак-С, так і на колонках з флоризилом (1 – 2 г) деактивованим 5% води. Елюювання з сорбенту здійснюється 0,1% розчином оцтової кислоти в етилацетаті.

#### **Трибенурон-метил**

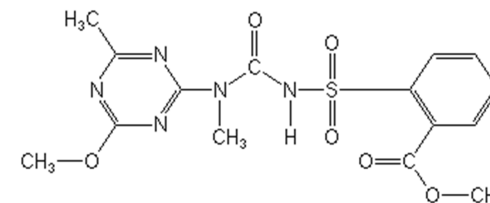
**IUPAC:** 2-[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл(метил)карбомоїлсульфамоїл]бензоат

**CAS RN:** 101200-48-0

**Брутто-формула** C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула:**



Входить до складу 26-ти гербіцидних препаратів, найбільш відомі: 56-ти пестицидів, найбільш відомі: Гранстар Голд 75 (разом з тифенсульфурон-метилом), Альфа Стар, Пойнтер 75.

#### **Тритосульфурон**

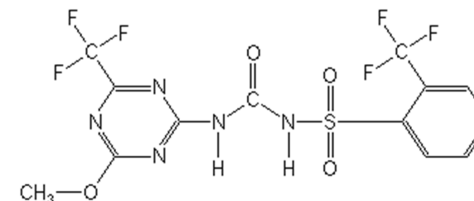
**IUPAC:** 1-[4-метокси-6-(трифторметил)-1,3,5-триазин-2-іл]-3-[2-(трифторметилфенілсульфоніл)сечовина

**CAS RN:** 142469-14-5

**Брутто-формула** C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула:**



Входить до складу гербіцидного препарату Серто Плюс (разом з дикамбою).

### Трифлусульфурон-метил

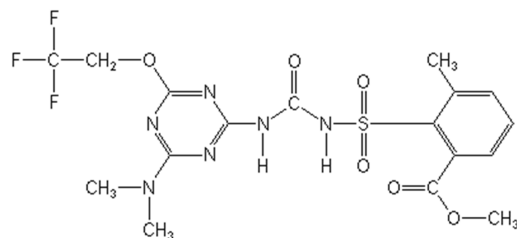
**IUPAC:** 2-[4-диметиламіно-6-(2,2,2-трифторетокси)-1,3,5-триазин-2-ілкарбомоїлсульфамоїл]-*m*-толуат

**CAS RN:** 126535-15-7.

**Брутто-формула** C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>F<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула:**



Входить до складу 11-ти гербіцидних препаратів, найбільш відомі: Карібу 50, Карібу Дуо Актив (разом з ленацилом). Карібу Екстра ТЛ (разом з ленацилом).

### Форамсульфурон

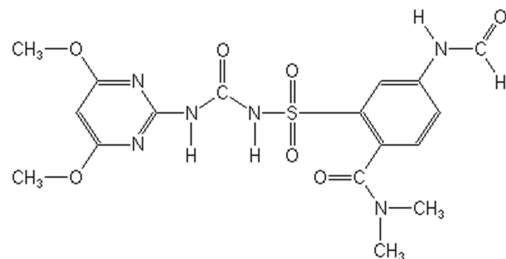
**IUPAC:** 1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-[2-(диметилкарбомоїл)-5-форамідофенілсульфоніл]сечовина

**CAS RN:** 173159-57-4

**Брутто-формула** C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S

**Тип пестициду** гербіцид (піримідинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула:**



Входить до складу 3-х гербіцидних препаратів – Конвізо (разом з тієнкарбазон-мети-лом), МайсТер 62WG (разом з йодсульфурон-метилом)

На основі розроблених або валідованих у наведених умовах аналізу методів визначення однокомпонентних діючих речовин серед двокомпонентних препаратів вивчені суміші: дикамби, 2,4-Д, нікосульфурону, трибенурон-метилу, тифенсульфурон-метилу та метсульфурон-метилу у різних композиціях у ґрунті, повітрі, оліях, насінні та зеленій масі кукурудзи, озимої пшениці, соняшнику. Це здійснено в рамках комплексних досліджень під час передреєстраційних випробувань нових пестицидних препаратів. Показано, що за цих умов досягається селективність визначення кожної з діючих речовин.

### Умови хроматографування та діапазон лінійності для експрес-визначення сульфонілсечовин та деяких органічних кислот:

Хроматограф рідинний «Перкін Елмер» з УФ детектором (модель 785) або аналогічний;

Колонка хроматографічна сталева довжиною 220 мм і внутрішнім діаметром 4,6мм, заповнена «Сферісорбом» С18 із зеренням 5 мкм або аналогічна;

Температура термостата колонки – 20 °С;

Рухома фаза: метанол + 0,2% водний розчин орто-фосфорної кислоти, 55 + 45 (об + об);

Об'ємна витрата рухомої фази – 1,0 мл/хв.

Робоча довжина хвилі УФ-детектора – 230 нм.

Об'єм проби, що хроматографується – 20 мкл.

Лінійний діапазон детектування досліджуваних сполук: 2 – 200 нг.

Таблиця 5 – Час утримання сульфонілсечовин та деяких органічних кислот в умовах експрес-визначення методом ВЕРХ.

Сполука	Час утримання, хв.
Тифенсульфурон-метил	5,39
Метсульфурон-метил	5,93
Дикамба	5,94
Нікосульфурон	6,83
Хлорсульфурон	7,18
Етаметсульфурон-метил	8,10
Римсульфурону	8,25
2,4-Д	10,22
Трибенурон-метил	12,72
Трифторсульфурон	25,86

Препарат	Діючі речовини
Апріорі	Нікосульфурон + мезотріон
Бомба	Трибенурон-метил+флорасулам
Дікамерон в.р.	Дикамба + хлорсульфурон
Дікамерон Гранд в.р.г.	Дикамби натрієва сіль + хлорсульфурон
Дублон Супер ВГ	Нікосульфурон + Дикамба
Елюміс 105 OD, МД	Мезотріон + нікосульфурон
Зензо ВГ	Нікосульфурон + Дикамба
Капуеро ВГ	Трибенурон-метил+флорасулам
Карібу Дуо Актив ВГ	Трифлусульфурон-метил + ленацил
Карібу Екстра ТЛ ЗП	Трифлусульфурон-метил + ленацил
Кінкел ВГ	Нікосульфурон + Дикамба
Клінч Форте ВГ	Римсульфурон + флорасулам
Конвізо 1 80 ОД	Форамсульфурон+тіенкарбазон-метил
Лінтур 70 WG в.г.	Тріасульфурон + дикамба
Міладар Дуо КС	Мезотріон + нікосульфурон
Мушкет 20 WG ВГ	Йодсульфурон-метил натрію + антидот мефенпірдіетил
Мушкет Універсал 460 ОД	Йодсульфурон-метил натрію + антидот мефенпірдіетил+ 2,4-Д етилгексильовий ефір
Рімакс Д 762 в.г.	Трибенурон-метил + дикамба
Румба ВГ	Трибенурон-метил + флорасулам
Серто Плюс в.г.	Тритосульфурон + дикамба
Таск 64 в.г.	Римсульфурон + дикамба
Триатлон	Трибенурон-метил + трибенурон-метил + флорасулам
Фенізан в.р.	Дикамба + хлорсульфурон
Фрагма Макс ВГ	Трибенурон-метил + флорасулам
Футорин в.г.	Дикамби натрієва сіль + тифенсульфурон-метил
Хармоні Класік	Тифенсульфурон-метил + хлоримурон-етил
Хлібодар СЕ	2-етилгексильовий ефір 2,4-Д + метсульфурон-метил
Цефей 642 в.г.	Римсульфурон + дикамба

Таблиця 4 – Багатокомпонентні сумішеві гербіцидні препарати

Препарат	Діючі речовини
МайсТер 62 WG в.г.	Йодсульфурон-метил натрію + форамсульфурон + антидот (ізоксафенетил)
МайсТер Пауер OD о.д.	Форамсульфурон + йодсульфурон-метил натрію + тіенкарбазон-метил + ципросульфамід
Таск Екстра 66,5 ВГ	Римсульфурон + дикамба+ нікосульфурон

натрію), МайсТер Пауер OD (разом з йодсульфурон-метилом натрію та тіенкарбазон-метилом).

### Хлорсульфурон

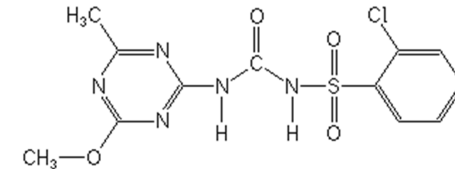
**IUPAC:** 1-(2-хлорфенілсульфоніл)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовина

**CAS RN:** 64902-72-3

**Брутто-формула** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S

**Тип пестициду** гербіциди (триазинілсульфонілсечовинні гербіциди)

**Структурна формула:**



Входить до складу 3-х гербіцидних препаратів – Дікамерон (разом з дикамбою), Дікамерон Гранд (разом з дикамбою), Фенізан (разом з дикамбою).

У минулі роки в Україні були зареєстровані **примісульфурон, бенсульфурон-метил** (лондакс), **хлорсульфоксиметил** (еліпс), **грамекс** – *n*-(*o*-метил-карбокисульфоніл)-*n'*-(4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин-2іл)сечовина, **утнур**- *N*-(2,5-диметил)-бензолсульфоніл)-*N'*-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2іл)сечовина. Наразі ці діючі речовини не входять до складу гербіцидів, які дозволені до застосування в Україні.

### **3. Методики контролю пестицидів з вмістом сульфонілсечовини, які дозволені до використання в Україні**

Аналітичний контроль за вмістом пестицидів у навколишньому середовищі залишається актуальною проблемою аналітичної хімії. Асортимент пестицидів, що застосовуються постійно оновлюється та розширюється. Кожного року з'являються нові молекули, на основі яких створюються пестицидні формуляції, що містять у тому числі і сульфонілсечовини. Для вимірювання залишків сульфонілсечовин у продуктах харчування та об'єктах довкілля застосовували методи

тонкошарової, газорідної, високоефективної рідинної хроматографії та імуноферментний аналіз. Аналізуючи дані, які наведені в табл.1 можна зробити висновок, що сульфонілсечовини є слабкими кислотами, які не відрізняються леткістю та термостабільністю (за виключенням етаметсульфурон-метилу –  $t_r$ -317 °C та тритосульфурону –  $t_r$ -340 °C). З цих причин зрозуміло чому ВЕРХ є найбільш розповсюдженим методом аналізу не тільки залишків, але і вмісту д.р. сульфонілсечовин.

Таблиця 1 – Стисла характеристика сульфонілсечовин.

Пестицид	pKa	Тиск насиченої пари, P <sub>v</sub>	K <sub>ow</sub> октанол/вода	DT 90*	DT 50*	T <sub>p</sub>
<b>Піримідинілсульфонілсечовини</b>						
Азімсульфурон	3,6	4,00 × 10 <sup>-06</sup>	3,98 × 10 <sup>-02</sup>	166	112	180
Амідосульфурон	3,58	0,013	2,75 × 10 <sup>-02</sup>	55	91	-
Метсульфурон-метил	4,35	1,10 × 10 <sup>-05</sup>	3,31 × 10 <sup>-01</sup>	257	48,9	190
Нікосульфурон	4,78	8,00 × 10 <sup>-07</sup>	4,07 × 10 <sup>00</sup>	87,7	41,5	150
Оксасульфурон	5,1	0,0021	1,20 × 10 <sup>-01</sup>	30,5	6,0	158
Піразосульфурон-етил	3,7	0,0147	1,45 × 10 <sup>03</sup>	-	-	-
Римсульфурон	4,0	8,90 × 10 <sup>-04</sup>	3,47 × 10 <sup>-02</sup>	97	6	174
Сульфосульфурон	3,51	3,05 × 10 <sup>-05</sup>	1,70 × 10 <sup>-01</sup>	309	26,8	-
Форамсульфурон	4,6	4,20 × 10 <sup>-09</sup>	1,66 × 10 <sup>-01</sup>	77,1	32,9	190
<b>Триазинілсульфонілсечовини</b>						
Йодсульфурон-метил натрію	3,22	2,6 × 10 <sup>-06</sup>	2,00 × 10 <sup>-01</sup>	22,5	19	155
Етаметсульфурон-метил	4,2	6,41 × 10 <sup>-04</sup>	5,25 × 10 <sup>-01</sup>	153,0	35,6	317
Просульфурон	3,76	3,50 × 10 <sup>-03</sup>	3,16 × 10 <sup>01</sup>	404	173	155
Тифенсульфурон-метил	4,0	5,19 × 10 <sup>-06</sup>	2,24 × 10 <sup>-02</sup>	16	22,8	162
Триасульфурон	4,64	0,0021	2,57 × 10 <sup>-01</sup>	178,5	217	178,1
Трибенурон-метил	4,65	5,30 × 10 <sup>-05</sup>	1,05 × 10 <sup>07</sup>	-	-	175
Тритосульфурон	4,69	0,001	8,51 × 10 <sup>02</sup>	89	56,5	340
Трифлусульфурон-метил	4,4	6,0 × 10 <sup>-07</sup>	9,12 × 10 <sup>00</sup>	31,1	24	159
Хлорсульфурон	3,4	3,07 × 10 <sup>-06</sup>	1,02 × 10 <sup>-01</sup>	120,3	26	150

\*DT90 – деградація у ґрунті (аеробні умови) (лаб. при 20 °C), діб

\*DT50 – деградація в системі вода/седименти, діб

«Таск» (римсульфурон+дикамби натрієва сіль); «Бату», «Кентавр», «Конус» (римсульфурон + тифенсульфурон-метил); «Гурон», «Калібр» (трибенурон-метил+ тифенсульфурон-метил); «Дікамерон», «Фенізан» (дикамба + хлорсульфурон); «Дублон Голд» (нікосульфурон + тифенсульфурон); «Рімакс Д» (трибенурон-метил+ дикамба); «Футурин» (дикамба + тифенсульфурон).

Згідно з «Переліком пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» 2016 р., комбіновані гербіцидні препарати, що містять вказані вище сполуки, наведені в Таблицях 2-4.

Таблиця 2 – Двокомпонентні препарати на основі сульфонілсечовин

Препарат	Діючі речовини
Альфа-Стар-Дуо ВГ	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Базис 75 ВГ	Римсульфурон + тифенсульфурон-метил
Бату в.г.	Римсульфурон + тифенсульфурон-метил
Володар	Римсульфурон + трибенурон-метил
Гренадер Максі ВГ	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Гранстар Голд 75	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Гроділ Максі OD	Амідосульфурон + йодсульфурон-метил
Гурон в.г.	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Дублон Голд ВГ	Нікосульфурон + тифенсульфурон-метил
Еклат 750 ВГ	Римсульфурон + тифенсульфурон-метил
Експрес Голд 75 ВГ	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Експрес Екстра ВГ	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Эллай Супер 70 в.г.	Трибенурон-метил + метсульфурон-метил
Калібр 75 в.г.	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Кентавр РГ	Римсульфурон + тифенсульфурон-метил
Міладар Комбі ВГ	Нікосульфурон + тифенсульфурон-метил
Наутіус ВГ	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил
Ніка Плюс WG	Нікосульфурон+ римсульфурон
Нікомекс ВГ	Нікосульфурон+ тифенсульфурон-метил
Плуггер ВГ	Трибенурон-метил + метсульфурон-метил
Прометей з.п.	Нікосульфурон + тифенсульфурон-метил
Рімакс Плюс 750 в.г.	Трибенурон-метил + амідосульфурон
Тітус Екстра 75	Нікосульфурон + римсульфурон
Тіфосі ВГ	Трибенурон-метил + тифенсульфурон-метил

Таблиця 3 – Двокомпонентні препарати на основі сульфонілсечовин спільно з д.р., що є похідною інших класів органічних сполук

Препарат	Діючі речовини
Апач в.г.	Римсульфурон + дикамби натрієва сіль

тому числі з урахуванням перспектив застосування нових сполук у багатокомпонентних препаратах.

#### 4. Методики визначення залишків сульфонілсечовин, які розроблено в ІМП НАМН України

У лабораторії аналітичної хімії та моніторингу токсичних речовин ДУ «Інститут медицини праці НАМН України» на протязі 2011-2015 рр. розроблено декілька методик вимірювання масової частки залишків сульфонілсечовин у продукції АПК та об'єктах довкілля. Методики застосовуються для цільового, експертного визначення залишків гербіцидів, при проведенні гігієнічного та біологічного моніторингу під час передресстраційних випробувань нових пестицидних препаратів в Україні.

Нижче приведені характеристики розроблених методик визначення:

- метсульфурон-метил у зерні [20], соломі, ґрунті [21], повітрі [22] зі знайденими межами визначення відповідно – 0,01; 0,02; 0,005; 0,001 мг/кг (мг/м<sup>3</sup>), вилученням: 78; 70, 76; 97 %, похибкою: 7; 8; 8; 19 %; час утримання 7,6 хв;

- тифенсульфурон-метил у насінні сої, рослинних оліях [23], повітрі [24] з межами визначення, відповідно: 0,02; 0,04; 0,008 мг/кг (мг/м<sup>3</sup>), вилученням: 87; 76-83; 82 %, похибкою: 9; 8-10; 24 %; часом утримання 7,1 хв;

- трибенурон-метил у насінні та олії соняшника [25]: МКВ: 0,02; 0,08 мг/кг; R, %: 72; 82; δ, % - 14; час утримання 11,5 хв;

- етаметсульфурон-метил у насінні ріпаку, насінні соняшнику, олії ріпаку, олії соняшнику [29], ґрунті [28], повітрі [27] зі знайденими межами визначення, відповідно: 0,01; 0,01; 0,04; 0,04; 0,004; 0,001 мг/кг (мг/м<sup>3</sup>), вилученням: 75; 75, 78, 78, 75; 97 %, похибкою – 20 %; час утримання 7,6 хв.

Враховуючи існуючі тенденції щодо використання сумішевих гербіцидів на базі сульфонілсечовин зусилля було спрямовано на вдосконалення методичних підходів до аналізу сумішевих препаратів методом високоефективної рідинної хроматографії.

Саме присутність у таких препаратах сульфонілсечовин є зростаючою тенденцією сучасної агрохімії. Так, якщо у 2011 році бінарних препаратів, що містять сульфонілсечовину, нараховувалось всього 11, то в 2012-му їх вже 42, причому зростає не тільки кількість вже відомих композицій, а й використовуються нові діючі речовини.

Згідно з «Доповненням до переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» 2011 року до комбінованих гербіцидних препаратів, що містять вказані вище сполуки входять: «Апач»,

#### Азімсульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБУВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник,стор.
Повітря р.з.	1242-2014	ВЕРХ	0,01	1,5	Зб. 104, 135-150
Атм. повітря	1242-2014	ВЕРХ	0,004	0,01	Зб. 104, 135-150
Вода	1243-2014	ВЕРХ	0,001	0,009	Зб. 104, 151-164
Ґрунт	1244-2014	ВЕРХ	0,02	0,2	Зб. 104, 165-178
Зерно рису	1245-2014	ВЕРХ	,02	0,02	Зб. 1 04, 179-194

#### *Методики контролю препаративних форм:*

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – СІРАС, № 584, т. L, с. 23.

2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

#### Амідосульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник,стор
Повітря р.з.	01-96	ГРХ/ТШХ	0,04/0,07	0,1	Зб.26,40-44
Атм. повітря	536-2005	ВЕРХ	0,0008	0,001	Зб.57,37-50
Вода	02-96	ГРХ/ТШХ	0,002/0,1	0,003	Зб.26,45-50
Ґрунт	02-96	ГРХ/ТШХ	0,05/0,1	0,25	Зб.26,45-50
Зерно	02-96	ГРХ/ТШХ	0,05/0,1	0,1	Зб.26,45-50
Росл. мат.	02-96	ГРХ/ТШХ	0,05/0,1	не потр.	Зб.26,45-50
Солома	02-96	ГРХ/ТШХ	0,05/0,1	не потр.	Зб.26,45-50
Зерно кукурудзи	682-2006	ВЕРХ	0,05	0,1	Зб.64,242-255
Олія кукур.	683-2006	ВЕРХ	0,1	не потр.	Зб.64,256-269

#### *Методики контролю препаративних форм:*

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – належить фірмі виробнику ф. Bayer Crop Science.

2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Етаметсульфурон-метил

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник,стор
Повітря р.з.	1120-2011	ВЕРХ	0,05	1,7	36. 96, с.238-253
Атм. повітря	1120-2011	ВЕРХ	0,0008	0,006	36. 96, с.238-253
Вода	1121-2011	ВЕРХ	0,005	0,015	36. 96, с.254-267
Грунт	1122-2011	ВЕРХ	0,004	0,1	36. 97, с.5-18
Насіння ріпаку	1123-2011	ВЕРХ	0,01	0,01	36. 97, с.19-33
Рослини ріпаку	1123-2011	ВЕРХ	0,05	не потр.	36. 97, с.19-33
Олія ріпаку	1123-2011	ВЕРХ	0,04	не потр.	36. 96, с.238-253
Насіння соняшнику	1196-2012	ВЕРХ	0,01	0,01	36. 101, с.152-165
Рослини соняшнику	1196-2012	ВЕРХ	0,05	не потр.	36. 101, с.152-165
Олія соняшнику	1196-2012	ВЕРХ	0,04	не потр.	36. 101, с.152-165

#### Методики контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить фірмі виробнику ф. Du Pont
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Йодсульфурон-метил натрію

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник,стор
Повітря р.з.	237-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,1	1,0	36.34,153-159
Атм. повітря	237-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,001	0,02	36.34,153-159
Вода	238-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,005	0,06	36.35,6-14
Грунт	238-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,005	0,01	36.35,6-14
Зерно хлібних злаків	238-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,05	0,1	36.35,6-14
Солома	238-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,05	0,1	36.35,6-14
Зелені рослини	238-2001	ВЕРХ/ТШХ	0,05	0,1	36.35,6-14
Кукурудза	367-2002	ВЕРХ/ТШХ	0,025	0,025	36.39, 189-206
Олія кукурудзяна	367-2002	ВЕРХ/ТШХ	0,1	0,1	36.39,189-206

гербіцидів та з розвитком метод втратив значення. ІФА як метод аналізу сульфонілсечовин не набув широкого застосування у практиці контролюючих лабораторій завдяки суб'єктивності кількісного вимірювання кількісного визначення та необхідності розробки специфічних антитіл необхідних для селективного аналізу. Газорідинна хроматографія з ДЕЗ або ТІД також застосовувалася для визначення сульфонілсечовин, але, скоріше за все, враховуючи низьку термостабільність молекул ідентифікували не молекули сульфонілсечовин, а продукти їх розпаду, що пізніше було нами доведено методом ГРХ/МС. Вимірювання вмісту д.р. сульфонілсечовин у пестицидних формуляціях різних типів проводять методом ВЕРХ/УФ за методиками СІРАС або фірм-розробників оригінальних препаратів.

Останнім часом особливе місце займають пестициди, які містять у своєму складі дві та більше діючих речовин. Кількість таких препаратів нараховує вже декілька десятків. Агротехнології характеризуються значним зменшенням норм витрати, оскільки в їхній склад входить все більше нових речовин, розроблених для прискорення метаболізму.

З одного боку, сульфонілсечовинні препарати високоактивні та вибагливі, з іншого – проявляються факти післядії залишків цих гербіцидів на культурні і бур'янові рослини у польових умовах. Тому, в якості рекомендацій щодо зниження ризику пригнічення чутливих до гербіциду сільськогосподарських культур пропонують використовувати сумішеві комбінації промислового виробництва або бакові суміші з додаванням вже відомих препаратів. Наприклад, введення хлорсульфурону або триасульфурону у вигляді невеликих добавок до інших гербіцидів (дикамба, 2,4-Д тощо). Перевага таких комбінацій очевидна:

- суміш зберігає високу гербіцидну активність препарату і збільшує спектр знищення різних видів бур'янів;
- застосування вихідних доз кожного компоненту в суміші може бути в 2-3 рази меншим, ніж в індивідуальній препаративній формі, це знижує екологічне навантаження на навколишнє середовище;
- сумішеві комбінації збільшують асортимент гербіцидів, у результаті цього зростає ймовірність альтернативних варіантів хімічного захисту рослин за допомогою гербіцидів;
- з'являється можливість зменшення ризику виникнення «резистентних бур'янів» через різні механізми впливу на один і той же вид [7].

Виникла проблема вимірювання залишків сульфонілсечовин у присутності інших пестицидів та потреба удосконалення відомих, при розробці нових методик визначення залишкових кількостей пестицидів з високою селективністю, чутливістю і точністю виконання вимірювань, у

Методики контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – належить фірмі виробнику ф. AgrEvo GmbH (now Bayer).
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

Хлорсульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	6170-91	ГРХ	0,5	5,0	36. 25, 87-93
Атм. повітря	397-2003	ВЕРХ	0,01	0,04	36.43,269-280
Вода	6167-91	ГРХ	0,01	0,01	36. 25, 80-86
Вода	5334-91	ГРХ	0,0001	0,01	36. 20, 284-292
Грунт	5334-91	ГРХ	0,00085	н.н.	36. 20, 284-292
Вода	5019-89	ІФА	0,05	0,01	36. 19, ч.1., 160-166
Грунт	5019-89	ІФА	0,2	н.н.	36. 19, ч.1., 160-166
Росл. матер.	5019-89	ІФА	0,5	н.н.	36. 19, ч.1., 160-166
Зерно колосових	5018-89	ВЕРХ	0,01	0,01	36. 19,200-207
Солома колосових	5018-89	ВЕРХ	0,05	н.н.	36. 19,200-207
Насіння льону	5018-89	ВЕРХ	0,01	н.д.	36. 19,200-207
Полова льону	5018-89	ВЕРХ	0,05	н.н.	36. 19,200-207

Методики контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – СІРАС, № 441, т. Н, с. 89.
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми - СІРАС, т. F, J.

Аналіз методик вимірювання масової частки залишків д.р. сульфонілсечовин в об'єктах виробничого середовища, довкілля та продукції АПК дозволяє зазначити, що метод ВЕРХ є найбільш розповсюдженим методом аналізу цієї групи гербіцидів. Тонкошарова хроматографія у різних модифікаціях застосовувалася на ранніх стадіях розвитку аналітичної хімії сульфонілсечовин. Зі збільшенням кількості

Методики контролю препаративних форм

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить фірмі виробнику ф. AgrEvo GmbH (now Bayer )
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми - СІРАС, т. F, J.

Метсульфурон-метил

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Повітря р.з.	332-2007	ВЕРХ	0,001	1,0	36.46,123-138
Атм. повітря	332-2007	ВЕРХ	0,003	0,005	36.46,123-138
Вода	333-2007	ВЕРХ	0,0002	0,05	36.46,139-153
Грунт	335-2007	ВЕРХ	0,0005	0,1	36.46,139-153
Зерно хлібних злаків	334-2007	ВЕРХ	0,002	0,04	36.46,154-170
Льон-довгунець	592-2005	ВЕРХ	0,1	не потр.	36.58,140-159

Методики контролю препаративних форм

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – належить фірмі виробнику - ф. Du Pont
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

Нікосульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Повітря р.з.	118-98	ВЕРХ	0,01	1,0	36.27,38-42
Атм. повітря	480-2004	ВЕРХ	0,008	0,01	36.47,120-134
Вода	119-98	ВЕРХ	0,0005	0,008	36.27,43-49
Грунт	119-98	ВЕРХ	0,01	0,2	36.27,43-49
Зерно кукурудзи	119-98	ВЕРХ	0,01	0,2	36.27,43-49
Зелена маса кукурудзи	119-98	ВЕРХ	0,01	не потр.	36.27,43-49

Методики контролю препаративних форм

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – СІРАС, № 709, т. М, с.121.
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Оксасульфурон

(методиكي визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг;дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг;дм <sup>3</sup> ;м <sup>3</sup>	Посилання, збірник,стор
Повітря р.з.	1551-2018	ВЕРХ	0,5	встан.	Друк.
Атм. повітря	1551-2018	ВЕРХ	0,0008	встан.	Друк.
Вода	1552-2018	ВЕРХ	0,005	встан.	Друк.
Ґрунт	1553-2018	ВЕРХ	0,08	встан.	Друк.
Зерно сої	1554-2018	ВЕРХ	0,01	встан.	Друк.

#### Методиكي контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить фірмі-виробнику.

2. Методиكي визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Піразосульфурон-етил

(методиكي визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг;дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг;дм <sup>3</sup> ;м <sup>3</sup>	Посилання, збірник,стор
Повітря р.з.	6221-91	ГРХ	0,01	1,0	36.22, Ч.2,77-89
Атм. повітря	483-2004	ВЕРХ	0,0008	0,001	36.50,92-106
Вода	61-97	ТШХ	0,01	0,05	36.27,53-56
Ґрунт	61-97	ТШХ	0,05	0,1	36.27,53-56
Зерно рису	61-97	ТШХ	0,01	0,8	36.27,53-56
Зелена маса рису	61-97	ТШХ	0,005	не потр.	36.27,53-56

#### Методиكي контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – належить фірмі виробнику ф. Nissan.

2. Методиكي визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Методиكي контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить виробнику – ф. BASF AG (BASF SE).

2. Методиكي визначення фізико-хімічних показників препаративної форми - СІРАС, т. F, J.

### Трифлосульфурон-метил

(методиكي визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг;дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг;дм <sup>3</sup> ;м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Повітря р.з.	72-97	ГРХ	0,05	1,0	36.29,121-124
Атм. повітря	72-97	ГРХ	0,05	0,05	36.29,121-124
Вода	62-97	ГРХ	0,01	0,015	36.29,116-120
Ґрунт	62-97	ГРХ	0,05	0,1	36.29,116-120
Цукр. буряк	62-97	ГРХ	0,05	не доз.	36.29,116-120

#### Методиكي контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить фірмі виробнику – ф. Du Pont.

2. Методиكي визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Форамсульфурон

(методиكي визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	396-2003	ВЕРХ	0,14	1,5	36.43,256-268
Атм. повітря	396-2003	ВЕРХ	0,02	0,03	36.43,256-268
Вода	431-2003	ВЕРХ	0,001	0,002	36.44,254-265
Ґрунт	433-2003	ВЕРХ	0,05	0,08	36.44,279-291
Олія кукурудзи	432-2003	ВЕРХ	0,1	0,1	36.44,266-278
Зерно кукурудзи	432-2003	ВЕРХ	0,05	0,05	36.44,266-278
Цукр. буряк, корнепл.	на затв.	ВЕРХ	0,01	0,01	Друк.

### Трибенурон-метил

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	6090-91	ГРХ/ТШХ	0,01	0,1	36.21,ч.2,289-294
Атм. повітря	323-2002	ВЕРХ	0,002	0,003	36.40,171-180
Вода	6076-91	ГРХ/ТШХ	0,005	0,06	36.24,55-59
Грунт	6076-91	ГРХ/ТШХ	0,02	0,01	36.24,55-59
Росл. матер.	6076-91	ГРХ/ТШХ	0,02	н.н.	36.24,55-59
Зерно	6076-91	ГРХ/ТШХ	0,02	не доп.	36.24,55-59
Зерно	6229-91	ВЕРХ/	0,005	не доп.	36.19 ч.1., 168-175
Солома	6229-91	ВЕРХ/	0,01	н.н.	36.19 ч.1., 168-175
Росл. матер.	6229-91	ВЕРХ/	0,005	н.н.	36.19 ч.1., 168-175
Олія соняшника	773-2007	ВЕРХ	0,08	не доп.	36.69, 53-66
Насіння соняшника	773-2007	ВЕРХ	0,02	не доп.	36.69, 53-66

#### Методики контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – СІРАС, № 546, т. К, с. 128.
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Тритосульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	427-2003	ВЕРХ	0,2	1,0	36.42,185-197
Атм. повітря	427-2003	ВЕРХ	0,008	0,01	36.42,185-197
Вода	461-2003	ВЕРХ	0,001	0,001	36.42,134-149
Грунт	462-2003	ВЕРХ	0,05	0,4	36.42,150-166
Зерно пшениці	463-2003	ВЕРХ	0,05	0,05	36.42,167-184
Зерно кукурудзи	463-2003	ВЕРХ	0,1	0,2	36.42,167-184

### Просульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	492-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,25	0,5	36.48,95-124
Атм. повітря	492-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,008	0,01	36.48,95-124
Вода	489-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,01	0,03	36.48,5-33
Грунт	490-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,2	0,6	36.48,34-63
Зерно кукурудзи	491-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,1	0,2	36.48,64-94
Зерно пшениці	491-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,1	0,2	36.48,64-94
Олія кукурудзи	491-2004	ВЕРХ/ТШХ	0,4	не дозв.	36.48,64-94
Зерно сорго	557-2005	ВЕРХ/ТШХ	0,1	0,2	36.53,166-197
Насіння льону	557-2005	ВЕРХ/ТШХ	0,1	не дозв.	36.53,166-197
Олія льону	557-2005	ВЕРХ/ТШХ	0,4	не дозв.	36.53,166-197
Зерно проса	876-2009	ВЕРХ/ТШХ	0,1	0,2	36.83,61-88
Зерно рису	798-2007	ВЕРХ/ТШХ	0,1	не доп.	36.70,116-144

#### Методики контролю препаративних форм:

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – належить фірмі виробнику ф. Сингента (Ciba-Geigy).
2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

### Римсульфурон

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. в пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	6185-91	ГРХ	0,02	1,0	36.22,ч.2,87-90
Атм. повітря	348-2002	ВЕРХ	0,008	0,01	36.40,125-133
Вода	6186-91	ГРХ	0,001	0,002	36.22,ч.1,123-127
Грунт	6186-91	ГРХ	0,03	0,03	36.22,ч.1,123-127
Зелена маса	6186-91	ГРХ	0,09	не потр.	36.22,ч.1,123-127
Зерно кукурудзи	6193-91	ВЕРХ	0,05	0,05	36.22,ч.1,128-135
Олія кукурудзи	443-2004	ВЕРХ	0,1	не потр.	36.50,179-192
Зелена маса кукурудзи	6193-91	ВЕРХ	0,05	не потр.	36.22,ч.1,128-135
Томати	850-2008	ВЕРХ	0,05	0,05	36.75,5-19

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Томатний сік	850-2008	ВЕРХ	0,05	не потр.	36.75,5-19
Олія кукурудзи	443-2004	ВЕРХ	0,1	не потр.	36.50,179-192
Картопля	349-2002	ВЕРХ	0,025	0,05	36.40,134-142
Насіння соняшнику	1279-2014	ВЕРХ	0,1	0,1	36. 106,225-239
Соняшникова олія	1279-2014	ВЕРХ	0,1	не потр.	36. 106,225-239

**Методики контролю препаративних форм:**

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – СІРАС, № 716, т. М, с. 189.

2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

**Сульфосульфурон**

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Повітря р.з.	174-99	ВЕРХ/ТШХ	0,1/0,2	1,5	36.32,,87-90
Атм. повітря	174-99	ВЕРХ/ТШХ	0,008/0,004	0,01	36. 32,,87-90
Вода	173-99	ВЕРХ	0,001	0,02	36.32,,5-11
Грунт	173-99	ВЕРХ	0,003	0,03	36.32,,5-11
Зелена маса пшениці	173-99	ВЕРХ	0,09	не потр.	36.32,,5-11
Зерно пшениці	173-99	ВЕРХ	0,005	0,005	36.32,,5-11
Солома пшениці	173-99	ВЕРХ	0,005	не потр.	36.32,,5-11

**Методики контролю препаративних форм**

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить фірмі виробнику, ф. Monsanto.

2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.

**Тифенсульфурон**

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Повітря р.з.	566-2005	ВЕРХ	0,04	0,1	36.55,,194-206
Повітря р.з.	5323-91	ГРХ/ТШХ	0,25	0,1	36.20 ч.2.,279-283
Атм. повітря	566-2005	ВЕРХ	0,008	0,01	36.55,194-206
Вода	6092-91	ГРХ/ТШХ	0,01	0,01	36.24,50-54
Грунт	6092-91	ГРХ/ТШХ	0,01	0,05	36.24,50-54

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор
Росл. матеріал	6092-91	ГРХ/ТШХ	0,01	н.н.	36.24,50-54
Зерно	6092-91	ГРХ/ТШХ	0,01	0,1	36.24,50-54
Зерно колосових	6137-91	ВЕРХ	0,01	0,1	36.20 ч.2.,311-320
Солома колосових	6137-91	ВЕРХ	0,05	н.н.	36.20 ч.2.,311-320
Зелена маса колосових	6137-91	ВЕРХ	0,01	н.н.	36.20 ч.2.,311-320
Соломка льону	6137-91	ВЕРХ	0,05	не потр.	36.20 ч.2.,311-320
Насіння льону	6137-91	ВЕРХ	0,01	не доп.	36.20 ч.2.,311-320
Олія льону	529-2004	ВЕРХ	0,04	не потр.	36.55,78-90
Соя боби	567-5005	ВЕРХ	0,02	не доп.	36.55,207-219
Соя олія	567-5005	ВЕРХ	0,04	не потр.	36.55,207-219
Насіння соняшника	1234-2013	ВЕРХ	0,1	0,1	36.104,41-55
Кукурудза насіння	1234-2013	ВЕРХ	0,01	0,05	Друк.
Кукурудза олія	529-2004	ВЕРХ	0,04	не потр.	36.55,78-90

**Методики контролю препаративних форм:**

1. Методика вимірювання вмісту д.р. в препаративній формі – СІРАС, № 452, т. К, с.114.

2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми - СІРАС, т. F, J.

**Тріасульфурон**

*(методики визначення залишків та вмісту д.р. у пестицидних формуляціях)*

Об'єкт аналізу	Рег. № методики	Метод	МКВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	МДР,ГДК,ОБРВ, мг/кг; дм <sup>3</sup> ; м <sup>3</sup>	Посилання, збірник, стор.
Повітря р.з.	6158-91	ГРХ/ТШХ	0,02	2,0	36.23,,53-57
Атм. повітря	426-2003	ВЕРХ/ТШХ	0,016	0,02	36.42,110-149
Вода	6177-91	ГРХ/ТШХ	0,0007	0,004	36.23,47-52
Грунт	6177-91	ГРХ/ТШХ	0,02	0,1	36.23,47-52
Росл. матер.	6177-91	ГРХ/ТШХ	0,08	н.н.	36.23,47-52
Солома	6177-91	ГРХ/ТШХ	0,04	н.н.	36.23,47-52
Зерно хлібних злаків	6177-91	ГРХ	0,04	0,1	36.23,47-52

**Методики контролю препаративних форм:**

1. Методика вимірювання вмісту д.р. у препаративній формі – належить виробнику ф. Сингента (Ciba-Geigy).

2. Методики визначення фізико-хімічних показників препаративної форми – СІРАС, т. F, J.