

"УТВЕРЖДАЮ"

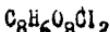
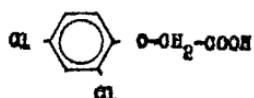
Заместитель Главного Государственного
Санитарного врача СССР

А.Ваичене

"27" апреля 1984 г.
н 3022-84

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО СИСТЕМАТИЧЕСКОМУ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
ГЕРБИЦИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ
В ПРОБАХ ВОДЫ, ПОЧВЫ И РАСТЕНИЯХ

I. Характеристика анализируемых гербицидов.**2,4-дихлорфеноксуксусная кислота /2,4-Д/**

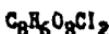
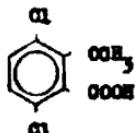
Мол. м 221,04

Белое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 141^{\circ}\text{C}$. $T_{\text{кип.}} = 160^{\circ}\text{C}$.
при 0,4 мк рт.ст. Растворимость в воде - 0,5 г/л. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей.

Применяется для борьбы с двудольными сорняками на пасеках и зерновых культурах.

Препарат среднетоксичен. LD₅₀ = 875 мг/кг.

MDL в пищевых продуктах не допускаются, в кормах для молочного скота и птицы - 0,1 мг/кг, для откормочных животных и птицы - 0,6 мг/кг, ПДК в воде - 0,2 мг/л.

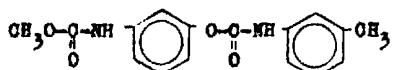
2-метоком-3,6-дихлорбензойная кислота /дикемба, бензил Д/

Мол. м 221,04

Белое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 114-116^{\circ}\text{C}$. Растворимость в воде - 1,5 г/л. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей.

Препарят малотоксичен. $LD_{50} = 1100$ мг/кг.
ПДК в почве - 0,25 мг/кг.

β -метоксикарбамидофенил- β -метилфенил-карбамат /бетанал, фенимедиформ/



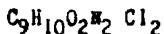
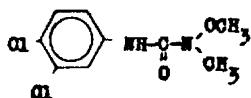
Мол. м 800,82

Порошок белого цвета. $T_{пл.} = 148-144^{\circ}\text{C}$. Хорошо растворяется в воде - менее 0,01 г/л. Хорошо растворяется в этиловом спирте, ацетоне, циклогексаноне.

Используется для борьбы с сорной растительностью при поводковом применении на посевах сахарной и столовой свеклы.

Малотоксичен. $LD_{50} = 5000-8000$ мг/кг.
МДУ в свекле - 0,2 мг/кг. ПДК в воде 0,5 мг/л.

N -/3,4-дихлорфенил/ - N' - метокси- N' - метидомочевина /линурон/



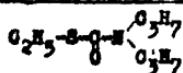
Мол. м 249,10

Белое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 98-95^{\circ}\text{C}$. Растворимость в воде - 75 мг/л. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Применяется в виде смачивающегося порошка с содержанием д.в. - 80%.

Малотоксичен. $LD_{50} = 1500$ мг/кг.

МДУ в картофеле, бобовых, кукурузе - 0,1 мг/кг, моркови - 0,05 мг/кг. ПДК в воде водосбросов санитарно-бытового водопользования - 1,0 мг/л, для условий сельского хозяйства - 0,02 мг/л. ПДК в почве - 1,0 мг/кг.

5-тиамин-Н-диизопропилтиокарбамат /эптам/**C₉H₁₉OSN**

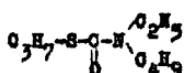
Мол. м 189,82

Бесцветная или слегка желтоватая жидкость. Уд. масса - 0,966. Плохо растворяется в воде - 0,4 г/л. Смешивается с большинством органических растворителей. Т_{кип.} = 120°C при 10 мм рт. ст. Давление пара - 0,15 мм рт.ст. при 25°C.

Применяется для борьбы с сорняками на посевах различных семян хлебных и зерновых культур.

Малотоксичен. LD₅₀ = 1600-8000 мг/кг.

МДУ в овощах - 0,05 мг/кг. ПДК в воде 0,1 мг/л.

5-пропиля-Н-тиамин-Н-бутилтиокарбамат /тилдам/**C₁₀H₂₂OSN**

Мол. м 205,85

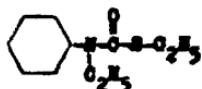
Жидкость желтого цвета с золотистым оттенком. Уд.вес = 0,956. Т_{кип.} = 142,5°C при 20 мм рт. с. Растворимость в воде - 0,06 г/л.

Смешивается со многими органическими растворителями. Давление пара 0,085 мм рт. ст. при 25°C.

Используется для борьбы с сорной растительностью на посевах табака, сахарной свеклы, конопли, томатов.

Малотоксичен. LD₅₀ = 1120 мг/кг.

МДУ в овощах, томатах, сахарной и столовой свекле - 0,05 мг/кг. ОДК в почве - 0,6 мг/кг. ПДК в воде - 0,01 мг/л.

5-диэтамил-Н-цианогеномиттиокарбамат /реник/**C₁₁H₂₁OSN**

Мол. м 215,85

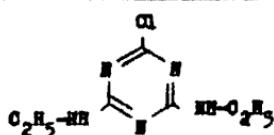
Слегка желтоватая жидкость. Уд. массы - 0,970. $T_{\text{кип.}} = 145-146^{\circ}\text{C}$. при 10 мм рт. с. Растворимость в воде - 0,1 г/л. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Давление пара - 0,002 мм рт.с. при 25°C .

Гербицид, применяемый на посевах сахарной свеклы, спаржа.

Малотоксичен. LD₅₀ = 8600 мг/кг.

МДУ в сахарной и столовой свекле - 0,8 мг/кг

2-хлор-4,6-диэтадамино-симм-триазин /симазин/



C₇H₁₂N₅Cl

Мол. и 201,66

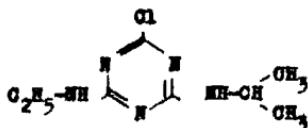
Белое кристаллическое вещество. $T_{\text{пл.}} = 225-227^{\circ}\text{C}$. Плохо растворимо в воде и органических растворителях.

Применяется препаративная форма с содержанием д.в. 50%.

Малотоксичен. LD₅₀ = 5000 мг/кг.

МДУ в фруктах - 0,2 мг/кг, винограде - 0,05 мг/кг, зерновых - 1,0 мг/кг. ПДК в воде - отсутствие.

2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-сим-триазин /атразин/



C₈H₁₄N₅Cl

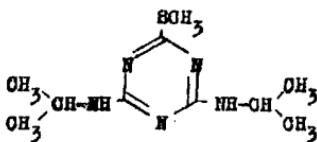
Мол. и 215,69

Бесцветный кристаллический порошок. $T_{\text{пл.}} = 178-175^{\circ}\text{C}$. Плохо растворим в воде.

Гербицид. Выпускается в виде смачивающегося порошка /50% д.в./ Малотоксичен. LD₅₀ = 9080 мг/кг.

МДУ в зерновых, фруктах, овощах - 0,1 мг/кг. ПДК в воде - 0,5 мг/л.

2-метилтио-4,6-диизопропиламино-симм-триазин /прометрин/

 $C_{10}H_{19}N_5S$

Мол. м 241,36

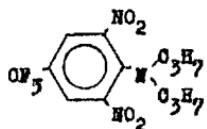
Белое кристаллическое вещество. $T_{пл.} = 118-120^{\circ}\text{C}$. Растворимость в воде - 0,05 г/л. Хорошо растворим в органических растворителях.

Гербицид, применяющийся на посевах гороха и др. культур.

Малотоксичен. $LD_{50} = 3150-3750$ мг/кг.

МДУ в овощах и картофеле - 0,1 мг/кг. ПДК в почве - 0,5 мг/кг. ПДК в воде - 8,0 мг/л.

2,6-динитро-4-трифторметил-N,N-диметиламинопиридин /трефлон, нитран/

 $C_9H_{16}N_3O_4P_3$

Мол. м 885,36

Желто-оранжевые кристаллы. $T_{пл.} = 48,5-49^{\circ}\text{C}$. $T_{кип.} = 189-140^{\circ}\text{C}$.

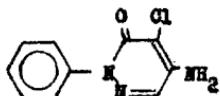
Растворимость в воде менее 1 мг/л. Хорошо растворяется во многих органических растворителях. Давление пара - $1,99 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. / 29°C /.

Применяется как гербицид для довоходового внесения на посевах табака, гороха и др.

Малотоксичен. $LD_{50} = 10$ г/кг.

МДУ в пухе, моркови, капусте - 0,5 мг/кг. ПДК в воде - 1,0 мг/л

1-Фенил-4-амино-5-хлор-пиридаин-6 /лирамин, феназон/

 $C_{10}H_8N_2OCl$

Мол. м 221,65

Белый кристаллический порошок. $T_{пл.} = 205-206^{\circ}\text{C}$. Растворимость в воде - 0,004 г/л. Хорошо растворим в ацетоне, метаноле.

Выпускается в виде 80% смачиваемого порошка.

Малотоксичен. LD₅₀ = 3500 мг/кг.

ОДК в почве - 0,7 мг/кг. ПДК в воде - 2,0 мг/л.

2. Основные положения.

2.1. Принцип метода.

Методика основана на газохроматическом определении гербицидов или их модифицированных производных с помощью детекторов постоянной скорости рекомбинации и термоионного после выделения их образцов ацетоном и очистки экстракта перераспределением в системах - двух несмывающихся жидкостей. При очистке производится одновременное разделение препаратов на группы, в которых отсутствуют соединения, имеющие близкие хроматографические характеристики. Для гербицидов, способных перегоняться с водяным паром, предусмотрена метод очистки этим способом от сопутствующих примесей. Уровень допустимых остаточных количеств достигается способами химического модифицирования: метилирования свободных карбоновых кислот и формирования ароматических аминов, выделяющихся в результате щелочного гидролиза фениламидов.

Чувствительность методики и статистические данные:

Препары	Предел обнаружения, мг/кг			% определения стандартных количеств при n = 5
	почва	вода	растения	
2,4-Д	0,01	0,01	0,04	79,0 ± 3,4
Дикамба	0,01	0,01	0,04	85,8 ± 2,6
Бетанал	0,005	0,005	0,02	65,2 ± 4,7
Инурон	0,005	0,005	0,02	69,4 ± 6,2
Эптом	0,05	0,05	0,2	97,4 ± 5,9
Тиллам	0,05	0,05	0,2	88,0 ± 8,5
Ронит	0,05	0,05	0,2	91,4 ± 6,4
Атразин	0,05	0,05	0,2	94,0 ± 8,8
Прометрин	0,05	0,05	0,2	92,1 ± 2,1
Симазин	0,05	0,05	0,2	71,9 ± 4,0
Трефлан	0,01	0,01	0,04	82,6 ± 6,7
Пиримик	0,005	0,005	0,02	80,8 ± 7,9

2.2. Реактивы и материалы.

Стандартные растворы гербицидов в ацетоне /10-100 мкг/мл/
 Гексан, ч, ТУ-6-09-8375-78
 Ацетон, чла, ГОСТ 2608-79
 Этилацетат, чла, ГОСТ 22800-76
 Натрий гидроокись, хч, ГОСТ 4828-77
 Раствор натрия гидроокиси, 1н и 10н водный
 Кислота соляная, хч, ТУ-62-09-2487-72
 Раствор соляной кислоты, 1н водный
 Натрий сернокислый безводный, хч, ГОСТ 6058-77

Реактивы для метилирования:

Гидразид-гидрат, чда,
 Метанол, хч, ГОСТ 6995-77
 Калий гидроокись, ч, ГОСТ 9285-78
 Хлороформ, хч, ТУ-6-09-4269-76
 Эфир диэтиловый, хч, ГОСТ 6262-79

Реактивы для щелочного гидролиза:

Этиленгликоль, ч, ГОСТ 10164-75
 Этиловый спирт реагифилат, ТУ 6-09-1710-72
 Калий гидроокись, ч, ГОСТ 9285-78

Реактивы для бромирования:

Кислота серная, хч, ГОСТ 4204-77
 Калия бромид, хч, ГОСТ 4160-74
 Калия бромат, хч, ГОСТ 4457-74
 2,4,6-триметиланилин /мезидин/, ч, фирма "Fluka AG",
 Швейцария
 Натрий сернокислый безводный, ч, ТУ-6-09-4059-75
 Толуол, чда, ГОСТ 5789-78
 Раствор серной кислоты, 1н водный
 Раствор бромида калия, 20% в 1н растворе серной кислоты
 Раствор бромата калия, 1% водный, хранить в темной посуде
 на холодае
 Раствор мезидина, 0,2% в 1н растворе серной кислоты,
 хранить в темной посуде на холодае

Газы и неподвижные фазы для хроматографии:

Азот особой чистоты или аргон высшего сорта

Водород

Воздух сжатый

5% оликововой фазы SE-30, нанесенной на Хроматон N-AW DMDS /0,16-0,20 мм/.

5% оликововой фазы ХЕ-60, нанесенной на Хроматон N-AW DMDS /0,16-0,20 мм/

2.3. Приборы, аппаратура и посуда.

Газовый хроматограф Цвет 106 или аналогичный, оснащенный детекторами термоионным и постоянной скорости рекомбинации /электро-иницирующим/ и настроеный на работу двух детекторов одновременно. В линию термоионного детектора подключается отекляная колонка /1 м · 3 мм/, содержащая 5% SE-30, а в линию детектора постоянной скорости рекомбинации – отеклянная колонка 2 м · 3 мм/ с 5% ХЕ-80. Розционный вакуумный испаритель ИР-1И или аналогичный. Прибор для получения диазометана /рис. 2/

Масляная баня с регулятором температуры от 150 до 200⁰С

В методике используется стандартная химическая посуда, выпускаемая отечественной промышленностью.

2.4. Подготовка к определению.

Стандартные растворы гербицидов приготавливаются обычным способом и могут храниться на холоде в темных склянках в течение 1 месяца. Годность стандартных растворов к применению проверяется хроматографическим путем сравнения с хроматограммами полученных ранее свежеприготовленных растворов. Для каждого стандартного раствора определяется калибровочный коэффициент, который используется в для количественных расчетов /см. раздел 2.7/.

Органические растворители необходимо перегнать, сульфат натрия безводный прокалить.

Хроматографические колонки и детекторы кондиционируются перед началом работы не менее 1 часа.

Получение диазометана: в реакционную колбу прибора /рис.2/ помещают 6 г калия гидроксия, 8 мл метанола и 8 мл гидразин-гидрата. В приемную колбу наливают 50 мл диэтилового эфира. Из напельницы подается хлореформ в окорость I капля за 1-2 сек. Окончание реакции получения диазометана определяется по выделению белых паров в реакционной колбе или по появлению бурой окраски реакционной смеси. Эфирный раствор диазометана интенсивно желтого цвета предпочтительно применять свежеполученным, но можно хранить 3-5 дней в темной склянке на ходу.

Приготовление щелочного этиленгликоля: 1 г калия гидроксия растворяется в 1 мл смеси этанол-вода /1:1/ и объем доводится до 25 мл этиленгликolem.

Проверка раствора мезидина на чистоту: Мезидин очищается от примесей, мешающих определению, хроматографированием на колонке /10 см . 0,5 мм/, содержащей 5 см основной окиси алюминия. Мезидин в количестве 10 мл пропускают через колонку и отбирают первые 5 мл элюата.

К 10 мл 0,2% раствора мезидина в 1 л водном растворе серной кислоты прибавляется 1 мл 20% раствора бромида калия и 1 мл 1% раствора бромата калия. Смесь помещается на 15 мин. в темное место. Избыток брома после бромирования удаляется небольшими порциями сульфита натрия, реакционная смесь подмешивается 15 мл 10 л раствора щадкого натра и экстрагируется 5 мл толуола. При хроматографировании 5 мл толуольного слоя не должно быть пиков, имеющих близкие параметры удерживания с бромопроизводными аминина, три-метиламина и 8,4-дихлорамилина.

Условия хроматографического разделения гербицидов:

Расход газа-носителя через колонку в линии ДПР - 60 мл/мин., а в линии ТИД - 80 мл/мин. На поддувку ДПР расход газа составляет - 160 мл/мин. Расход водорода для ТИД - 15 мл/мин, воздуха - 800 мл/мин.

Для хроматографического разделения гербицидов необходимы два температурных режима:

а/ температура испарителя - 250⁰С, термостата колонок - 190⁰С, термостата детекторов - 290⁰С.

В этих условиях времена удерживания гербицидов /или их производных/ составляют при анализе с помощью ТИД: атразин - 8,1 мин., симаин - 3,1 мин., прометрин - 5,4 мин.; при анализе с помощью ДПР: метиловый эфир 2,4-Д - 4,1 мин., метиловый эфир дикамбы - 2,1 мин., 2,4,6-трибром-3-метиланилин /бетанал/ - 4,0 мин., 2,6-дигром-3,4-дихлор-анилин /линурон/ - 4,0 мин., 2,4,6-трибром-анилин /пирамин/ - 3,0 мин., трафлан - 8,7 мин.

б) температура испарения - 190⁰С, термостата колонок - 140⁰С.

Этот режим используется при анализе тиокарбаматов с помощью ТИД. Времена удерживания гербицидов: эптом - 3,2 мин., тиллем - 5,2 мин., ронит - 11,4 мин.

2.5. Отбор проб.

Отбор проб для анализа производят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельско-хозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", № 2051-79 от 21.08.79

Для анализа отбирают навески средних проб в количествах: 100 мл воды, 100 г почвы известной влажности и 25 г свежесобранной зеленой массы.

2.6. Проведение определения.

На рис. I приведена блок-схема хода аналитического определения микроколичеств гербицидов при их совместном присутствии в пробе.

2.6.1. Подготовка проб воды к определению.

К 100 мл воды, отобранный для анализа, прибавляют 5 мл 10 % раствора щадящего натра.

2.6.2. Выделение гербицидов из почвы и растений.

Пробы почвы или растений заливаются таким количеством ацетоном, чтобы они были полностью покрыты растворителем, и помешают на водяную баню с температурой 70-75⁰С. Колбы присоединяют к обратным ходильникам и выдерживают в этих условиях в течение 1 часа. После этого содержимое колб охлаждается. Собирают отфильтрованный ацетоновый экстракт и упаривают его с помощью ротационного испарителя до объема 50 мл. К полученному остатку прибавляют 50 мл 1 % раствора щадящего натра.

2.6.3. Очистка экстрактов и разделение гербицидов.

Дальнейшее определение для проб воды, почвы и растительных проб проводится одинаково.

2.6.3.1. Отделение тиокарбаматов, трефлана, атравина, прометрина и линуруона от прочих гербицидов.

Щелочно-ацетоновый раствор экстрагируется в делительной воронке трижды по 30 мл и-гексана. Все порции гексана объединяют.

2.6.3.2. Отделение тиокарбаматов, трефлана и линуруона от атравина и прометрина.

Гексановый экстракт по пункту 2.6.3.1. экстрагируют тремя порциями по 25 мл I и раствора соляной кислоты. Солянокислые растворы объединяют.

2.6.3.3. Отделение бетанала, пирамина и симавина от 2,4-Д и дикамбы.

К щелочно-ацетоновому экстракту после п. 2.6.3.1 прибавляют 100 мл I и раствора едкого натра и препараты экстрагируют трижды по 50 мл этилацетата. Фракции этилацетата объединяют.

2.6.3.4. Выделение 2,4-Д и дикамбы в виде свободных кислот.

Щелочно-ацетоновый раствор после 2.6.3.3 подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH = 1 и экстрагируют в делительной воронке тремя порциями по 50 мл этилацетата. Этилацетатные экстракты объединяют.

2.6.3.5. Выделение атравина и прометрина.

Солянокислый экстракт после п.2.6.3.2 подкисляют 10 я раствором едкого натра /около 10 мл/ и экстрагируют в делительной воронке трижды по 25 мл гексана. Гексановые экстракты объединяют.

2.6.3.6. Выделение тиокарбаматов, трефлана и линуруона.

Отделение тиокарбаматов, трефлана и линуруона производится от коэкстрактивных веществ перегонкой с водяным паром.

Гексановый экстракт после п.2.6.3.2 упаривается на ротационном испарителе до объема 10 мл и переносится количественно на слой воды в дистилляционной колбе. Проба кипятится на электроплитке в течение 1 часа. Собранный водный дистиллят экстрагируется трижды по 25 мл гексана.

2.6.4. Концентрирование.

Органические экстракты, полученные по п.п. 2.6.3.3 – 2.6.3.6, осушаются безводным сульфатом натрия и упариваются с помощью ротационного испарителя.

2.6.5. Детектирование гербицидов без модификации молекул.

2.6.5.1. Определение тиокарбаматов и трефлана.

К упаренному экстракту после п.2.6.3.6 прибавляют 1 мл атакона и хроматографируют аликвоту полученного раствора с помощью ДПР и ТИД в условиях, приведенных выше.

2.6.5.2. Определение симазина, атразина и прометрина.

К упаренным по п.п. 2.6.8.3 – 2.6.8.5 экстрактам прибавляют по 1 мл ацетона и хроматографируют аликвоту полученного раствора с помощью ТИД в условиях, приведенных выше.

Однако, учитывая, что около 5% атразина после перераспределения в системе гексан-ацетон-1 к раствор едкого натра остается в водно-ацетоновой фазе, в случае больших концентраций атразина он может быть в дальнейшем идентифицирован ошибочно, как симазин. Это вызвано тем, что на колонке с 5% SE-30 симазин и атразин практически не разделяются. Для решения задачи идентификации следует воспользоваться альтернативной колонкой, содержащей 5% ХЕ-60. В тех же температурных режимах, что и для колонки с SE-30, симазин и атразин имеют разные параметры удерживания.

2.6.6. Модификация молекул гербицидов.

2.6.6.1. Получение метиловых эфиров 2,4-Д и дикамбы.

Упаривают этилацетатный экстракт /2.6.3.4/ и к сухому остатку прибавляют 8-5 мл эфирного раствора диазометана. Через 10-15 мин. диазометан удаляют током воздуха и вводят аликвоту в хроматограф.

2.6.6.2. Определение батанала, пирамина и линурона.

2.6.6.2.1. Гидролитическое расщепление.

К упаренным пробам после п. 2.6.8.8 и 2.6.3.6 добавляют 1 мл диметиленгликоля, содержащего 4% KOH, и выдерживают на масляной бане при 180°C в течение 15 мин.

2.6.6.2.2. Бромирование.

К охлаждённой смеси прибавляют 10 мл 1% раствора серной кислоты, 0,5 мл 0,2% раствора мезидина, 0,5 мл 20% раствора бромида калия и 0,5 мл 1% раствора бромата калия. Содержимое тщательно перемешивают и помещают на 15 мин. в темное место. По окончании бромирования избыток брома удаляют небольшим количеством сульфита натрия безводного.

2.6.6.2.3. Выделение бромпроизводных.

Раствор подщекачивают 10 л раствором щадкого натра /около 1,5 л/ и экстрагируют 5 мл толуола. Аликовтную часть хроматографируют.

2.7. Обработка результатов анализа.

Для определения препаратов методом абсолютной калибровки прежде всего определяют калибровочный коэффициент для каждого соединения по формуле:

$$K = \frac{1}{n} \left(\frac{H_1}{c_1 V_1} + \frac{H_2}{c_2 V_2} + \dots + \frac{H_n}{c_n V_n} \right),$$

где:
 n - число вводимых проб стандартных растворов;
 H - высота пиков вещества, мм;
 c - концентрация стандартных растворов, мкг/мл;
 V - объем, вводимой в хроматограф, мл.

Расчет содержания препарата в объекте производится по формуле:

$$X = \frac{H \cdot V_1}{K \cdot V_2 \cdot A},$$

где:
 X - количество препарата в объекте, мг/кг
 H - высота пика препарата, мм
 V₁ - объем анализируемой пробы, мл
 K - калибровочный коэффициент, мм/мг
 V₂ - хроматографируемый объем, мл
 A - навеска пробы, г.

2.8. Техника безопасности.

Необходимо соблюдать правила безопасной работы при использовании легковоспламеняющихся жидкостей /органические растворители/, кислот и щелочей, токсических веществ /гербициды, гидравин-гидрат, мезидин/, а также метанола .

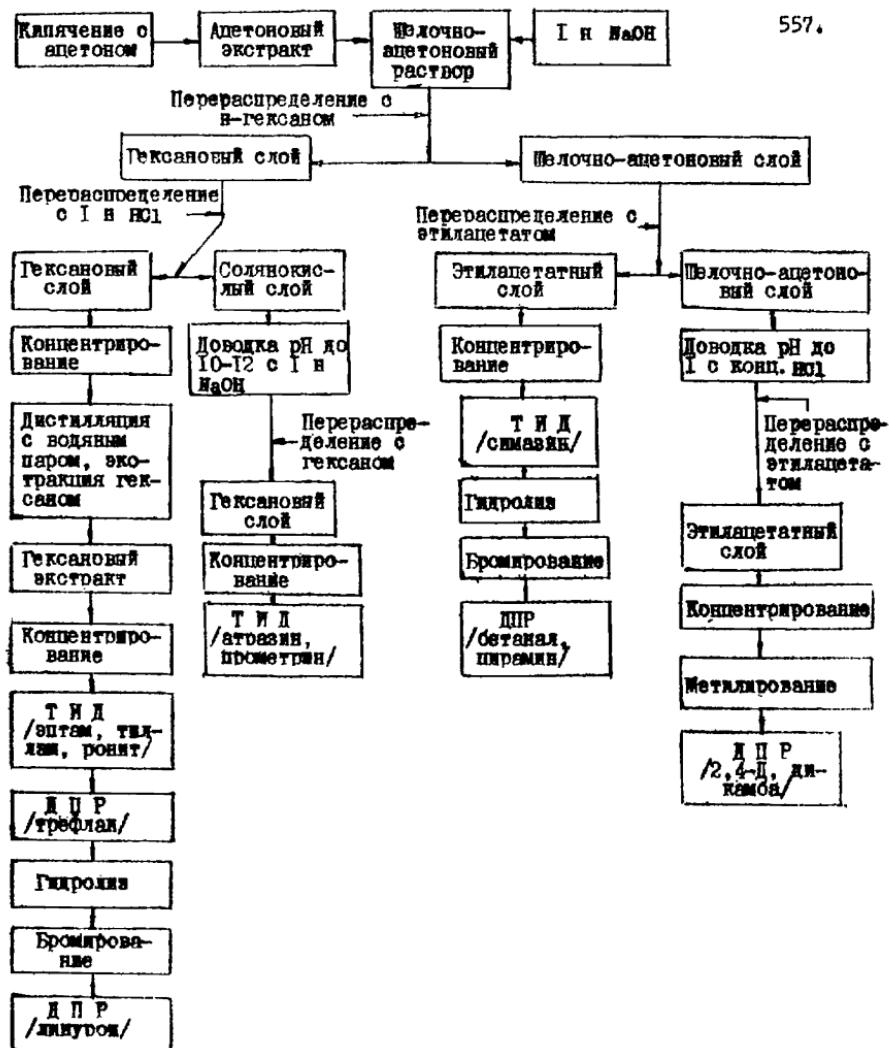


Рис. I. Блок-схема хода аналитического определения микроколичеств гербицидов при их совместном присутствии с одной пробой.

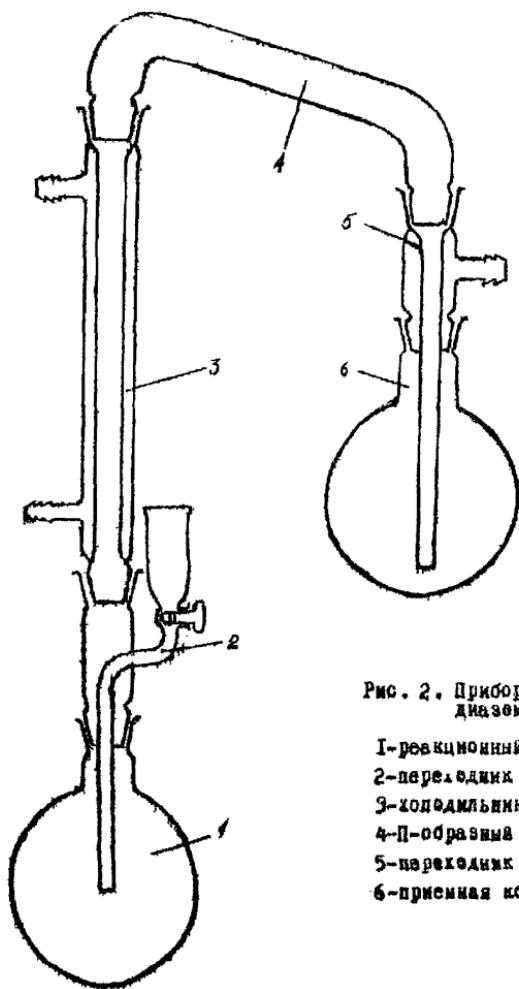


Рис. 2. Прибор для получения
дизометана

- 1-реакционный сосуд;
- 2-переходник с калельницей;
- 3-холодильник;
- 4-П-образный переходник;
- 5-переходник с отводом;
- 6-приспособление.

2.ІІІ Розробачки

Настанція методика розроблена Кофманом Е.Ш. (Інститут фізіології растень АН УССР, г. Київ), Клісенко М.А. (Воєсоколівський НІІГ гігієни та токсикології пестицидів, полімерів і пластических мас, г. Київ), Кофановим В.І. (Інститут коллоїдної хімії і хімії води АН УССР, г. Київ)

2.ІІІ Апробатори

Методичні узначення апробовані в ЦНАО, г.Москва і
ВІІІ ефіромасличних культур, г.Сімферополь