

ICS 65.100

G 25

备案号:10929—2002

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3304—2002

代替 HG 3304—1990

稻瘟灵原药

Isoprothiolane Technical

2002-09-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准的第3章、第5章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准代替强制性化工行业标准 HG 3304—1990《稻瘟灵原药》。

本标准与 HG 3304—1990 的主要差异为:

——增加了前言。

——取消了技术指标的分等分级,稻瘟灵质量分数指标由合格品大于等于 70.0% 改为大于等于 90.0%;水分由小于等于 0.5% 改为小于等于 0.2%;丙酮不溶物由小于等于 0.2% 改为小于等于 0.1%。

——增加了验收期。

——补充了稻瘟灵质量分数毛细管气相色谱法的分析条件,列于资料性附录中。

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(CSBTS/TC133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:四川省化工研究设计院、湖南天宇农药化工集团股份有限公司、浙江菱化集团有限公司。

本标准起草人:赵欣昕、邢红、马玲、伍荃红、凌金河。

本标准于 1990 年 4 月首次发布。

本标准为第一次修订。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

稻瘟灵原药

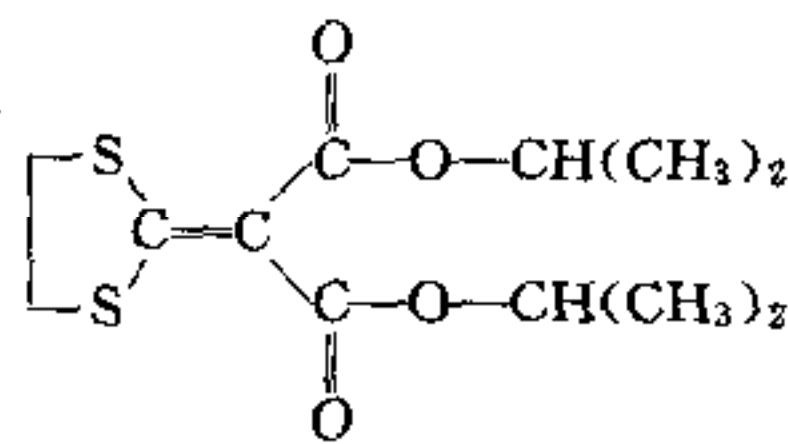
该产品有效成分稻瘟灵的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Isoprothiolane

CIPAC 数字代号：456

化学名称：1,3-二硫戊环-2-亚基丙二酸二异丙酯

结构式：



实验式： $C_{12}H_{18}O_4S_2$

相对分子质量：290.4(按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀菌

熔点： $50^{\circ}\text{C} \sim 54.5^{\circ}\text{C}$

沸点： $167^{\circ}\text{C} \sim 169^{\circ}\text{C}/66.5\text{Pa}$

溶解度(g/L, 20°C)：水中 0.048, 易溶于苯、醇、丙酮等有机溶剂

稳定性：在正常的贮存条件下及中性和微酸性介质中稳定；在碱性水介质中缓慢分解

1 范围

本标准规定了稻瘟灵原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由稻瘟灵及其生产中产生的杂质组成的稻瘟灵原药。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 1600 农药水分测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 要求

3.1 外观：黄色固体，无可见外来杂质。

3.2 稻瘟灵原药控制项目指标应符合表 1 要求。

表 1 稻瘟灵原药控制项目指标

项 目	指 标
稻瘟灵质量分数, %	\geq 90.0
水分, %	\leq 0.2
酸度(以 H_2SO_4 计), %	\leq 0.2
丙酮不溶物质量分数 ^a , %	\leq 0.1

^a 正常生产情况下,丙酮不溶物质量分数每三个月至少检验一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“商品原药采样”的方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件,最终抽样量应不少于 100 g。

4.2 鉴别试验

气相色谱法:本鉴别试验可与稻瘟灵质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中稻瘟灵色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

红外光谱法:试样与标样在 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱图,应没有明显差异(见图 1)。

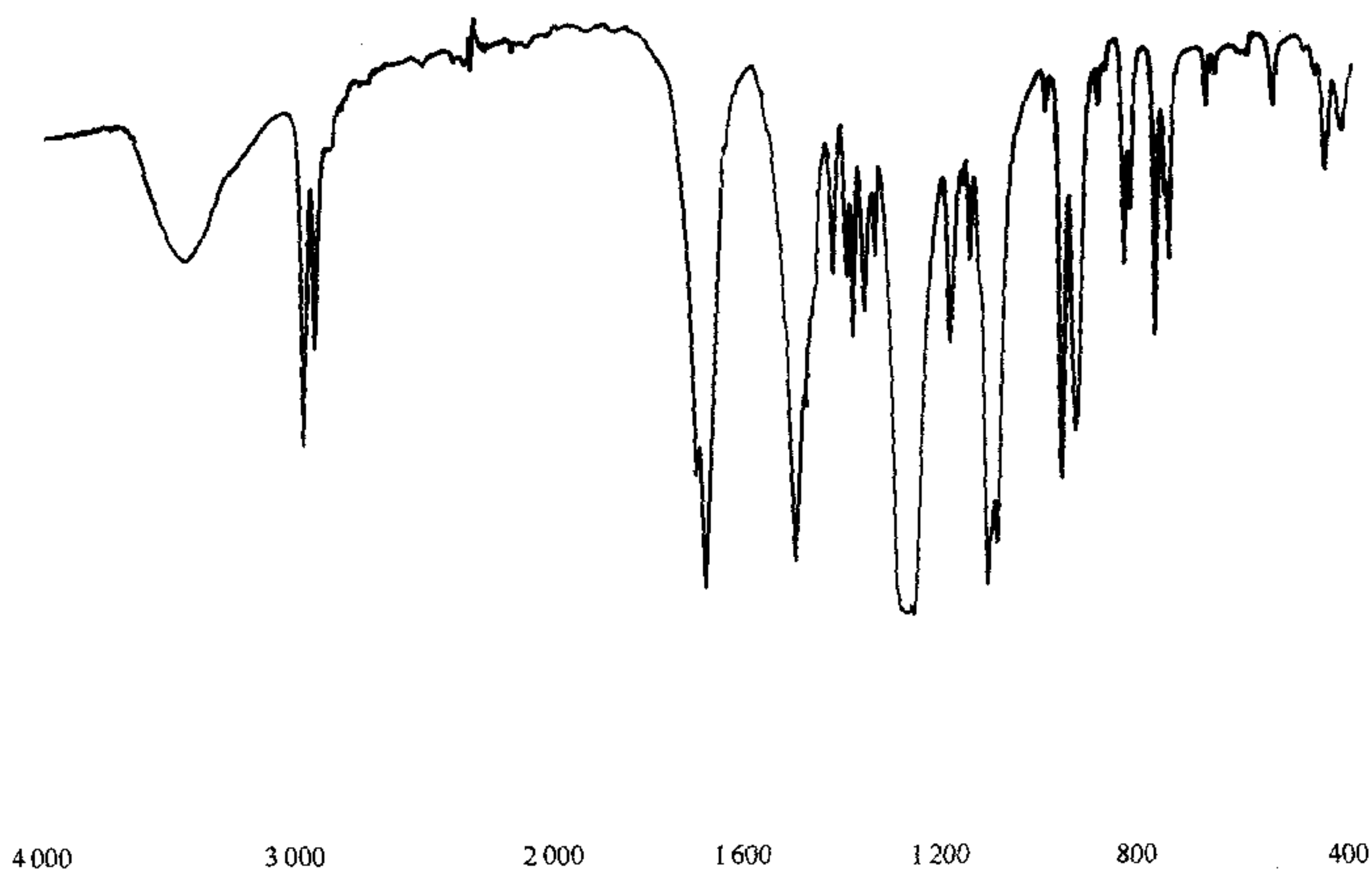


图 1 稻瘟灵标准品的红外光谱图

4.3 稻瘟灵质量分数的测定

4.3.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以正二十二烷为内标物,用氢火焰离子化检测器,在 5% SE-30 柱上进行气相色谱分离和测定。

也可使用分离度能满足要求的毛细管气相色谱法测定,色谱操作条件参见附录 A。

4.3.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

稻瘟灵标准样品:已知质量分数大于等于 99.0%。

正二十二烷:不得含有干扰该色谱分析的杂质。

固定液:SE-30。

载体:Chromosorb W AW DMCS,180 μm ~250 μm (或性能相当的其他载体)。

内标溶液:称取约 2.4 g 正二十二烷于 1 000 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器

气相色谱仪:氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:1 m \times 3 mm(id)玻璃柱(或不锈钢柱)。

柱填充物:5% SE-30/Chromosorb W AW DMCS(180 μm ~250 μm),固定液:(固定液+载体)=5:100。

微量进样器:10 μL 。

4.3.4 色谱柱的制备

4.3.4.1 固定液的涂渍

准确称取 SE-30 固定液 0.38 g 于 250 mL 烧杯中,加入适量(略大于载体体积)三氯甲烷使其完全溶解,倒入 7 g 载体,用手轻轻摇振烧杯,使载体完全浸入溶液中,将烧杯置于红外灯下加热,边加热边摇振烧杯,至溶剂挥发近干,再置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,取出置于干燥器中备用。

4.3.4.2 色谱柱的填充

将一小漏斗接到经洗涤干燥的色谱柱的出口,分次把制备好的填充物填入柱内,同时不断轻敲柱壁,直至填到离柱出口 1.5 cm 处为止。将漏斗移至色谱柱的入口,在出口端塞一小团经硅烷化处理的玻璃棉,通过橡皮管接到真空泵上,开启真空泵,继续缓慢加入填充物,并不断轻敲柱壁,使其填充得均匀紧密。填充完毕,在入口端也塞一小团玻璃棉,并适当压紧,以保持柱填充物不被移动。

4.3.4.3 色谱柱的老化

将色谱柱的入口端与气化室相连,出口端先不接检测器,以 20 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,并在此温度下,至少老化 24 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

温度($^{\circ}\text{C}$):柱室 195

 气化室 265

 检测器室 265

气体流速(mL/min):载气(N_2)35

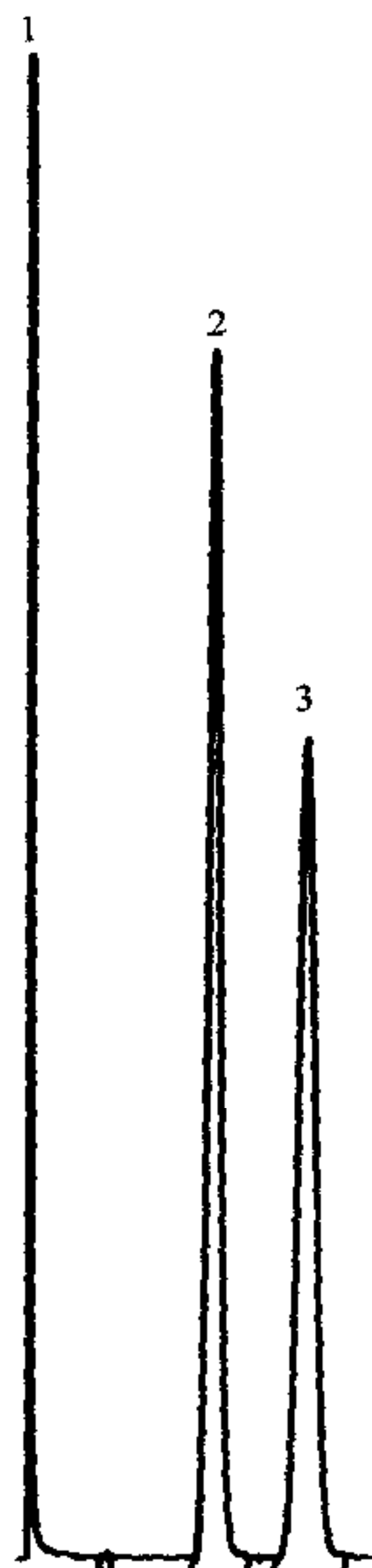
 氢气 40

 空气 300

进样量(μL):1.0

保留时间(min):稻瘟灵 4.6;内标物(正二十二烷)6.8

上述操作条件,系典型操作参数,可根据不同仪器特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。稻瘟灵原药气相色谱图见图 2。



1—溶剂；2—稻瘟灵；3—内标物（正二十二烷）

图2 稻瘟灵原药气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的配制

称取稻瘟灵标样约 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于具塞的玻璃瓶中,用移液管准确加入 20 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.2 试样溶液的配制

称取含稻瘟灵约 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于具塞的玻璃瓶中,用与 4.3.6.1 同一支移液管准确加入 20 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.3 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.3.7 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中稻瘟灵与内标物峰面积之比,分别进行平均。稻瘟灵的质量分数 w_1 (%),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

r_1 ——标样溶液中,稻瘟灵与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液,稻瘟灵与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——稻瘟灵标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

P ——标样中稻瘟灵的质量分数,以%表示。

也可按 GB/T 4946《气相色谱法术语》中的规定,先求算校正因子 f ,再计算试样中有效体质量分数。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.4 水分的测定

按 GB/T 1600 中卡尔·费休法测定。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

95%乙醇。

溴甲酚绿-甲基红指示液:3份 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液与 1份 2 g/L 甲基红乙醇溶液混合,摇匀。

4.5.2 测定步骤

称取试样 1.5 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 95%乙醇 60 mL 和 10 滴混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至草绿色为终点。同时做空白测定。

以硫酸(H_2SO_4)的质量分数表示的试样的酸度 w_2 (%),按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定试样溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

0.049——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫酸的质量。

4.5.3 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,应不大于 $\pm 25\%$ 。取其算术平均值作为测定结果。

4.6 丙酮不溶物质量分数的测定

4.6.1 试剂

丙酮。

4.6.2 仪器

锥形瓶:250 mL。

玻璃砂芯坩埚:G3。

吸滤瓶:500 mL。

烘箱: $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

4.6.3 测定步骤

称取试样 10 g(精确至 0.01 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 丙酮,振摇至所有可溶物溶解。用已恒重的坩埚过滤溶液,再用 60 mL 丙酮分三次洗涤坩埚,并抽滤。将坩埚置于烘箱中干燥 30 min,取出冷至室温,称量。

试样中丙酮不溶物的质量分数 w_3 (%),按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——恒重后坩埚与不溶物的质量，单位为克(g)；

m_0 ——坩埚的质量，单位为克(g)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

4.6.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于±25%。取其算术平均值作为测定结果。

4.7 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值处理，采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 稻瘟灵原药的标志、标签、包装，应符合 GB 3796 的规定。

5.2 稻瘟灵原药应用清洁、干燥、内衬 PVC 的钢桶或纸板桶(用塑料袋封口)包装，每桶净含量应不超过 200 kg。

5.3 根据用户要求或订货协议，可以采用其他形式的包装，但需符合 GB 3796 的规定。

5.4 稻瘟灵原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.5 贮运时，严防潮湿和日晒，不得与食物、种子、饲料混放，避免与皮肤、眼睛接触，防止由口鼻吸入。

5.6 安全：本品为中等毒性的杀菌剂，可通过皮肤渗入，使用本品应带防护手套、口罩、穿干净防护服。使用后，应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒现象，应及时去医院对症治疗。

5.7 验收期：稻瘟灵原药的验收期为一个月。从交货之日起，在一个月內完成产品质量验收，各项指标均应符合标准要求。

附录 A

(资料性附录)

稻瘟灵毛细管气相色谱法分析条件

A.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以正二十二烷为内标物,用氢火焰离子化检测器,在 HP-1701 柱上进行气相色谱分离和测定。

A.2 气相色谱操作条件

气相色谱仪:带有氢火焰离子化检测器

色谱柱:30 m×0.32 mm(id)玻璃柱,内涂 HP-1701,液膜厚度为 0.25 μm;或分离度可满足要求的其他毛细柱

柱温:220℃;汽化温度:260℃;检测器温度:260℃

载气流速(氮气):2 mL/min;氢气流速:30 mL/min

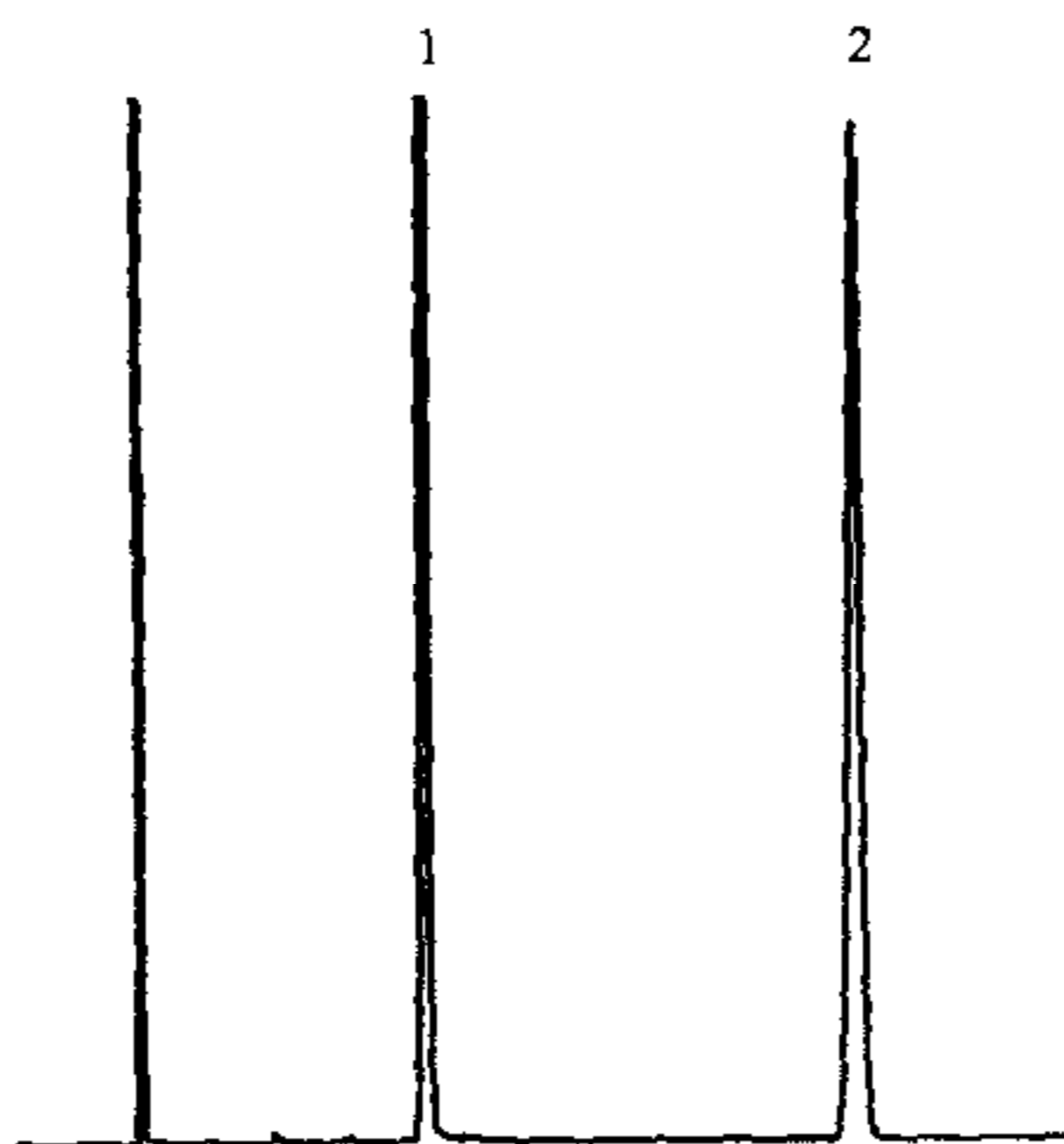
空气流速:300 mL/min

分流比:40:1

进样体积:1.0 μL

保留时间:稻瘟灵约 7.8 min,正二十二烷约 3.8 min

上述操作条件系典型操作参数,可根据不同仪器及色谱柱特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。稻瘟灵原药毛细管气相色谱图见图 A.1。



1—内标物(正二十二烷);2—稻瘟灵

图 A.1 稻瘟灵原药毛细管气相色谱图