

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)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:先正达南通作物保护有限公司、湖北沙隆达天门农化有限责任公司。

本标准主要起草人:许来威、张雪冰、钮利民、刘政柏、陈新生、耿贺利。

百 草 枯 母 药

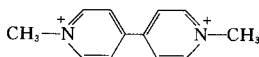
该产品有效成分百草枯的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：paraquat

CIPAC 数字代码：56

化学名称：1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子

结构式：



实验式： $C_{12}H_{14}N_2^+$

相对分子质量：186.3(按 1997 国际相对原子质量计)

生物活性：除草

熔点：约 300℃ 分解(百草枯二氯化物)

蒸气压(百草枯二氯化物, 20℃)：<0.1 mPa

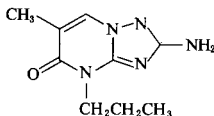
溶解度(百草枯二氯化物, 20℃, g/L)：水 700, 微溶于低级醇类, 不溶于烃类

稳定性(百草枯二氯化物)：在中性和酸性介质中稳定, 在碱性介质中迅速水解；其水溶液在紫外光照射下降解

该产品中催吐剂三氮唑嘧啶酮的名称、结构式和基本物化参数如下：

化学名称：2-氨基-6-甲基-4-正丙基-(1,2,4)三氮唑嘧啶酮(5)

结构式：



实验式： $C_9H_{13}N_5O$

相对分子质量：207.2(按 1997 国际相对原子质量计)

生物活性：催吐剂

熔点(℃)：164~165

稳定性：在碱性介质中水解

1 范围

本标准规定了百草枯母药的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由百草枯和生产中产生的杂质以及催吐剂组成的百草枯母药。

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 1601 农药 pH 值测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 要求

3.1 外观

均相液体。

3.2 技术指标

百草枯母药应符合表 1 要求。

表 1 百草枯母药控制项目指标

项 目	指 标
百草枯阳离子的质量分数/%	≥ 30.5
百草枯阳离子与三氟唑啶酮质量比 ^a	(400±50):1
4,4'-联吡啶质量分数 ^a /%	≤ 百草枯质量分数的 0.3%
水不溶物/%	≤ 0.5
pH 值范围	2.0~6.0
<p>^a 允许使用其他催吐剂(须符合 FAO Specification 56/TK/S/F(1994)中的有关要求),其他催吐剂检测方法及其相应指标要求以及 FAO Specification 56/TK/S/F(1994)可在全国农药标准化技术委员会获得。</p> <p>^b 正常生产时,4,4'-联吡啶质量分数每 3 个月至少进行一次测定。</p>	

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“商品原药采样”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 200 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与百草枯含量的测定同时进行。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百草枯色谱峰的保留时间,其相对差值分别应在 1.5% 以内。

比色法——本鉴别试验可与百草枯含量的测定同时进行。在相同的操作条件下,试样溶液最大吸收波长与标样溶液最大吸收波长应一致,均为 600 nm。

4.3 百草枯含量的测定

4.3.1 液相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用蒸馏水溶解,以庚磺酸钠-乙腈-缓冲溶液为流动相,在以 Capcell Pak C18 MG、5 μm 为填料的色谱柱和紫外可变波长检测器,对试样中的百草枯进行液相色谱分离和测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

庚磺酸钠:色谱纯;

乙腈:色谱纯;

磷酸;

三乙胺;

水:新蒸二次蒸馏水;

百草枯二氯化物标样(使用前须在 120℃干燥 4 h 以上):已知质量分数 $\geq 98.0\%$ 。

流动相:称取 3.64 g 的庚碳酸钠,溶于 900 mL 二次蒸馏水中,加入 16 mL 磷酸;再用三乙胺调至 pH=2;再加入 100 mL 乙腈,混合均匀后,用 0.45 μm 滤膜过滤;超声 10 min。

4.3.1.3 仪器

液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器和定量进样阀;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:4.6 mm(id) \times 250 mm 不锈钢柱,内装 Capcell Pak C18 MG、5 μm 填充物(或具有相同柱效的其他反相色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm ;

微量进样器:50 μL 。

4.3.1.4 液相色谱操作条件

流动相流量:1.5 mL/min;

柱温:室温(温差变化应不大于 2℃);

检测波长:290 nm;

进样体积:10 μL ;

保留时间:百草枯约 5.2 min。

上述液相色谱操作条件,系典型操作参数。可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的百草枯母药的液相色谱图见图 1。



1——百草枯。

图 1 百草枯母药液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的制备

称取百草枯二氯化物标样 0.15 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加水溶解并定容,摇匀;用移液管吸取 5 mL,置于另一 50 mL 容量瓶中,加水定容,摇匀。

4.3.1.5.2 试样溶液的制备

称取含百草枯 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加水溶解并定容,摇匀;用移液管吸取 5 mL,置于另一 50 mL 容量瓶中,加水定容,摇匀。再用 0.45 μm 滤膜过滤。

4.3.1.5.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针百草枯峰面积相对变化小于 1.0%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

4.3.1.6 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百草枯的峰面积分别进行平均。试样中百草枯的质量分数 $w_1(\%)$ 按式(1)计算：

$$w_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times p}{A_1 \times m_2} \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A_1 ——标样溶液中百草枯峰面积的平均值；

A_2 ——试样溶液中百草枯峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量，单位为克(g)；

m_2 ——试样的质量，单位为克(g)；

p ——百草枯二氯化物标样的纯度，%；

M_1 ——百草枯的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)($M_1=186.3$)；

M_2 ——百草枯二氯化物的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)($M_2=257.2$)。

4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于1.0%，取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 比色法

4.3.2.1 方法提要

百草枯在连二亚硫酸钠碱性溶液中被还原成蓝色的游离基，此游离基可用一永久的蓝色玻璃片作参比，在600 nm处测得其吸光度，用百草枯二氯化物标样绘制百草枯标准曲线，由此求出试样中百草枯的质量分数。

4.3.2.2 试剂和溶液

连二亚硫酸钠；

0.1 mol/L 氢氧化钠溶液；

质量分数为1%连二亚硫酸钠碱性溶液：用0.1 mol/L 氢氧化钠溶液配制质量分数为1%的连二亚硫酸钠碱性溶液，现用现配，保存时间不超过3 h；

百草枯二氯化物标样(使用前须在120℃干燥4 h以上)：已知质量分数≥98.0%；

标样溶液：称取百草枯二氯化物标样0.17 g(精确至0.000 2 g)，于500 mL容量瓶中，用水溶解、定容、摇匀。避光保存，保存期为6个月。

4.3.2.3 仪器

分光光度计：配有1 cm比色池，用一块蓝色玻璃滤光片(或一片能在600 nm处产生约1.5吸收光度的永久材料如天然玻璃滤光片或金属网)置入吸收池的池架上，此池架和参比池的透光面相接触。

4.3.2.4 测定步骤

4.3.2.4.1 校正曲线的绘制

准确移取9.00 mL、10.00 mL、11.00 mL、12.00 mL、13.00 mL 标样溶液，分别放入5个100 mL容量瓶中，用水稀释至80 mL。取其中一个容量瓶，加入10 mL质量分数为1%连二亚硫酸钠碱性溶液，并用水稀释至刻度。塞紧玻璃塞，以气泡从一端升至另一端的速度将容量瓶上下颠倒三次(不要剧烈摇动，以免由于氧化作用而使颜色消褪)，立即将此溶液转入1 cm比色池中，以永久参比滤光片作参比，在600 nm处测定该溶液的吸光度。同样处理其他容量瓶中的溶液，但必须在完成一个溶液的吸光度测定后，才可加入质量分数为1%连二亚硫酸钠碱性溶液进行下一个溶液的测定。

以吸光度为纵坐标，百草枯的质量浓度(单位为g/mL)为横坐标，绘制校正曲线。

4.3.2.4.2 试样的测定

称取含百草枯0.12 g的试样(精确至0.000 2 g)，于500 mL容量瓶中，用水溶解、定容、摇匀。准

准确吸取 10.00 mL, 放入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至 80 mL。加入 10 mL 质量分数为 1% 连二亚硫酸钠碱性溶液, 并用水稀释至刻度。塞紧玻璃塞, 以气泡从一端升至另一端的速度将容量瓶上下颠倒三次 (不要剧烈摇动, 以免由于氧化作用而使颜色消褪), 立即将此溶液转入 1 cm 比色池中, 以永久参比滤光片作参比, 在 600 nm 处测定该溶液的吸光度。

根据试样溶液的吸光度, 从校正曲线上查得试样溶液的质量浓度。

4.3.2.5 计算

试样中百草枯的质量分数 w_2 (%) 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{\rho_1 \times 100 \times 500}{10 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_1 ——从校正曲线上查得的试样溶液中百草枯的质量浓度, 单位为克每毫升(g/mL);

m ——试样的质量, 单位为克(g)。

4.3.2.6 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 1.0%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.4 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.5 百草枯与三氮唑嘧啶酮质量比的测定

4.5.1 方法提要

试样用水溶解, 以甲醇-水为流动相, 在以 Capcell Pak C18 MG, 5 μ m 为填料的色谱柱和紫外可变波长检测器, 对试样中的三氮唑嘧啶酮进行液相色谱分离和测定, 再计算出百草枯与三氮唑嘧啶酮质量比。

4.5.2 试剂和溶液

甲醇: 色谱纯;

水: 新蒸二次蒸馏水;

三氮唑嘧啶酮标样: 已知质量分数 $\geq 98.0\%$ 。

4.5.3 仪器

液相色谱仪: 具有紫外可变波长检测器和定量进样阀;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱: 4.6 mm(id) \times 250 mm 不锈钢柱, 内装 Capcell Pak C18 MG, 5 μ m 填充物 (或具有相同柱效的其他反相色谱柱);

过滤器: 滤膜孔径约 0.45 μ m;

微量进样器: 50 μ L。

4.5.4 液相色谱操作条件

流动相: $\psi(\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}) = 55 : 45$;

流动相流量: 1.0 mL/min;

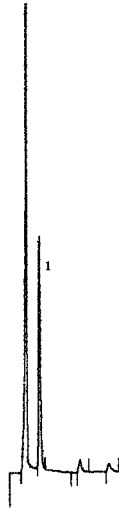
柱温: 室温 (温差变化应不大于 2°C);

检测波长: 320 nm;

进样体积: 10 μ L;

保留时间: 三氮唑嘧啶酮约 4.6 min。

上述液相色谱操作条件, 系典型操作参数。可根据不同仪器特点, 对给定的操作参数作适当调整, 以期获得最佳效果。典型的百草枯母药中三氮唑嘧啶酮的液相色谱图见图 2。



1——三氮唑嘧啶酮。

图 2 百草枯母药中三氮唑嘧啶酮的液相色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的制备

称取三氮唑嘧啶酮标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 100 mL 容量瓶中,加甲醇溶解并定容,摇匀;用移液管吸取 1 mL,置于 50 mL 容量瓶中,加水定容,摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的制备

称取 1.2 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加水溶解并定容,摇匀。用 0.45 μm 滤膜过滤。

4.5.5.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针三氮唑嘧啶酮峰面积相对变化小于 3.0%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行样分析。

4.5.6 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三氮唑嘧啶酮的峰面积分别进行平均。试样中三氮唑嘧啶酮的质量分数 w_3 (%)按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{A_2 \times m_1 \times p}{A_1 \times m_2 \times 100} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中三氮唑嘧啶酮峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中三氮唑嘧啶酮峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

p ——三氮唑嘧啶酮标样的纯度,%。

试样中百草枯与三氮唑嘧啶酮质量比 ζ 按式(4)计算:

$$\zeta = \frac{w_1}{w_3} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_1 ——试样中百草枯的质量分数;

w_3 ——试样中三氯唑嘧啶酮的质量分数。

4.6 4,4'-联吡啶质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用水溶解,以乙腈-水为流动相,在以 Capcell Pak C18 MG、5 μm 为填料的色谱柱和紫外可变波长检测器,对试样中的 4,4'-联吡啶进行液相色谱分离和测定。

4.6.2 试剂和溶液

甲醇;

乙腈:色谱纯;

水:新蒸二次蒸馏水;

4,4'-联吡啶标样:已知质量分数 $\geq 98.0\%$ 。

4.6.3 仪器

液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器和定量进样阀;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:4.6 mm(*id*) \times 250 mm 不锈钢柱,内装 Capcell Pak C18 MG、5 μm 填充物(或具有相同柱效的其他反相色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm ;

微量进样器:50 μL 。

4.6.4 液相色谱操作条件

流动相: $\psi(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O})=15:85$;

流动相流量:1.0 mL/min;

柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$);

检测波长:240 nm;

进样体积:10 μL ;

保留时间:4,4'-联吡啶约 15.9 min。

上述液相色谱操作条件,系典型操作参数。可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的 4,4'-联吡啶标样的液相色谱图见图 3。

4.6.5 测定步骤

4.6.5.1 标样溶液的制备

称取 4,4'-联吡啶标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 100 mL 容量瓶中,加甲醇溶解并定容,摇匀;用移液管吸取 1 mL,置于 50 mL 容量瓶中,加水定容,摇匀。

4.6.5.2 试样溶液的制备

称取 2 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加水溶解并定容,摇匀。用 0.45 μm 滤膜过滤。

4.6.5.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针 4,4'-联吡啶峰面积相对变化小于 3.0%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

4.6.6 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 4,4'-联吡啶的峰面积分别进行平均。试样中 4,4'-联吡啶的质量分数 $w_4(\%)$ 按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{A_2 \times m_1 \times \rho}{A_1 \times m_2 \times 100} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

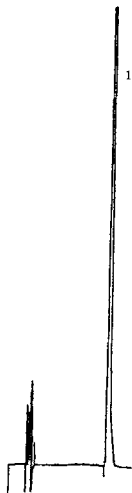
A_1 ——标样溶液中 4,4'-联吡啶峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中 4,4'-联吡啶峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

p ——4,4'-联吡啶标样的纯度,%。



1——4,4'-联吡啶。

图3 4,4'-联吡啶标样的液相色谱图

4.7 水不溶物的测定

4.7.1 试剂和仪器

玻璃砂芯坩埚:G3;

烘箱:105℃±2℃;

吸滤瓶:500 mL。

4.7.2 测定方法

称取 20 g 试样(精确至 0.01 g),放入 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,搅拌 2 min。用已在烘箱中恒重(精确至 0.000 2 g)的坩埚抽滤,再用 90 mL 水,分三次洗涤烧杯,并抽滤。将坩埚置于烘箱中干燥 1 h,取出放于干燥器中冷却,称量(精确至 0.000 2 g)。

试样中水不溶物质量分数 w_5 (%),按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m_1 ——干燥后坩埚与水不溶物的总质量,单位为克(g);

m_0 ——恒重后坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.8 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、包装和贮运

- 5.1 百草枯母药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。
 - 5.2 百草枯母药应用清洁的塑料桶或衬塑铁桶包装,注意不能使其直接接触金属。每桶净含量一般 200 L 或 200 kg。也可根据用户要求或订货协议,采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。
 - 5.3 百草枯母药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。
 - 5.4 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。
 - 5.5 安全:本品毒性中等,对眼睛有刺激性,可引起指甲暂时性损害。使用本品时要戴护镜和胶皮手套。如不慎溅入眼睛中,应将眼睑翻开,用清水冲洗 15 min,再请医生治疗。如皮肤沾上本品,应立即用清水冲洗。误服者立即引吐,及时送医院急救。限用 1 L 质量分数为 15% 漂白土或质量分数为 7% 膨润土或活性炭悬浮液,同时服用甘露醇等合适泻药。
 - 5.6 验收期:百草枯母药的验收期为 1 个月。从交货之日起,在 1 个月内完成产品的质量验收,其各项指标均应符合标准要求。
-