

前 言

随着我国百菌清生产工艺水平的提高和产品出口的不断增长,原标准已不适应形势发展的需要。本标准是以 GB/T 1.1—1993《标准编写的基本规定》和 HG/T 2467.3—1997《农药可湿性粉剂产品标准编写规范》为依据,尽量采用 FAO 标准,对 GB 9552—1988《75%百菌清可湿性粉剂》进行修订的版本。

修订后的国家标准,在内容和形式上作了如下改动:

- 1 增加了前言、有效成分的名称、结构式和基本物化参数;
- 2 增加了 60%和 50%两种剂型;
- 3 要求增加了“六氯苯含量”、“持久泡沫量”和“加速贮存试验”三项指标和相应的试验方法;
- 4 在试验方法一章,明确了极限数值处理和结果判定采用修约值比较法。增加了有效成分鉴别试验方法;
- 5 取消“检验规则”一章,将其主要内容“抽样”和“检验规则”作为两条,分别放入试验方法一章的开头和结尾;
- 6 标题的改变——“主题内容与适用范围”改为“范围”,“技术要求”改为“要求”,“标志包装、运输和贮存”改为“标志、标签、包装、贮运”;
- 7 在最后一章,补充了有关“安全”和“保证期”的内容。

本标准从生效之日起,代替 GB 9552—1988。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由沈阳化工研究院技术归口。

本标准由云南省化工研究院负责起草。

本标准由湖南南天实业股份有限公司、江苏江阴市利港精细化工厂、云南化工厂、江苏新沂利民化工厂参加起草。

本标准主要起草人:刘玉林、杨 昀、王玉范、邢 红、肖冬良、王晓军、王鸿畴、张苏民。

中华人民共和国国家标准

GB 9552—1999

百菌清可湿性粉剂

代替 GB 9552—88

Chlorothalonil wettable powders

该产品有效成分百菌清的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

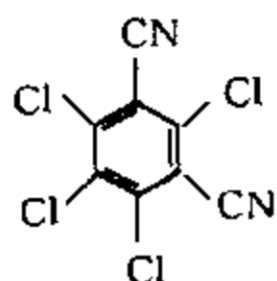
商品名称：百菌清

ISO 通用名称：chlorothalonil

CIPAC 数字代号：288

化学名称：2,4,5,6-四氯-1,3-二氰基苯

结构式：



实验式： $C_6Cl_4N_2$

相对分子质量：265.91(按 1995 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀菌

熔点：250~251℃

沸点：350℃

蒸汽压(40℃)： $<1.33 \times 10^{-3}$ Pa

溶解度(g/L, 25℃)：水中为 6×10^{-4} ，二甲苯为 80，丙酮为 20，环己酮、二甲基甲酰胺为 30，煤油 ≤ 10 。

稳定性：在常温贮存条件下稳定，对弱碱和弱酸介质及对光照稳定，强碱介质中分解。无腐蚀性。

1 范围

本标准规定了 75%、60%、50% 百菌清可湿性粉剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由符合标准的百菌清原药、适宜的助剂和填料加工制成的 75%、60%、50% 百菌清可湿性粉剂。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1601—1993 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(89) 商品农药采样方法

GB/T 3796—1983 农药包装通则

国家质量技术监督局 1999-06-11 批准

2000-02-01 实施

- GB/T 4946—1995 气相色谱法术语
 GB/T 5451—1985 农药可湿性粉剂润湿性测定方法
 GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法
 GB/T 8170—1987 数值修约规则
 GB/T 9008—1988 液相色谱法术语 柱液相色谱法和平面色谱法
 GB/T 14825—1993 农药可湿性粉剂悬浮率测定方法
 GB/T 16150—1995 农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法
 HG/T 2467.3—1996 农药可湿性粉剂产品编写规范

3 要求

3.1 外观:组成均匀的疏松粉末,不应有团块。

3.2 百菌清可湿性粉剂应符合表1要求。

表1 百菌清可湿性粉剂控制项目指标

项 目	指 标		
	75%	60%	50%
百菌清含量,% \geq	75.0	60.0	50.0
六氯苯含量,% \leq	0.03	0.03	0.02
pH 值范围	5.0~8.5	5.0~8.5	5.0~8.5
悬浮率,% \geq	70	70	70
润湿时间,s \leq	60	60	60
细度(通过 45 μ m 筛),% \geq	98	98	98
持久泡沫量,(放置 1 min),mL \leq	25	25	25
加速贮存试验	合格	合格	合格

注:在正常情况下,加速贮存试验,每三个月至少进行一次

4 试验方法

试验方法中,除特殊规定外,应使用符合 GB/T 6682 中规定的三级水,气相色谱法应符合 GB/T 4946 规定。液相色谱法应符合 GB/T 9008 规定。数据处理及检验结果判定应符合 GB/T 8170 和 GB/T 1250。

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“粉剂和可湿性粉剂的采样方法”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 250 g。

4.2 鉴别方法

a) 气相色谱法——该法用于日常试样中有效成分的鉴别试验。本鉴别试验可与百菌清含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液主峰的保留时间与标准溶液百菌清色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

b) 红外光谱法——当用气相色谱法对试样中有效成分鉴别有疑问时,应先将试样中有效成分分离提纯后,再用红外光谱法鉴别;试样中分离出的有效成分与标准的红外光谱应没有明显的差异。

4.3 百菌清含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用二甲苯溶解,以邻二苯基苯为内标物,使用 5%OV-17+1.1%OV-225 /Chromosorb W,

AW-DMCS 为填充物 ϕ 4mm(id)×2 m 的玻璃柱(或不锈钢柱)和 FID 检测器,对试样中的百菌清进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

二甲苯:分析纯,经气相色谱分析无干扰物;

百菌清标准品:已知含量,≥99.0%;

内标物:邻二苯基苯,应不含有干扰分析的杂质;

固定液:OV-17,OV-225;

载体:Chromosorb W,AW-DMCS,150~180 μ m(或性能相当的其他载体);

内标溶液:称取 10.0 g 邻二苯基苯于 1 000 mL 容量瓶中,用二甲苯溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器(FID);

色谱数据处理机;

色谱柱:2 m×4 mm(id)的不锈钢柱或玻璃柱;

柱填充物:OV-17+OV-225 涂渍在 Chromosorb W AW-DMCS 上,OV-17+OV-225+载体=5.0+1.1+93.9(m/m/m);

微量注射器:5 μ L。

4.3.4 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍

称取 1.25 g OV-17 和 0.275 g OV-225 固定液于 250 mL 烧杯中,加适量(略大于载体体积)的丙酮使其完全溶解,慢慢倒入 23.5 g 载体,轻轻摇荡,使之混合均匀并使溶剂挥发,再置于 110℃ 的烘箱中 1 h,取出放在干燥器中冷却至室温。

b) 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,通过橡胶管接到真空泵上,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。

c) 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与汽化室相连,出口端暂不接检测器,以 20 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至 220℃,并保持此温度下老化 48 h。老化后将柱出口端与检测器相连。

4.3.5 气相色谱操作条件

温度(℃):

柱室:195

气化室:280

检测器室:280

气体流量(mL/min):

载气(N_2):50

氢气:50

空气:800

进样量(μ L):2.0

相对保留值(在上述操作条件下):

百菌清:1.30

四氯对苯二甲腈:1.16

邻二苯基苯:1.00

上述气相色谱操作条件是典型的,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。上述操作条件下的典型色谱图如图 1。

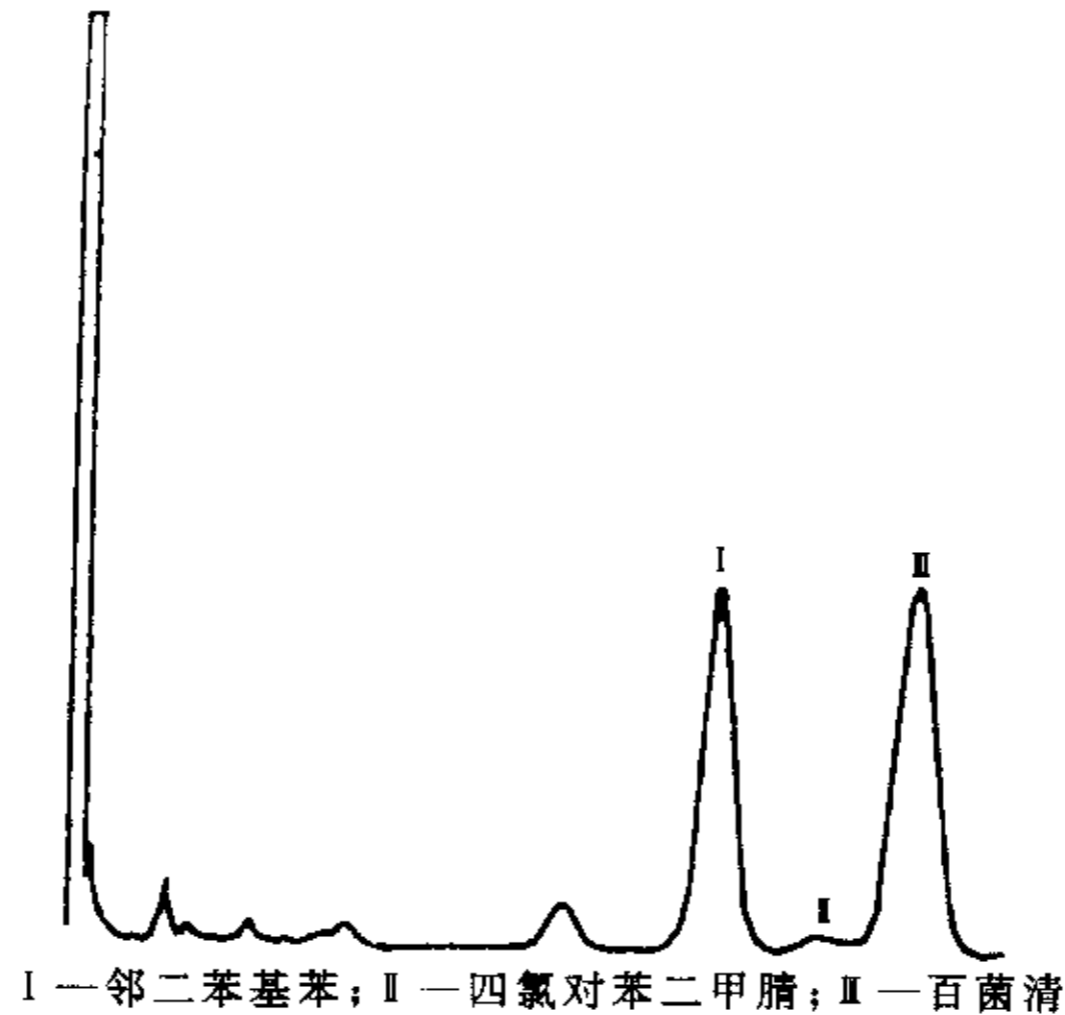


图 1 百菌清可湿性粉剂气相色谱图

4.3.6 测定步骤

a) 标准溶液的配制

称取百菌清标准品 0.1 g(精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中,准确移入 5 mL 内标溶液。再加入适量二甲苯使百菌清标准品溶解并稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含百菌清约为 0.1 g 的原药(精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中,准确移入 5 mL 内标液。再加入适量二甲苯,振摇 5 min,用二甲苯稀释刻度,置于 45℃ 水浴中温热 15 min,并不断振摇。静置冷却。

c) 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标准溶液,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 1.0%,按照标准溶液,试样溶液,试样溶液,标准溶液的顺序进行。求出每次进样百菌清和邻二苯基苯的峰面积。

4.3.7 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标准溶液中百菌清与内标物峰面积之比,取平均值。用质量百分数表示的百菌清含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot p}{r_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: r_1 ——标准溶液百菌清与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液百菌清与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——百菌清标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

p ——标准品中百菌清含量的质量百分含量。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.4 六氯苯含量的测定

高效液相色谱法。

4.4.1 方法提要

试样用乙腈溶解,以甲醇为流动相,用 5 μ m ODS(C18)为填料的液相色谱柱和紫外检测器(254 nm),对试样中六氯苯进行反相高效液相色谱分离和测定,外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

甲醇:分析纯;

乙腈:光谱纯;

流动相:甲醇经 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤,并在超声波浴槽中脱气 10 min 后于深色瓶中密封,低温保存。

六氯苯标准品:已知含量, $\geq 99.0\%$ 。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪:具可变波长的紫外检测器;

色谱柱: $150\ \text{mm} \times 4.6\ \text{mm}$ (id) 不锈钢柱,内装 ODS(C18) 填充物,粒径 $5\ \mu\text{m}$;

色谱数据处理机;

进样器: $50\ \mu\text{L}$;

超声波清洗器;

过滤器:滤膜孔径约为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相:甲醇;

流量: $1.5\ \text{mL}/\text{min}$;

柱温: 35°C 或室温(温度变化应小于 2°C);

检测波长: $254\ \text{nm}$;

进样体积: $10\ \mu\text{L}$;

保留时间:六氯苯 $7.4\ \text{min}$ 左右。

上述操作条件是典型的,可根据不同仪器特点,对色谱柱(采用 C18 类液相色谱柱)和给定操作条件作适当调整,以获最佳效果。上述操作条件下的典型色谱图如图 2。

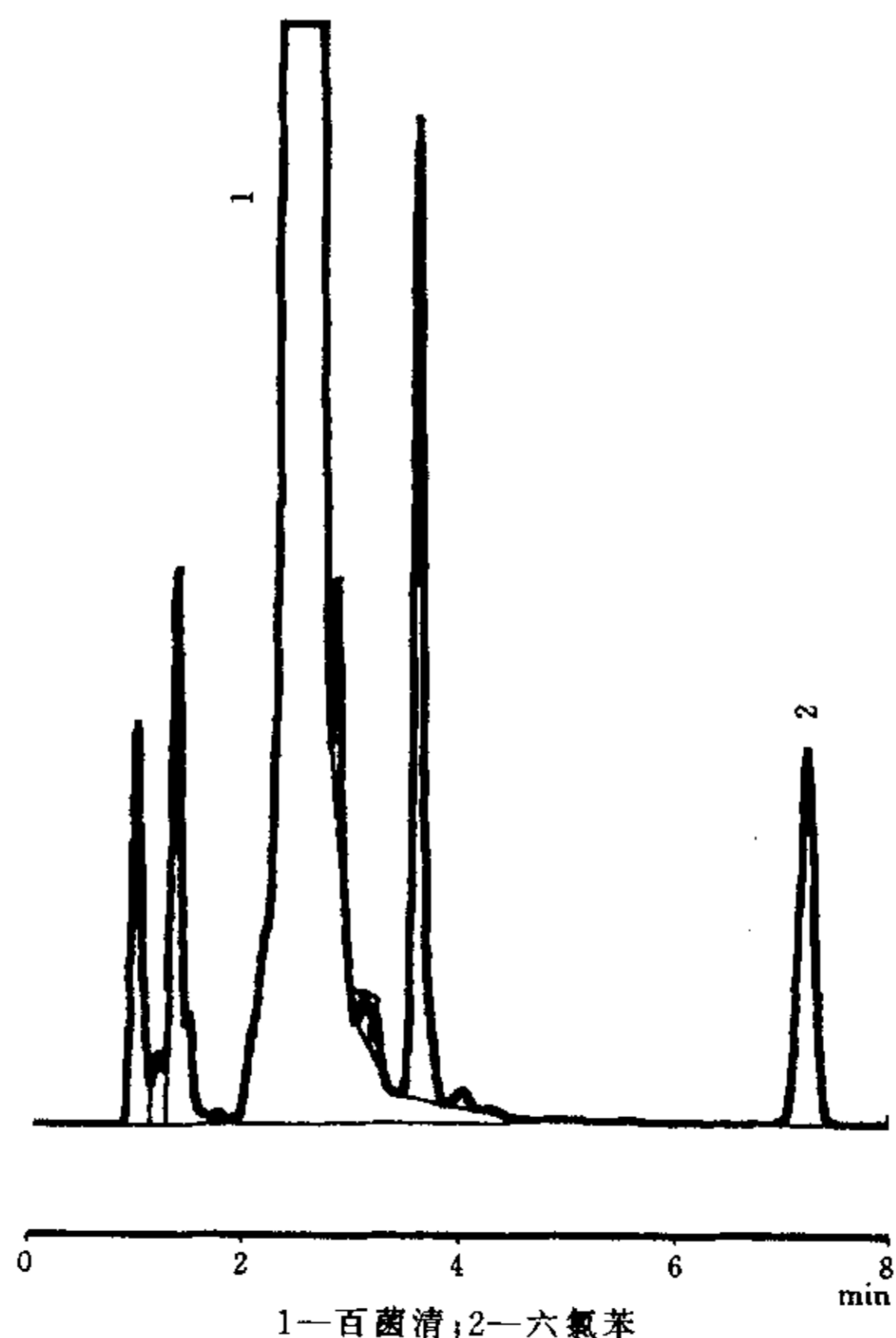


图 2 百菌清试样液相色谱图

4.4.5 测定步骤

a) 标准溶液的配制

称取六氯苯标准品 0.05 g (精确至 0.000 2 g), 置于 250 mL 洁净、干燥的容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。用移液管准确移取 2 mL 上述溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀, 用 0.45 μm 孔径滤膜过滤, 密闭保存。

b) 试样溶液的配制

称取含百菌清 0.1 g 的试样 (精确至 0.000 2 g), 于 10 mL 洁净的容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 振摇 5 min, 用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

c) 测定

在上述色谱操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标准溶液, 直至相邻两针的峰面积变化小于 1.5% 时, 按照标准溶液, 试样溶液, 试样溶液, 标准溶液的顺序进行测定。

4.4.6 计算

将测得的两次试样溶液及试样前后两次标准溶液中六氯苯的峰面积进行平均。

以质量百分数表示的六氯苯的含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{A_2 \cdot m_1}{A_1 \cdot m_2 \times 625} \cdot P \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: A_1 ——标样溶液中六氯苯峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中六氯苯峰面积的平均值;

m_1 ——六氯苯标准品的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标准品中六氯苯的质量百分含量。

4.4.7 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 0.002%。

4.5 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.6 悬浮率的测定

按 GB/T 14825 进行。

4.6.1 测定步骤

按 GB/T 14825 进行。(称取含百菌清 1.0 g 的试样, 精确至 0.000 2 g) 把量筒中剩余的 1/10 全部物质都转移到 100 mL 分液漏斗中, 用配制标准时用的同一支移液管准确加入 20 mL 内标溶液, 再加 30 mL 二甲苯, 振摇 50 min, 静置后取有机相清液, 按 4.3 测定百菌清的含量。

4.6.2 计算

以质量百分数表示的试样的悬浮率 X_3 , 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 111.1 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_1 ——配制悬浮液所取试样中有效成分质量, g;

m_2 ——留在量筒底部 25 mL 剩余物中有效成分的质量, g。

4.6.3 允许差

两次平行测定结果之差不大于 5%。取其算术平均值作为测定结果。

4.7 润湿时间的测定

按 GB/T 5451 进行。

4.8 细度的测定

按 GB/T 16150 中湿筛法进行。

4.9 持久泡沫量的测定

4.9.1 方法提要

规定量的试样与标准硬水混合,静置后记录泡沫体积。

4.9.2 试剂

标准硬水: $\rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$, ($\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$)。按 GB/T 14825 配制。

4.9.3 仪器

具塞量筒:100 mL,量筒 100 mL 刻度与塞底之间体积不大于 40 mL,也不小于 35 mL。洁净、无油脂;称量瓶。

4.9.4 测定步骤

称取 0.5 g(精确至 0.000 2 g)的试样,加到盛有 95 mL 标准硬水的刻度量筒中,然后加水至 100 mL 刻度线。盖上塞后将量筒上下(180°C)翻转 30 次(每次在 2 秒钟内完成)。于试验台上静置 1 min,记录泡沫体积。

4.10 加速贮存实验

4.10.1 方法提要

通过加压热贮试验,使产品加速老化,预测常温储存产品性能的变化。

4.10.2 仪器

烧杯:250 mL,内径 6~6.5 cm;

圆盘:直径大小应与烧杯配套,恰好产生 2.45 kPa/cm^2 的平均压力;

烘箱: $54^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

4.10.3 测定步骤

将 20 g 试样放入烧杯,不加任何压力,使其铺成等厚度的平滑均匀层。将圆盘压在试样上面,置烧杯于烘箱中,在 $54^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下,贮存 14 d。取出烧杯,拿出圆盘,将烧杯放入干燥器中,冷至室温。在 24 h 内完成对有效成分含量、悬浮率、pH 值、润湿时间和细度的测定。三个月内的产品测得的有效成分含量、pH 值、润湿时间和细度应符合本标准规定的要求,测得的悬浮率不低于 50%。

4.11 产品的检验及验收

应符合 GB/T 1604 有关规定。极限数值处理和结果判定采用 GB/T 1250 中修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 百菌清原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 中的有关规定,并应有生产许可证号和商标。

5.2 本产品采用塑料袋或镀铝塑料袋或复合铝膜袋包装,每袋净重不大于 500 g,紧密排列于钙塑箱或纸箱中,每箱净重不大于 15 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,但要符合 GB 3796 中的有关规定。

5.4 包装应贮存在通风、干燥的库房中。

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

5.6 安全:使用本品应带防护手套、口罩(或防毒口罩)、穿干净防护服。施药后,应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒,应请医生采取抢救措施或进行治疗。

5.7 保证期:百菌清可湿性粉剂出厂时应符合 3.2 各项控制项目指标要求。在规定的贮运条件下,百菌清原药的保证期,从生产日期算起为 2 年。在保证期内,悬浮率不低于 60%。

附录 A

(标准的附录)

毛细管气相色谱法测定百菌清中六氯苯的含量

A1 方法提要

试样用二甲苯溶解,使用涂以 SE-54 的 $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}(\text{id})\times 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 毛细管柱和氢火焰离子化检测器对试样中的六氯苯分离和测定。

A2 试剂和溶液

A2.1 甲苯:分析纯,不含有干扰分析的杂质;

六氯苯标准品:已知含量, $\geq 99\%$;

固定液:SE-54

A2.2 仪器

气相色谱仪:可使用毛细管色谱柱,具分流装置,氢焰离子化检测器和数据处理机;

毛细管色谱柱: $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}(\text{id})\times 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 熔融硅毛细管柱;

微量注射器: $5\text{ }\mu\text{L}$ 。

A2.3 色谱仪操作条件

仪器:岛津 GC-14B 气相色谱仪

检测器:氢焰离子化检测器

温度($^{\circ}\text{C}$):

检测室:300

汽化室:300

柱室:200

气体(kPa)

载气(高纯氮):40

空气:50

氢气:60

分流比:70:1

量程: 10^2

进样体积: $1\text{ }\mu\text{L}$

保留时间:(min)

六氯苯:8.98

百菌清:12.58

在上述色谱操作条件下试样的典型色谱图如图 A1。

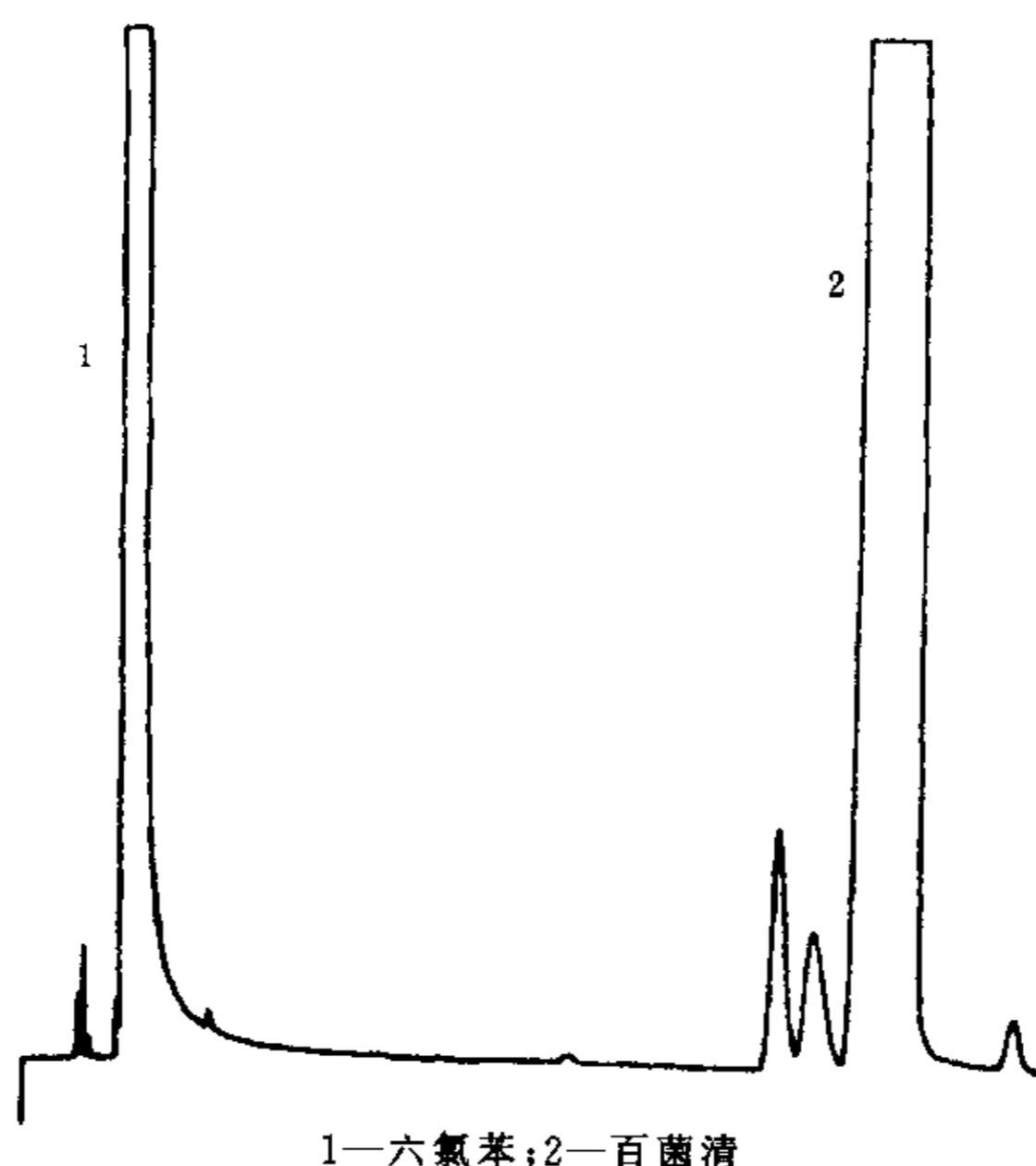


图 A1 百菌清粉剂试样的色谱图

注：上述色谱操作条件是典型的，可根据不同仪器的特点和自身条件的要求对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

A3 测定步骤

A3.1 溶液配制

A3.1.1 六氯苯标准溶液

准确称取 0.05 g(准确至 0.000 2 g)六氯苯标准品于 250 mL 洁净干燥的容量瓶中，用甲苯溶解并稀释至刻度，摇匀。取 5 mL 该液于 100 mL 容量瓶中，用甲苯稀释至刻度，摇匀。

A3.1.2 试样溶液

准确称取 0.45 g 试样(精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中，用甲苯溶解并稀释到刻度，摇匀。

A3.2 测定

在上述色谱操作条件下待仪器基线稳定后，连续注入数计标准溶液，至相邻两针的峰面积变化小于 1.5% 时，按照标准溶液、试样溶液、试样溶液、标准溶液的顺序进行测定。

A3.3 计算

将测得的两次标准溶液及试样前后两次试样溶液中六氯苯的峰面积进行平均。

以质量百分数表示的六氯苯的含量 X_1 按式(1)计算：

$$X_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot P}{A_1 \cdot m_2 \times 500} \dots\dots\dots (A1)$$

式中： A_1 ——标准溶液中六氯苯峰面积的平均值；

A_2 ——试样溶液中六氯苯峰面积的平均值；

m_1 ——六氯苯标准品的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

P ——六氯苯标准品中六氯苯的质量百分含量。

A3.4 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.004%。