

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3291~3297—2001

农 药
(2001)

2002-01-24 发布

2002-07-01 实施

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。

本标准是对强制性化工行业标准 HG 3293—1989《三唑酮原药》进行修订而成。

本标准与 HG 3293—1989 的主要技术差异为:

——取消含量的分等分级含量修改为大于等于 95.0%。

——水分指标由小于等于 0.5%修改为小于等于 0.4%。

——增加了对氯苯酚含量控制指标,规定为小于等于 0.5%。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 3293—1989。

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技术归口。

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、江苏省建湖县农药助剂厂、江苏省张家港第二农药厂。

本标准主要起草人:王玉范、马玲、周建华、郁惠兴、许祥生、茅红。

本标准于 1989 年首次发布为专业标准,1999 年转化为强制性化工行业标准,并重新编号为 HG 3293—1989。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

三唑酮原药

代替 HG 3293—1989

Triadimefon Technical

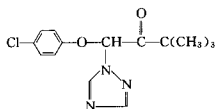
三唑酮的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Triadimefon

CIPAC 数字代号：352

化学名称：1-(4-氯苯氧基)-1,1-(1*H*-1,2,4-三唑-1-基)-3,3-二甲基丁-2-酮

结构式：



实验式： $C_{14}H_{16}ClN_3O_2$

相对分子质量：293.75(按 1997 年国际相对原子质量)

生物活性：杀菌

熔点：82.3℃

蒸气压(20℃)：<0.1mPa

溶解度(g/L, 20℃)：水中 0.07, 正己烷中 10~20, 二氯甲烷中大于 200, 异丙醇中 100~200, 环己酮中 600~1200, 甲苯中 400~600

1 范围

本标准规定了三唑酮原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由三唑酮及其生产中产生的杂质组成的三唑酮原药。

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 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 1600—1979(1989) 农药水分测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1999 农药包装通则

3 要求

3.1 外观：白色或微黄色粉末,无可见外来杂质。

3.2 三唑酮原药应符合表 1 要求。

表 1 三唑酮原药控制项目指标

%

项 目	指 标
三唑酮含量	≥ 95.0
对氯苯酚含量	≤ 0.5
水分	≤ 0.4
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)	≤ 0.3
丙酮不溶物	≤ 0.5

注:丙酮不溶物试验,每三个月至少检验一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—1979(1989)中“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 100 g。

4.2 鉴别试验

气相色谱法:本鉴别试验可与三唑酮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三唑酮的色谱峰保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

红外光谱法:试样与标样在 4 000~400cm⁻¹ 的红外光谱图,应没有明显的差异(见图 1)。

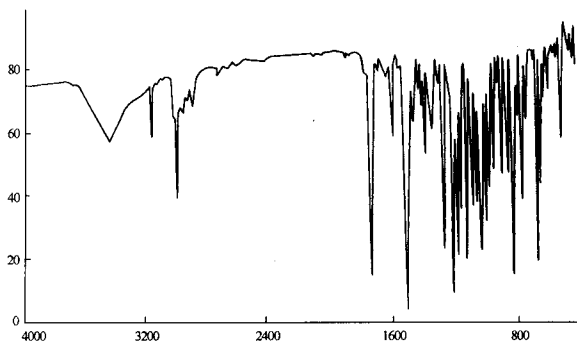


图 1 三唑酮的红外光谱图

4.3 三唑酮含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以癸二酸二正丁酯或邻苯二甲酸二正丁酯为内标物,使用 3% OV-17/chromosorb G AW DMCS 为填充物的不锈钢柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的三唑酮进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

丙酮。

三唑酮标样:已知含量大于等于 99.0%。

内标物:癸二酸二正丁酯或邻苯二甲酸二正丁酯,不应有干扰分析的杂质。

固定液:OV-17。

载体:Chromosorb G AW DMCS(180~250 μm)。

内标溶液:称取 12.00 g 癸二酸二正丁酯或 7.50 g 邻苯二甲酸二正丁酯于 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:具有氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:1 m $\times$ 3 mm(i. d.)不锈钢柱。

柱填充物:OV-17 涂在 Chromosorb G AW DMCS(180~250 μm)上。

固定液:(载体+固定液)=3:100(质量比)。

4.3.4 色谱柱的制备

4.3.4.1 固定液的涂渍

准确称取 0.240 g OV-17 固定液于 250 mL 烧杯中,加入适量(略大于加入载体体积)丙酮。用玻璃棒搅拌溶液,使 OV-17 完全溶解,倒入 8.0 g 载体,轻轻震荡,使之混合均匀并使溶剂挥发近干,再将烧杯置于 110 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中保持 1 h,取出放在干燥器中冷却至室温。

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,通过橡胶管接到真空泵上,开启真空泵,继续缓缓加入填充物,并不断轻敲柱壁,使其填充的均匀紧密。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

将色谱柱入口端与气化室相连,出口端暂不接检测器,以 10 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,并在此温度下,至少老化 24 h。

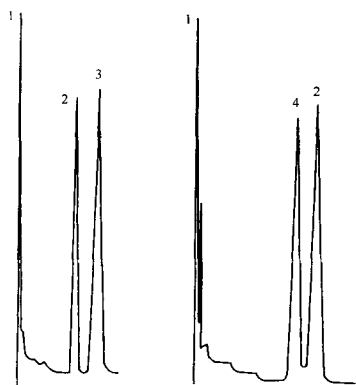
4.3.5 气相色谱操作条件

温度($^{\circ}\text{C}$):柱室 200,气化室 230,检测器室 250。

气体流量(mL/min):载气(N_2)30,氢气 30,空气 300。

保留时间(min):三唑酮约 12,癸二酸二正丁酯约 16.3,邻苯二甲酸二正丁酯约 10。

上述操作参数是典型的,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。典型的三唑酮原药气相色谱图见图 2。



1—溶剂；2—三唑酮；3—癸二酸二正丁酯；4—邻苯二甲酸二正丁酯

图2 三唑酮原药气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的配制

称取三唑酮标样 0.12 g (精确至 0.000 2 g)，置于 25 mL 空量瓶中，用移液管加入 10 mL 内标溶液溶解，摇匀。

4.3.6.2 试样溶液的配制

称取含三唑酮 0.12 g 的试样 (精确至 0.000 2 g)，置于 25 mL 容量瓶中，用与 4.3.6.1 中同一支移液管加入 10 mL 内标溶液，摇匀。

4.3.6.3 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，计算各针相对响应值的重复性，直至相邻两针的相对响应值变化小于 1.2% 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。

4.3.7 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三唑酮与内标物的峰面积之比，分别进行平均。

试样中三唑酮的质量分数 X_1 (%), 按式(1)计算：

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

式中： r_1 ——标样溶液中三唑酮与内标物峰面积比的平均值；

r_2 ——试样溶液中三唑酮与内标物峰面积比的平均值；

m_1 ——标样的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

P ——标样中三唑酮的质量分数，%。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于 1.2%。取算术平均值作为测定结果。

4.4 对氯苯酚含量的测定

4.4.1 方法提要

试样用乙腈溶解,乙腈水溶液为流动相,用粒径 $5\ \mu\text{m}$ 的 Lichrospher-ODS 为填料的液相色谱柱和紫外检测器(276nm),对试样中对氯苯酚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

乙腈:色谱纯。

水:新蒸二次蒸馏水。

流动相: $\psi(\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O})=49:51$,流动相经 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤,并在超声波浴槽中脱气 10 min。

对氯苯酚标样:已知含量,大于等于 99.0%。

4.4.3 仪器

高效液相色谱:具有可变波长的紫外检测器。

色谱柱:250 mm $\times$ 4.0 mm(i. d.)不锈钢柱,内装 Lichrospher-ODS 填充物,粒径 $5\ \mu\text{m}$ 。

超声波浴槽。

过滤器:滤膜孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相: $\psi(\text{CH}_3\text{CH}:\text{H}_2\text{O})=49:51$ 。

流速:1.0 mL/min。

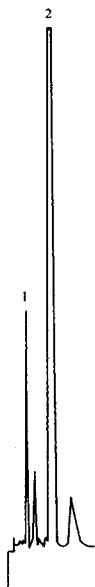
柱温:室温(温差变化应不大于 2°C)。

检测波长:276 nm。

进样体积:10 μL 。

保留时间:对氯苯酚约 5.6 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对色谱柱和给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的三唑酮原药中对氯苯酚的液相色谱图见图 3。



1—对氯苯酚；2—三唑酮

图3 三唑酮原药中对氯苯酚液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的配制

称取对氯苯酚标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用乙腈溶解、定容,摇匀。用移液管移取 10 mL 上述溶液,置于另一 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的配制

称取试样 2 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用约 40 mL 乙腈溶解试样,将容量瓶置于超声波浴槽中震荡 10 min,取出恢复至室温后补加乙腈至刻度,摇匀。用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

4.4.5.3 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,直至相邻两针的峰面积变化小于 1.5%时,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。

4.4.6 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对氯苯酚的峰面积,分别进行平均。

试样中对氯苯酚的质量分数 X_2 (%),按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{1}{5} \times \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: A_1 ——标样溶液中对氯苯酚峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中对氯苯酚峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中对氯苯酚的质量分数, %。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600—1979(1989)中的“卡尔·费休”法进行。允许使用精度相当的水分测定仪测定。

4.6 丙酮不溶物的测定

4.6.1 试剂

丙酮:经无水硫酸钠干燥。

4.6.2 仪器

锥形烧杯:具玻璃磨口接头, 250 mL。

回流冷凝器:与锥形烧杯配套。

玻璃砂芯坩埚:3#。

烘箱: $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

4.6.3 测定步骤

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g), 放入锥形瓶中, 加入 50 mL 丙酮, 加热回流至所有可溶物溶解。用已恒重的坩埚过滤溶液, 再用 60 mL 丙酮分三次洗涤锥形瓶, 并抽滤。将坩埚置于 110°C 烘箱中干燥 30 min, 取出冷至室温, 称量。

4.6.4 计算

丙酮中固体不溶物的质量分数 X_3 (%), 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_1 ——恒重后坩埚与不溶物的质量, g;

m_0 ——坩埚的质量, g;

m ——试样的质量, g。

4.7 酸度的测定

4.7.1 试剂和溶液

丙酮。

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601—1988 中 4.1 配制。

甲基红乙醇溶液: 2 g/L 指示剂。

4.7.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.000 2 g), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 丙酮, 振摇使试样溶解, 滴加 2 滴指示剂, 用氢氧化钠标准滴定至由红色变为黄色为终点。

同时作空白测定。

4.7.3 计算

以硫酸的质量分数表示的试样的酸度 X_4 (%), 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, 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, 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, mL;

m ——试样的质量, 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。

4.8 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 有关规定。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 三唑酮原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。
 - 5.2 三唑酮原药应内衬塑料袋的铁桶、编织袋包装,每桶净含量不超过 100 kg,每袋净含量不超过 50 kg。
 - 5.3 根据用户要求或订货协议,可以采用其他形式包装,但应符合 GB 3796 的规定。
 - 5.4 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 在使用说明书或包装容器上,除有相应的毒性标志外,还应说明,三唑酮是一种低毒杀菌剂。吞噬或吸入均有毒。还可通过皮肤渗入。使用本品应带防护手套。施药时要顺风方向进行,防止口鼻吸入,皮肤或身体裸露部位接触本品后应及时用肥皂和水洗净。如发生中毒现象,应请医生诊治。
 - 5.7 在规定的贮运条件下,三唑酮原药的保证期,从生产日期算起为二年。
-