

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准是按照 GB/T 1.1—1993《标准化工作导则 第1单元:标准的起草与表述规则 第1部分:标准编写的基本规定》的要求,在国内企业标准和有关资料的基础上制定的。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国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。

本标准由全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院、湖南南天实业股份有限公司。

本标准参加起草单位:北京晨阳植保制剂厂。

本标准主要起草人:王玉范、刘 勇、邢 红、刘耀球、王银忠、肖冬良、姜治国。

中华人民共和国国家标准

百菌清烟粉粒剂

GB 18172.1—2000

Chlorothalonil smoke powder—Granulars

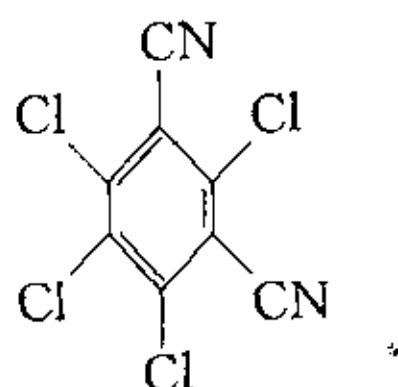
该产品有效成分百菌清的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

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： $C_6H_2Cl_4$

相对分子质量：265.91(按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀菌

熔点： $250^{\circ}\text{C} \sim 251^{\circ}\text{C}$

沸点： 350°C

蒸气压(40°C)：1.3 Pa

溶解度(g/L, 25°C)：水中 6×10^{-4} ，二甲苯中 80，丙酮 2，环己酮、二甲基甲酰胺中 30，煤油中 ≤ 10

稳定性：在常温贮存条件下稳定，对弱碱或弱酸性介质及对光照稳定，在强碱介质中分解

1 范围

本标准规定了 45%、30% 百菌清烟粉粒剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由符合国标 GB 9551 的百菌清原药与适宜的助燃剂、燃剂、填料加工制成的 45%、30% 百菌清烟粉粒剂。

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 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(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1999 农药包装通则

GB 9551—1999 百菌清原药

GB/T 16150—1995 农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法

国家质量技术监督局 2000-07-31 批准

2001-03-01 实施

3 要求

3.1 外观:均匀松散粉末,不应有团块。

3.2 百菌清烟粉粒剂应符合表1要求。

表1 百菌清烟粉粒剂控制项目指标

项 目		指 标	
		30%	45%
百菌清含量,%	$\geq$	30.0	45.0
六氯苯含量,%	$\leq$	0.01	0.02
加热减量,%	$\leq$	4.0	4.0
pH 值范围		5.0~8.5	5.0~8.5
细度(通过 351 μm 标准筛),%	$\geq$	95	95
点燃试验		合格	合格
燃烧发烟时间,min		2.0~10.0	2.0~10.0
自燃温度, $^{\circ}\text{C}$	$\geq$	120	120
成烟率,%	$\geq$	80	80
加速贮存试验		合格	合格
注			
1 六氯苯、自燃温度、成烟率同一批原材料产品只做一次。			
2 加速贮存试验在正常生产情况下,每三个月至少进行一次			

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—1979(1989)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 300 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 气相色谱法:本鉴别试验可与百菌清含量的测定同时进行。在相同的气相色谱操作条件下,试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中百菌清色谱峰保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

当用以上方法对有效成分鉴别有疑问时,可采用其他有效方法进行鉴别。

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 为填充物的玻璃柱(或不锈钢柱)和氢火焰离子化检测器,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:经气相色谱分析无干扰物;
- 百菌清标样:已知含量, $\geq 99.0\%$;
- 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 μm ~180 μm (或性能相当的其他载体);
- 内标溶液:称取 1.65 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

- a) 气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;
- b) 色谱数据处理机;
- c) 色谱柱:4 mm(*id*)×2 m 玻璃柱(或不锈钢柱);
- d) 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*);
- e) 微量进样器:10 μ L。

4.3.4 色谱柱的制备

4.3.4.1 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,置于 110℃ 的烘箱中 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 240℃,并在此温度下保持 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

- a) 温度(℃):柱室 195,汽化室 280,检测器室 280;
- b) 气体流量(mL/min):载气(N_2)50,氢气 50,空气 600;
- c) 相对保留值:百菌清 1.30,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。典型的百菌清烟粉粒剂气相色谱图见图 1。

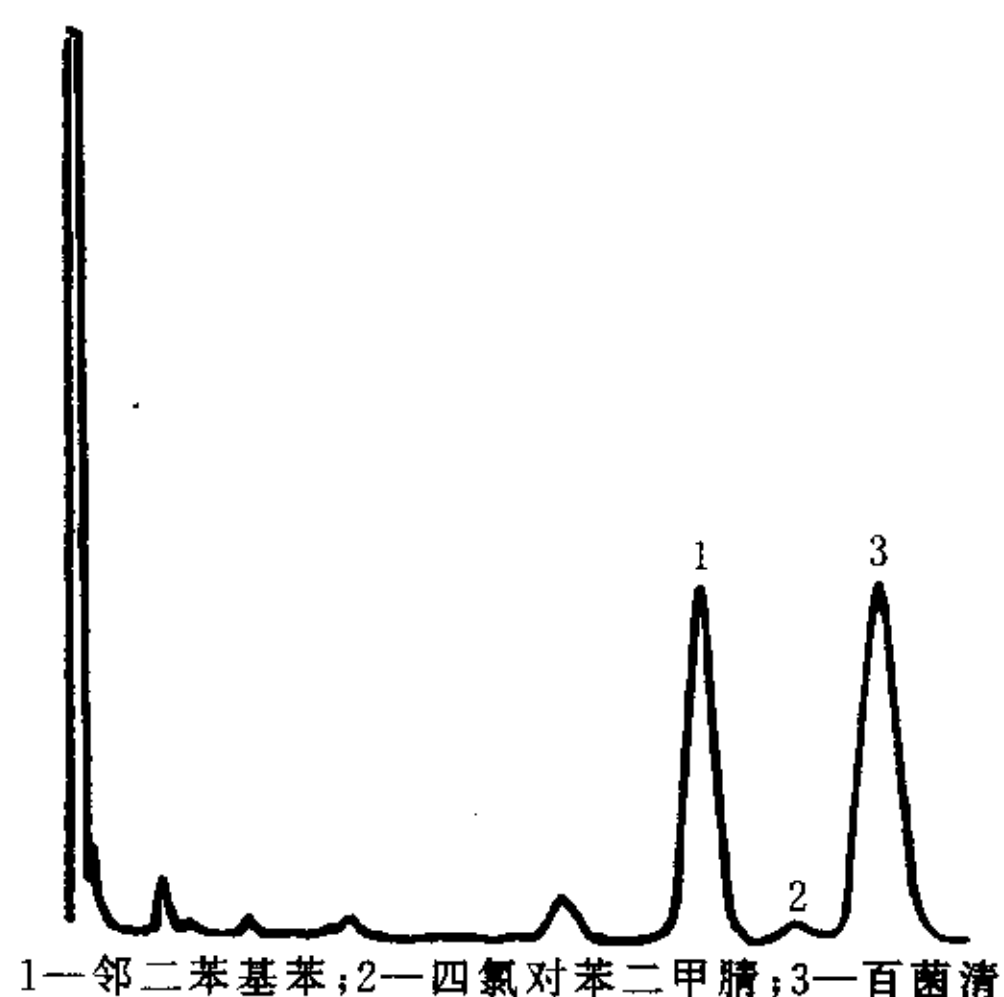


图 1 百菌清烟粉粒剂气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的制备

称取百菌清标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 25 mL 容量瓶中,用移液管移入 20 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.2 试样溶液的制备

称取含百菌清 0.1 g(精确至 0.000 2 g)的试样,置于 25 mL 容量瓶中,用与 4.3.6.1 中同一支移液管加入 20 mL 内标溶液,在超声波浴槽中超声 10 min,过滤备用。

4.3.6.3 测定

在上述操作条件下,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 1.0%,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百菌清与内标物峰面积之比,分别进行平均。试样中百菌清的质量分数 $X_1(\%)$ 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{\gamma_2 m_1 P}{\gamma_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: γ_1 ——标样溶液中百菌清与内标物峰面积之比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中百菌清与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中百菌清的质量分数, %。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,对 45%百菌清烟粉粒剂应不大于 0.9%,30%的应不大于 0.6%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4 六氯苯含量测定

4.4.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.4.1.1 方法提要

试样用乙腈溶解,以甲醇为流动相,用 5 μm ODS(C_{18})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。

4.4.1.2 试剂和溶液

- a) 甲醇:色谱纯;
- b) 乙腈:色谱纯;
- c) 流动相:甲醇经 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,并进行脱气;
- d) 六氯苯标样:已知含量, $\geq 99.0\%$ 。

4.4.1.3 仪器

- a) 高效液相色谱仪:具有可变波长的紫外检测器;
- b) 色谱柱:4.6 mm(id) $\times$ 150 mm 不锈钢柱,内装 ODS(C_{18})填充物,粒径 5 μm ;
- c) 色谱数据处理机;
- d) 进样器:50 μL ;
- e) 过滤器:滤膜孔径约为 0.45 μm 。

4.4.1.4 高效液相色谱操作条件

- a) 流动相:甲醇;
- b) 柱温:20℃~35℃(温度变化应小于 2℃);
- c) 检测波长:254 nm;
- d) 进样体积:10 μL ;
- e) 保留时间:六氯苯 7.4 min。

上述操作条件是典型的,可根据不同仪器特点,对给定操作条件作适当调整,以期获最佳效果。典型的百菌清烟粉粒剂中六氯苯高效液相色谱图见图 2。



图2 百菌清烟粉剂中六氯苯高效液相色谱图

4.4.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取六氯苯标样 0.05 g (精确至 0.000 2 g), 置于 250 mL 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) 试样溶液的制备

称取含百菌清 0.10 g (精确至 0.000 2 g) 的试样, 置于 10 mL 洁净的容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 在超声波浴槽中振摇 10 min, 用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

c) 测定

在上述操作条件下, 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 10% 时, 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。

d) 计算

将测得的两次试样溶液以及试样前后两次标样溶液中六氯苯的峰面积分别进行平均。试样中六氯苯的质量分数 $X_2(\%)$ 按式(2)计算:

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

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 ——六氯苯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中六氯苯的质量分数, %;

625——标样溶液与试样溶液稀释体积之比。

e) 允许差

两次平行测定结果之相对偏差, 应不大于 ±20%。

4.4.2 毛细管气相色谱法

毛细管气相色谱法见附录 A(标准的附录)。

4.5 加热减量的测定

4.5.1 仪器

- a) 称量瓶:高 30 mm,直径 50 mm;
- b) 烘箱:100℃±2℃;
- c) 干燥器。

4.5.2 操作步骤

称取试样 5.0 g(精确至 0.001 g),置于已烘至恒重的称量瓶中,铺平。将称量瓶和瓶盖分开置于烘箱中,烘 2 h 后,盖上盖,取出放入干燥器中,冷却至室温后称量。

4.5.3 计算

以质量分数表示的加热减量 $X_3(\%)$ 按式(3)计算:

$$X_3(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_1 ——烘干前试样和称量瓶的质量, g;

m_2 ——烘干后试样和称量瓶的质量, g;

m_3 ——称取试样的质量, g。

4.6 pH 值测定

按 GB/T 1601 进行。

4.7 细度测定

按 GB/T 16150—1995 中“干筛法”进行。

4.8 点燃试验和燃烧发烟时间的测定

称取试样 50.0 g,装入大小适合的正方形镜头纸袋中包好,置于避风处点燃,燃烧过程中无火焰、不熄灭,均匀燃烧,燃烧后不留余烬为点燃试验合格。用秒表测出试样从被点燃发烟时起至不发烟为止的时间为燃烧发烟时间。

4.9 自燃温度的测定

4.9.1 方法提要

试样置于烧杯中悬置的石棉网(试验台)上,由烧杯盖插孔处插入温度计至石棉网上,烧杯下部为电炉,在电炉不断加温下测定试样自燃温度。

4.9.2 仪器和设备

- a) 继电器;
- b) 触点温度计:0℃~300℃;
- c) 水银温度计:0℃~300℃;
- d) 烧杯:600 mL(直径约 10 cm,高约 12 cm);
- e) 烧杯盖及石棉网(试验台):采用 0.5 cm 厚的电木板作烧杯盖。用三根 2 mm(id)×9 cm 的铁丝与一直径为 7 cm 的铁丝圈等边连接,铁丝圈上放置一直径为 7 cm 的石棉网,即为试验台。烧杯盖上设置两孔,两孔中心相距 4 cm,分别插入触点温度计和水银温度计。装置连接见图 3 所示。

4.9.3 测定

称取 1.0 g 试样,置于石棉网中心部位,然后将触点温度计和汞温度计从烧杯盖二孔插入烧杯,接触石棉网,二温度计水银球距石棉网边沿约 0.5 cm。调节触点温度计旋钮至 100℃±5℃,待温度稳定后,以每分钟上升 5℃~10℃的速度调节触点温度计旋钮,接近发烟时以每分钟 1℃~2℃的上升温度调节触点温度计旋钮,同时观察试样和水银温度计,试样发烟的瞬间,水银温度计所指示的温度即为自燃温度。

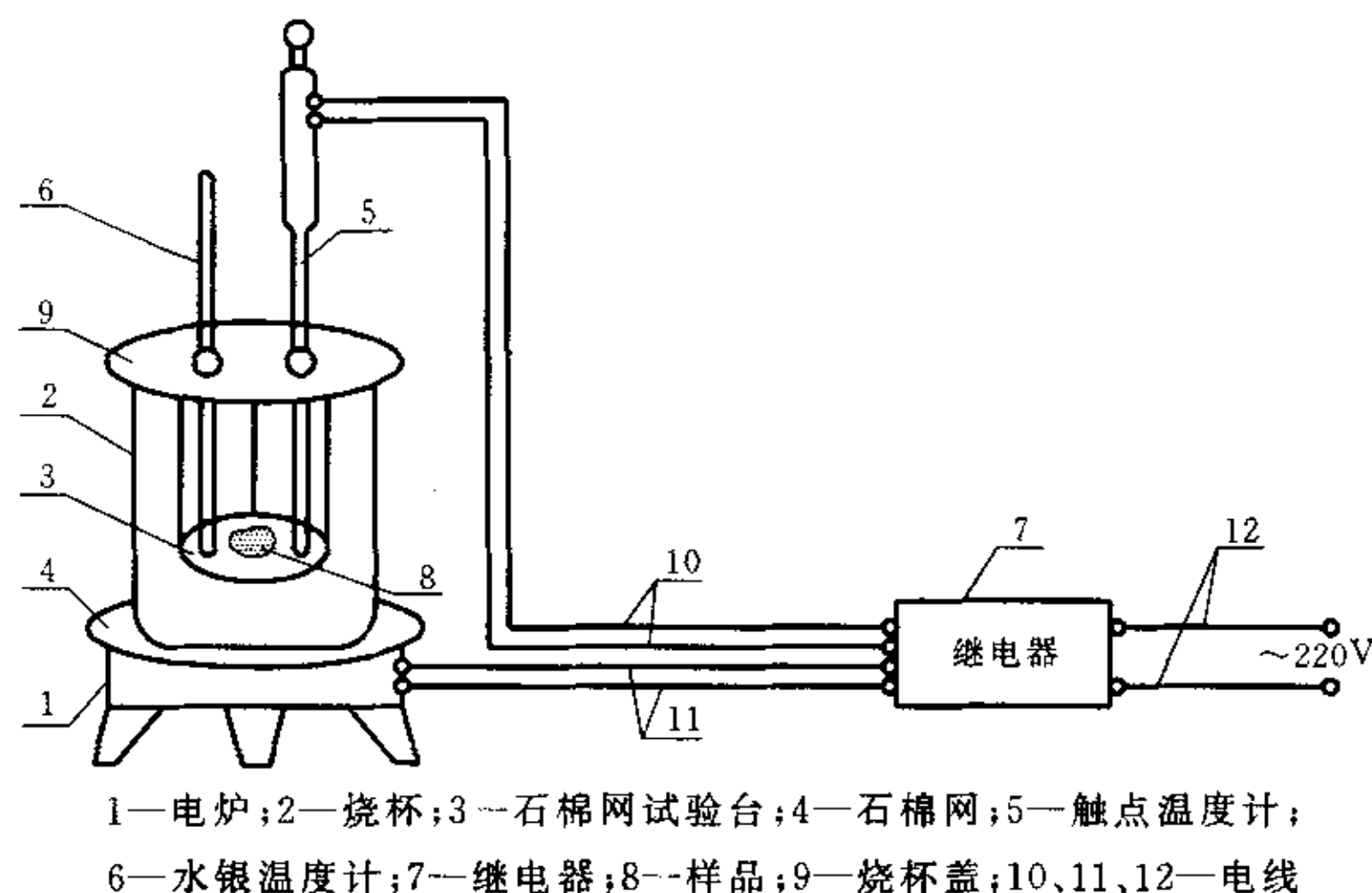


图3 自燃温度测定仪

4.9.4 允许偏差

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。

4.10 成烟率的测定

4.10.1 方法提要

称取一定量的试样, 经烘箱干燥后, 置于燃烧瓶中, 点燃试样, 用吸收液吸收烟中有效成分, 蒸发多余溶剂, 加入内标液, 取出部分溶液在气相色谱上测定有效成分含量。

4.10.2 试剂和溶液

- 二甲苯;
- 丙酮;
- 吸收液: $\phi(\text{二甲苯} : \text{丙酮}) = 1 : 4$;
- 内标溶液: 称取 8.5 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;
- 标样溶液: 称取百菌清标样 0.25 g (精确至 0.000 2 g) 于 50 mL 容量瓶中, 用移液管移入 10 mL 内标溶液, 并加入 20 mL 二甲苯, 摇匀。

4.10.3 仪器

- 燃烧瓶: 2 000 mL (烟火口直径约 6 cm, 烟火口塞带通气阀, 瓶底直径 13 cm, 瓶高 20 cm, 通气孔径 1 cm);
- 燃烧台: 用 1 mm 粗的铁丝做成高 3 cm、直径 2 cm 的三脚架, 三脚架上放置铁丝网;
- 吸收管: 100 mL 4 个 (内径约 2.5 cm); 200 mL 1 个 (内径约 3.5 cm); 500 mL 1 个 (内径约 5 cm), 作缓冲器;
- 恒温水浴;
- 抽气泵;
- 蒸发仪: 采用触点温度计与继电器控制水浴温度 $95^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, 水浴中的 500 mL 磨口烧瓶, 通过 30 cm 球型冷凝管与 500 mL 接收瓶连接。

成烟及收集装置如图 4 所示

4.10.4 烟中有效成分的收集

用准备好的 2 cm × 3 cm 的镜头纸袋, 称取约含百菌清 0.30 g (精确至 0.000 2 g) 的粉剂试样, 将袋中试样适当压紧, 包好后置于 $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中烘 1 h 后置于干燥器中。

将上述烘干的试样置于燃烧瓶中的燃烧台上。一级吸收管加入 100 mL 吸收液, 二级、三级、四级、五级吸收管各加入 50 mL 吸收液。开启空气泵, 以维持一级吸收管每秒出 2~3 个泡为宜。用火柴点燃

试样后,立即用点燃口塞塞好,当确认试样燃烧完毕并且燃烧瓶中为负压时,打开通气阀将燃烧瓶和缓冲瓶中烟雾抽至吸收管中吸收(当试样燃烧激烈,导致吸收液回流时,燃烧瓶塞的通气阀采用负压通气阀。),至无可见烟雾后,再抽气 5 min。关闭抽气泵,取出燃烧试样残余物,将各吸收管吸收液转移至 500 mL 烧瓶中,然后用 150 mL 丙酮分 3 次洗净成烟装置内路,洗液倒入同一 500 mL 烧瓶中。将烧瓶置于蒸发仪上。蒸至溶液约 40 mL 为止,取下烧瓶使其恢复室温,用与标样同一支移液管加入 10 mL 内标液,摇匀。

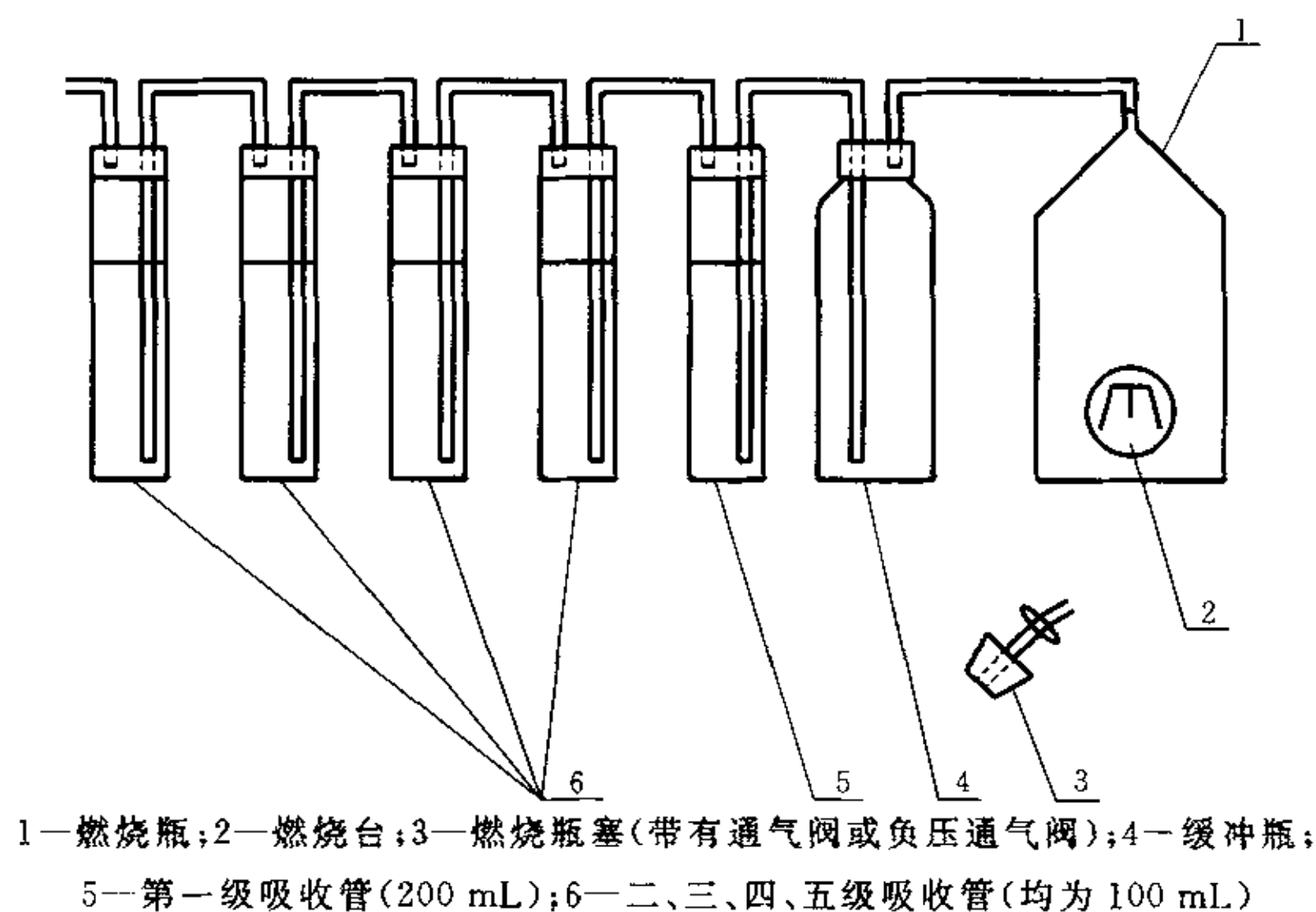


图 4 成烟及收集装置图

4.10.5 测定

4.10.5.1 烟中有效成分含量的测定

按 4.3.5 气相色谱操作条件,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 1.0%,按照标样溶液,试样溶液,试样溶液,标样溶液的顺序进行。求出每次进样百菌清和邻二苯基苯的峰面积比。

4.10.5.2 计算

收集的烟中有效成分占原试样中质量分数 $X_4(\%)$ 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{\gamma_2 m_1 P}{\gamma_1 m_2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

以质量分数表示的百菌清成烟率 $X_5(\%)$ 按式(5)计算:

$$X_5(\%) = \frac{X_4}{X_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

γ_1 ——标样溶液中百菌清与内标物峰面积之比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中百菌清与内标物峰面积之比的平均值;

X_1 ——试样中百菌清的质量分数, %。

4.10.6 允许差

两次平行测定结果之差不应大于 5%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.11 加速贮存试验

4.11.1 方法提要

通过加压热贮试验,使产品加速老化,预测常温贮存产品性能的变化。

4.11.2 试验步骤

将 20 g 试样放入塑料袋中密封,置于烘箱中,在 $54\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,贮存 14 d。取出试样,放入干燥器中,使试样冷至室温。在 24 h 内,按 4.3、4.10 完成对有效成分含量和成烟率的测定。有效成分含量和成烟率符合本标准要求为合格。

4.12 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 百菌清烟粉粒剂的标志、标签、包装,应符合 GB 3796—1999 中的有关规定。

5.2 本产品采用塑料袋包装,每袋(或每盒)净质量为 50 g、100 g,外包装采用钙塑箱或瓦楞纸箱,每箱净质量不超过 10 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 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:本品为低毒制剂,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,应远离燃放地点。如发生中毒现象,应请医生采取抢救措施或进行治疗。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,百菌清烟粉粒剂的保证期,从生产日期算起为 2 年。

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 $1.2\ \mu\text{m}$ SE-54 的 $30\ \text{m} \times 0.53\ \text{mm}$ (id) 毛细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

甲苯:不含有干扰分析的杂质;

六氯苯标样:已知含量, $\geq 99\%$;

固定液:SE-54。

A2.1 仪器

a) 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;

b) 毛细管色谱柱: $30\ \text{m} \times 0.53\ \text{mm}$ (id) 壁涂 SE-54,液膜厚度 $1.2\ \mu\text{m}$;

c) 微量注射器: $5\ \mu\text{L}$ 。

A2.2 气相色谱仪操作条件

a) 温度($^{\circ}\text{C}$):检测室:300;汽化室:300;柱室:200。

b) 气体(kPa):载气(高纯氮):40;空气:50;氢气:60。

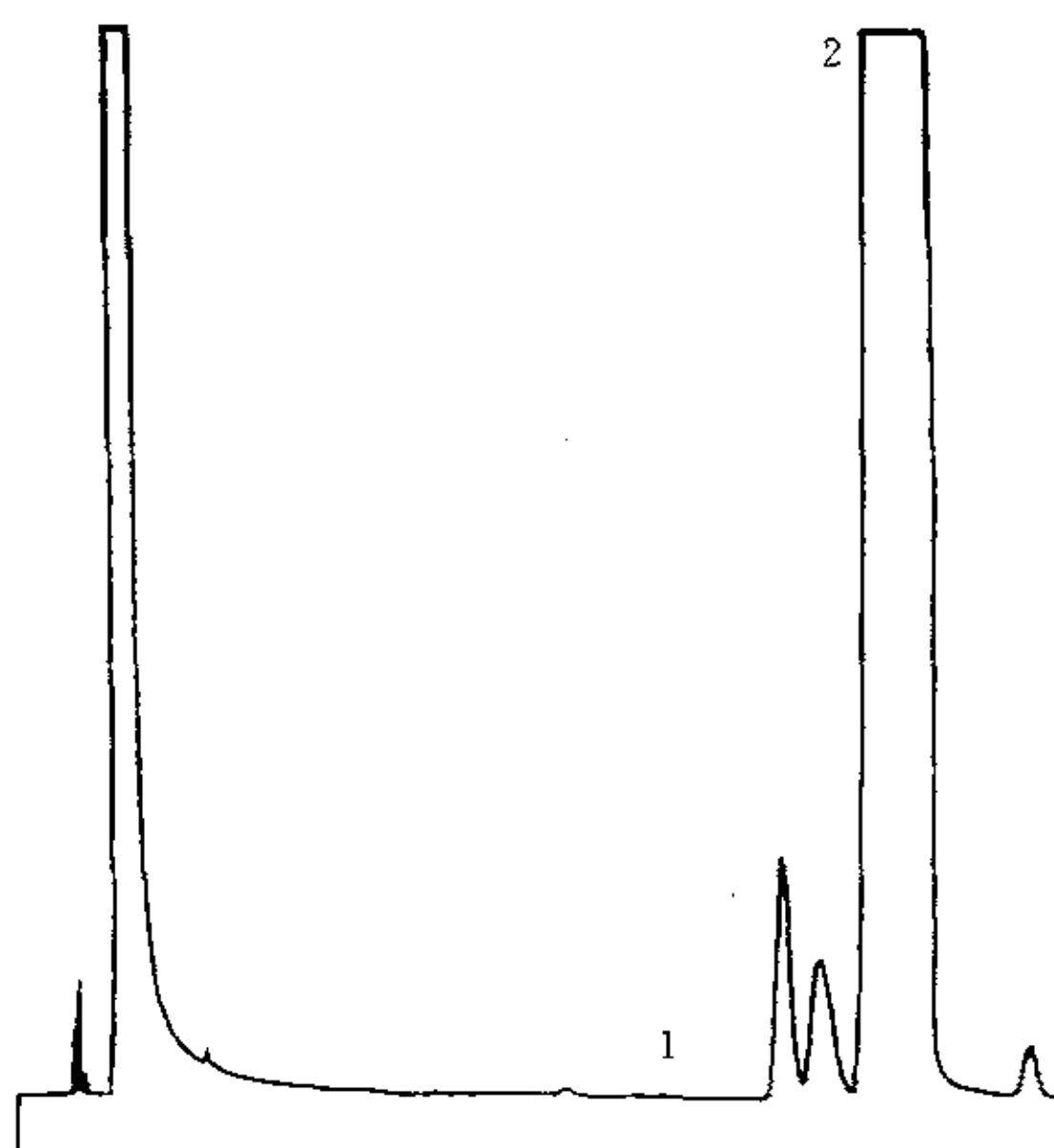
c) 分流比:70:1。

d) 量程: 10^2 。

e) 进样体积: $1\ \mu\text{L}$ 。

f) 保留时间(min):六氯苯:8.98;百菌清:12.58。

在上述气相色谱操作条件下试样的典型色谱图如图 A1。



1—六氯苯;2—百菌清

图 A1 百菌清试样中六氯苯的气相色谱图

上述气相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 六氯苯标样溶液

准确称取 0.05 g(精确至 0.000 2 g)六氯苯标样于 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,用甲苯溶解并稀释至刻度,摇匀。

A3.2 测定

在上述气相色谱操作条件下待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,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、标样溶液的顺序进行测定。

A3.3 计算

将测得的两次试样溶液及试样前后两次标样溶液中六氯苯的峰面积进行平均。六氯苯的质量分数 $X(\%)$ 按式(A1)计算:

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

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 ——六氯苯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中六氯苯的质量分数, %;

500——标样溶液与试样溶液稀释体积之比。

A3.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,应不大于 $\pm 20\%$ 。