

中华人民共和国国家标准

GB 22617—2008

精噁唑禾草灵水乳剂

Fenoxaprop-P-ethyl emulsifiable, oil in water

2008-12-17

2009-06-01

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的第 3 章、第 5 章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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:农业部农药检定所。

本标准参加起草单位:安徽丰乐农化有限公司、江苏天容集团股份有限公司、浙江海正化工股份有限公司、杭州宇龙化工有限公司。

本标准主要起草人:姜宜飞、王国联、于荣、单炜力、陈铁春、王桂英、王强、王天胜、徐黎婷。

精噁唑禾草灵水乳剂

本产品有效成分精噁唑禾草灵的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

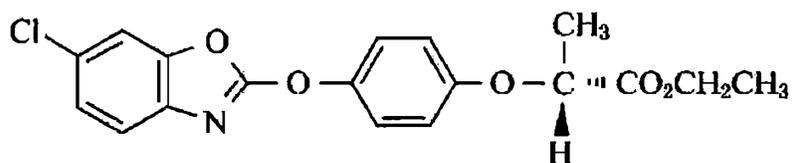
ISO 通用名称：fenoxaprop-P-ethyl

CIPAC 数字代号：484

CA 登记号：71283-80-2

化学名称：(R)-2-[4-(6-氯-1,3-苯并噁唑-2-基氧)苯氧基]丙酸乙酯

结构式：



实验式： $C_{18}H_{16}ClNO_5$

相对分子质量：361.8(按 2007 年国际相对原子质量计)

生物活性：除草

熔点：89 °C~91 °C

蒸气压(20 °C)：530 nPa

溶解度(g/L, 20 °C)：水 7×10^{-4} (pH5.8)，丙酮 200，甲苯 200，乙酸乙酯 >200，乙醇约 24

稳定性：50 °C 稳定 90 d，对光不敏感，遇酸、碱分解

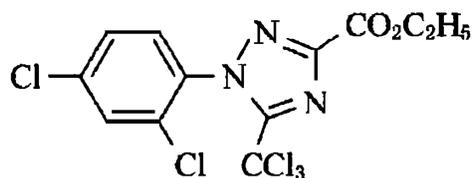
本产品中安全剂解草唑的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：fenchlorazole-ethyl

CA 登记号：103112-35-2

化学名称：1-(2,4-二氯苯基)-5-三氯甲基-1H-1,2,4-三唑-3-羧酸乙酯

结构式：



实验式： $C_{12}H_8Cl_5N_3O_2$

相对分子质量：403.5(按 2007 年国际相对原子质量计)

生物活性：除草剂安全剂

熔点：108 °C~112 °C

蒸气压(20 °C)：890 nPa

溶解度(g/L, 20 °C)：水 9×10^{-4} (pH4.5)，正己烷 2.5，甲醇 27，甲苯 270，丙酮 360，二氯甲烷 >500

1 范围

本标准规定了精噁唑禾草灵水乳剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由精噁唑禾草灵原药、安全剂解草唑与助剂制成的精噁唑禾草灵水乳剂。

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 值的测定方法
- GB/T 1603 农药乳液稳定性测定方法
- GB/T 1604 商品农药验收规则
- GB/T 1605—2001 商品农药采样方法
- GB/T 4472 化工产品密度、相对密度测定通则
- GB 4838 农药乳油包装
- GB/T 14825 农药悬浮率测定方法
- GB/T 19136 农药热贮稳定性测定方法
- GB/T 19137 农药低温稳定性测定方法

3 要求

3.1 组成和外观:本品应由符合标准的精噁唑禾草灵原药、安全剂解草唑与适宜的助剂在水相中形成的稳定乳状液,久置后允许有少量分层,轻微摇动或搅动应是均匀的。

3.2 精噁唑禾草灵水乳剂应符合表 1 要求。

表 1 精噁唑禾草灵水乳剂控制项目指标

项 目		指 标		
		6.9%	7.5%	69 g/L
精噁唑禾草灵质量分数 ^a / % 或质量浓度(20 ℃)/(g/L)		6.9 ^{+0.7} _{-0.7}	7.5 ^{+0.7} _{-0.7}	6.8 ^{+0.7} _{-0.7}
		—	—	69 ⁺⁷ ₋₇
解草唑质量分数 ^b / %	≥	标示值(精确至小数点后 1 位)		
pH 值范围		5.0~9.0		
乳液稳定性(稀释 200 倍)		合格		
倾倒性	倾倒后残余物质量分数/ %	≤	5.0	
	洗涤后残余物质量分数/ %	≤	0.5	
持久起泡性(1 min 后)/mL		≤	25	
低温稳定性 ^c		合格		
热贮稳定性 ^c		合格		
<p>^a 当质量发生争议时,以精噁唑禾草灵质量分数为仲裁。</p> <p>^b 是否添加安全剂由作物对象决定;允许使用其他安全剂,检测方法及其相应的指标要求可在全国农药标准化技术委员会获得。</p> <p>^c 正常生产时,低温稳定性和热贮稳定性试验,每 3 个月至少进行 1 次。</p>				

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.2“液体制剂采样”进行。用随机数表法确定抽样的包装件,最终抽样量不少于 1 000 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与精噁唑禾草灵质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某两色谱峰的保留时间与噁唑禾草标样溶液中两个对映体的色谱峰的保留时间,其相

对差值应在 1.5% 以内。

4.3 精噁唑禾草灵、解草唑质量分数的测定

4.3.1 噁唑禾草灵、解草唑质量分数的测定

4.3.1.1 方法提要

试样用流动相溶解,以正己烷和异丙醇为流动相,使用 ZORBAX SIL 为填料的不锈钢柱和可变波长紫外检测器,对试样中的噁唑禾草灵、解草唑进行正相高效液相色谱分离和测定,外标法定量。也可使用毛细管气相色谱法测定噁唑禾草灵的质量分数,色谱操作条件参见附录 A。

4.3.1.2 试剂和溶液

正己烷:色谱纯;

异丙醇:色谱纯;

噁唑禾草灵标样:已知质量分数 $w \geq 99.0\%$;

解草唑标样:已知质量分数 $w \geq 99.0\%$ 。

4.3.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:250 mm×4.6 mm(i. d.) 不锈钢柱,内装 ZORBAX SIL、粒径为 5 μm 的填料;

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm ;

微量进样器:100 μL ;

定量进样管:10 μL ;

超声波清洗器。

4.3.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相: ψ (正己烷:异丙醇)=90:10;

流量:0.8 mL/min;

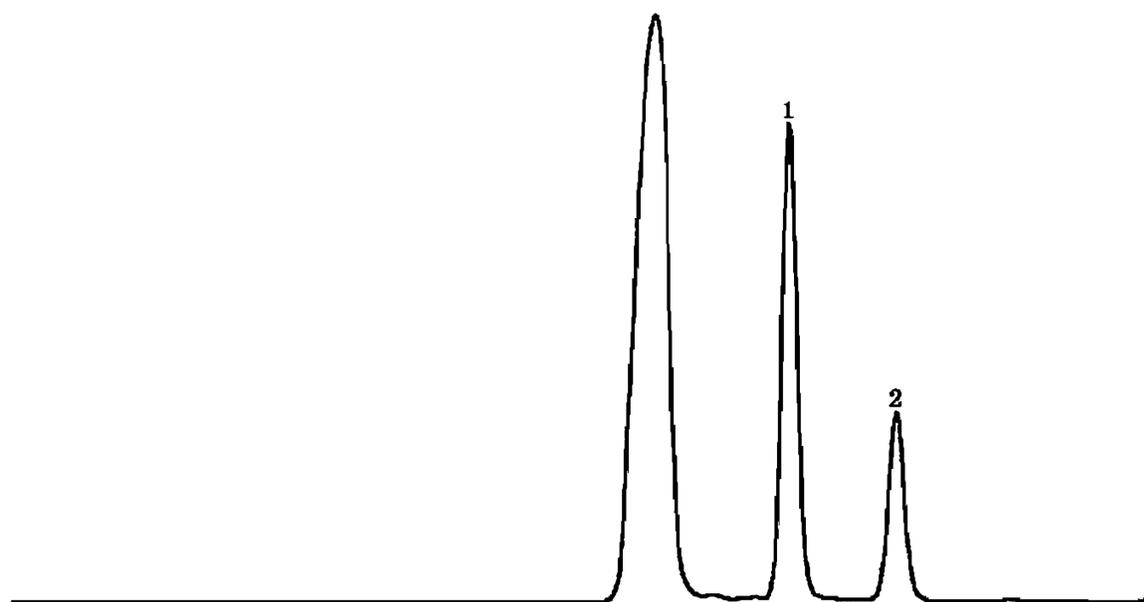
柱温:室温;

检测波长:230 nm;

进样体积:10 μL ;

保留时间:噁唑禾草灵 4.8 min,解草唑 5.5 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,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的噁唑禾草灵水乳剂高效液相色谱图见图 1。



1——噁唑禾草灵;

2——解草唑。

图 1 精噁唑禾草灵水乳剂的高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的制备

称取噁唑禾草灵标样 0.05 g、解草唑标样 0.03 g (精确至 0.000 2 g), 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 80 mL 流动相, 在超声波浴槽中振荡 5 min 使试样溶解, 取出冷却至室温后, 用流动相稀释至刻度, 摇匀。

4.3.1.5.2 试样溶液的制备

称取含噁唑禾草灵 0.05 g 的试样(精确至 0.000 2 g), 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 80 mL 流动相, 在超声波浴槽中振荡 5 min 使试样溶解, 取出冷却至室温后, 用流动相稀释至刻度, 摇匀, 过滤。

4.3.1.5.3 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, 直至相邻两针噁唑禾草灵峰面积的相对变化小于 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测定。

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噁唑禾草灵(解草唑)峰面积分别进行平均。试样中噁唑禾草灵(解草唑)的质量分数 w_1 (%) 按式(1)计算, 质量浓度 ρ_1 (g/L) 按式(2)计算:

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

$$\rho_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \times d \times 10 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中, 噁唑禾草灵(解草唑)峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中, 噁唑禾草灵(解草唑)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);

w ——标样中噁唑禾草灵(解草唑)的质量分数, %;

d ——20 °C 时试样的密度, 单位为克每毫升(g/mL)(按 GB/T 4472 中“密度计法”进行测定)。

4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果相对误差, 应不大于 5%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 R-对映体比例的测定

4.3.2.1 方法提要

试样用流动相溶解, 以正己烷和乙醇为流动相, 使用 Chiralcel OK 为填料的不锈钢手性柱和可变波长紫外检测器, 对试样中的噁唑禾草灵 R-对映体进行正相高效液谱分离和测定, 也可使用分离效果相当的其他手性柱或流动相。

4.3.2.2 试剂和溶液

正己烷: 色谱纯;

乙醇: 色谱纯;

噁唑禾草灵标样: 已知质量分数 $w \geq 99.0\%$ 。

4.3.2.3 仪器

高效液相色谱仪: 具有可变波长紫外检测器;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱: 250 mm × 4.6 mm(i. d.) 不锈钢手性柱, 内装 Chiralcel OK、粒径为 10 μm 的填料;

过滤器: 滤膜孔径约 0.45 μm;

微量进样器: 100 μL;

定量进样管: 20 μL;

超声波清洗器。

4.3.2.4 高效液相色谱操作条件

流动相： ϕ (正己烷：乙醇)=50：50；

流量：1.3 mL/min；

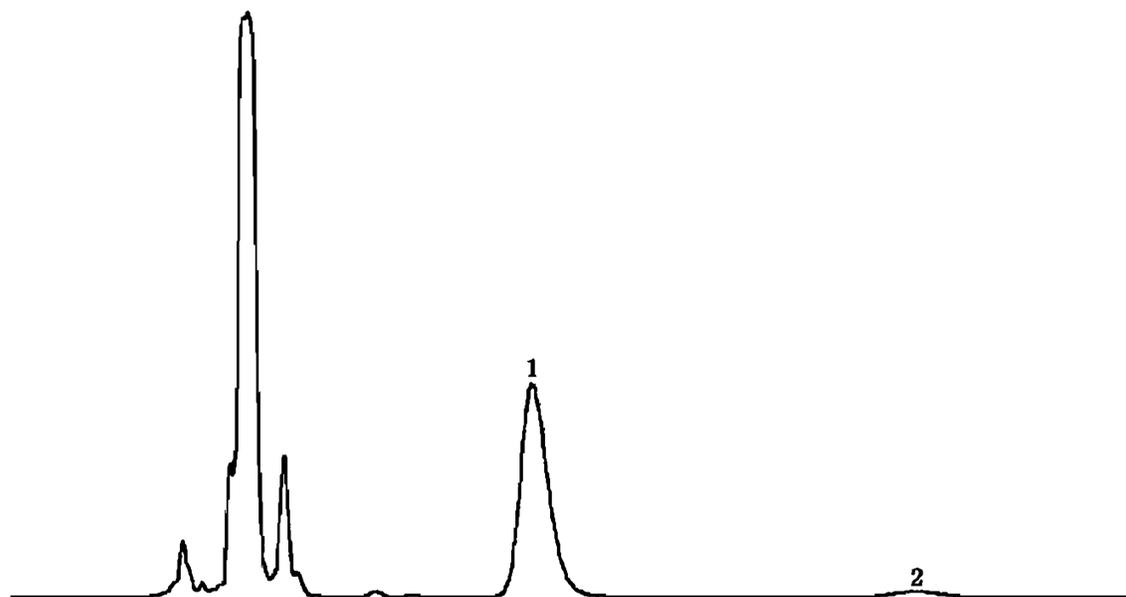
柱温：室温；

检测波长：280 nm；

进样体积：20 μ L；

保留时间：*R*-对映体(精噁唑禾草灵)8.4 min, *S*-对映体 14.5 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,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的精噁唑禾草灵水乳剂高效液相色谱图见图 2。



1——*R*-对映体(精噁唑禾草灵)；

2——*S*-对映体。

图 2 精噁唑禾草灵水乳剂的高效液相色谱图

4.3.2.5 测定步骤

4.3.2.5.1 标样溶液的制备

称取噁唑禾草灵标样约 0.05 g,置于 100 mL 容量瓶中,用流动相溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.5.2 试样溶液的制备

称取约含精噁唑禾草灵 0.05 g 的试样,置于 100 mL 容量瓶中,用流动相溶解并稀释至刻度,摇匀,过滤。

4.3.2.5.3 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,直至相邻两针噁唑禾草灵 *R*-对映体、*S*-对映体峰面积的相对变化小于 1.0%(两个对映体的面积比应为 50：50,偏差不超过 1%。若超过 1%,计算噁唑禾草灵 *R*-对映体比例时应加以校正),然后注入两针试样溶液。

4.3.2.6 计算

试样中噁唑禾草灵 *R*-对映体的比例 K ,按式(3)计算：

$$K = \frac{A_R}{A_R + A_S} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

A_R ——两针试样溶液中,噁唑禾草灵 *R*-对映体峰面积的平均值；

A_S ——两针试样溶液中,噁唑禾草灵 *S*-对映体峰面积的平均值。

当标样溶液中噁唑禾草灵 *R*-对映体面积超出两个对映体面积之和的(50 \pm 1)% 时,试样中噁唑禾草灵 *R*-对映体的比例 K' ,按式(4)计算：

$$K' = \frac{A_R}{A_R + A_S(A'_R/A'_S)} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A'_R ——两针标溶液中, 噁唑禾草灵 R-对映体峰面积的平均值;

A'_S ——两针标样溶液中, 噁唑禾草灵 S-对映体峰面积的平均值。

4.3.3 精噁唑禾草灵质量分数的计算

试样中精噁唑禾草灵的质量分数 w_2 (%)按式(5)计算, 质量浓度 ρ_2 (g/L)按式(6)计算:

$$w_2 = w_1 \times K \dots\dots\dots(5)$$

$$\rho_2 = \rho_1 \times K \dots\dots\dots(6)$$

当标样溶液中噁唑禾草灵 R-对映体面积超出两个对映体面积之和的(50±1)% 时, 试样中精噁唑禾草灵的质量分数 w'_2 (%), 按式(7)计算, 质量浓度 ρ'_2 (g/L)按式(8)计算:

$$w'_2 = w_1 \times K' \dots\dots\dots(7)$$

$$\rho'_2 = \rho_1 \times K' \dots\dots\dots(8)$$

4.4 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.5 乳液稳定性试验

试样用标准硬水稀释 200 倍, 按 GB/T 1603 进行试验, 上无浮油, 下无沉淀为合格。

4.6 倾倒性试验

4.6.1 方法提要

将置于容器中的水乳剂试样放置一定时间后, 按照规定程序进行倾倒, 测定滞留在容器内试样的量; 将容器用水洗涤后, 在测定容器内的试样量。

4.6.2 仪器

具磨口塞量筒; 500 mL±2 mL; 量筒高度 39 cm, 上、下刻度间距 25 cm(或相当的适用于测定倾倒性的其他容器)。

4.6.3 试验步骤

混合好足量样品, 及时将其中的一部分置于已称量的量筒(包括塞子)中, 装到量筒体积的 8/10 处, 塞紧磨口塞, 称量, 放置 24 h。打开塞子, 将量筒由直立位置旋转 135°, 倾倒 60 s, 再倒置 60 s, 重新称量筒和塞子。

将相当于 80%量筒体积的水(20 °C)倒入量筒中, 塞紧磨口塞, 将量筒倾倒 10 次后, 按上述操作倾倒内容物, 第三次称量量筒和塞子。

4.6.4 计算

倾倒后的残余物质量分数 w_3 (%)和洗涤后的残余物质量分数 w_4 (%)分别按式(9)和式(10)计算:

$$w_3 = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \dots\dots\dots(9)$$

$$w_4 = \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \dots\dots\dots(10)$$

式中:

m_1 ——量筒、磨口塞和试样的质量, 单位为克(g);

m_2 ——倾倒后, 量筒、磨口塞和残余物的质量, 单位为克(g);

m_3 ——洗涤后, 量筒、磨口塞和残余物的质量, 单位为克(g);

m_0 ——量筒、磨口塞恒量后的质量, 单位为克(g)。

4.7 持久起泡性试验

4.7.1 方法提要

将规定量的试样与标准硬水混合, 静止后记录泡沫体积。

4.7.2 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。

4.7.3 仪器

具磨口塞量筒：250 mL（分度值 2 mL，0~250 mL 刻度线 20 cm~21.5 cm，250 mL 刻度线到塞子底部 4 cm~6 cm）。

工业天平：感量 0.1 g，载量 500 g。

4.7.4 测定步骤

将量筒加标准硬水至 180 mL 刻度线处，置量筒于天平上，称入试样 1.0 g（精确至 0.1 g），加硬水至距量筒底部 9 cm 的刻度线处，盖上塞，以量筒底部为中心，上下颠倒 30 次（每次 2 s）。放在试验台上静置 1 min，记录泡沫体积。

4.8 低温稳定性试验

按 GB/T 19137 中“乳剂和均相液体制剂”进行。经轻微搅动，应无可见的粒子和油状物。

4.9 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136 中“液体制剂”进行。热贮后的精噁唑禾草灵和解草唑质量分数允许降至热贮前质量分数的 95%，乳液稳定性仍应符合标准要求。

4.10 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值的处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 精噁唑禾草灵水乳剂的标志、标签、包装，应符合 GB 4838 的规定。

5.2 精噁唑禾草灵水乳剂包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.3 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。

5.4 安全：本品属低毒除草剂农药。中毒症状为恶心、呕吐，继后出现嗜睡，肢端感觉麻木，重者肌肉颤动、抽搐、昏迷、呼吸衰竭。使用本品应戴防护手套、口罩和护目镜，穿干净的防护服，施药后立即用肥皂水洗净，避免皮肤和眼睛接触药液。如果误服，应立即催吐、洗胃，也可用活性炭与轻泻剂，对症治疗。

5.5 保证期：在规定的贮运条件下，精噁唑禾草灵水乳剂的保证期，从生产日期算起为 2 年。

附录 A
(资料性附录)

噁唑禾草灵质量分数毛细管气相色谱测定方法

A.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以邻苯二甲酸二环己酯为内标,用 HP-5(5%苯甲基硅酮)涂壁的石英毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的噁唑禾草灵进行气相色谱分离和测定,内标法定量。

A.2 试剂和溶液

丙酮;

噁唑禾草灵标样:已知质量分数 $w \geq 99.0\%$;

内标物:邻苯二甲酸二环己酯,应不含有干扰分析的杂质;

内标溶液:称取邻苯二甲酸二环己酯 5 g,置于 1 000 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

A.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:30 m×0.32 mm(i. d.)石英毛细管柱,内壁涂 HP-5(5%苯甲基硅酮),膜厚 0.25 μm 。

A.4 气相色谱操作条件

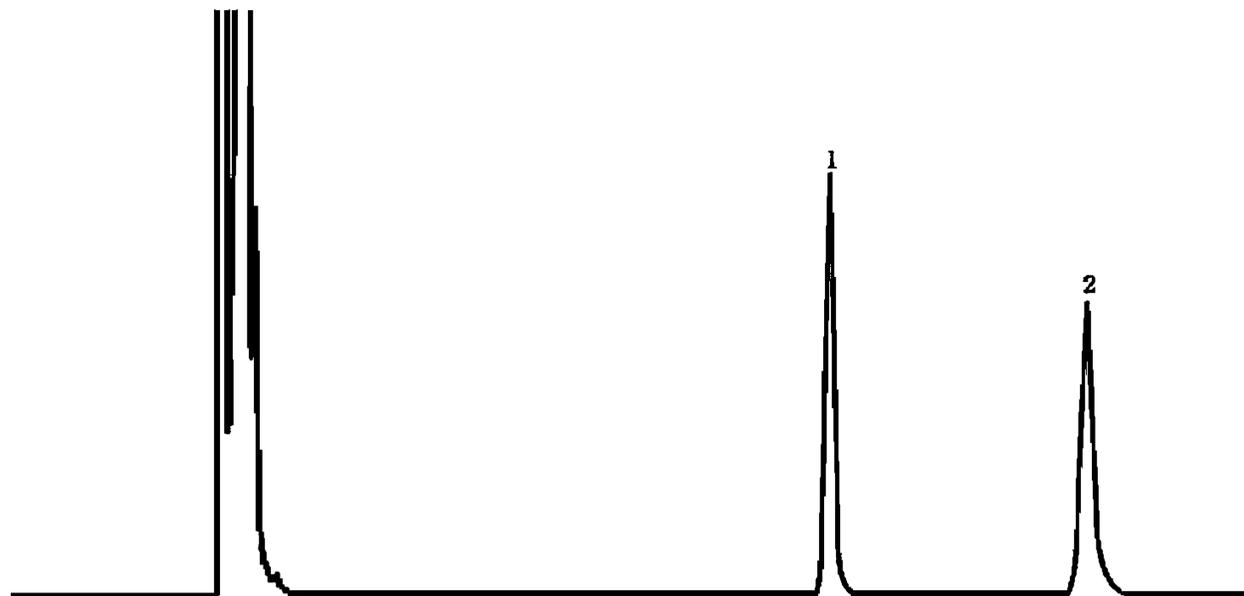
温度($^{\circ}\text{C}$):柱室 250,气化室 260,检测室 270;

气体流量(mL/min):载气(N_2)1.5,氢气 30,空气 300;

进样量:1.0 μL ;

保留时间:噁唑禾草灵约 7.8 min,邻苯二甲酸二环己酯约 5.9 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,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的精噁唑禾草灵水乳剂气相色谱图见图 A.1。



1——内标物(邻苯二甲酸二环己酯);
2——噁唑禾草灵。

图 A.1 精噁唑禾草灵水乳剂气相色谱图

A.5 测定步骤

A.5.1 标样溶液的制备

称取噁唑禾草灵标样 0.07 g(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

A.5.2 试样溶液的制备

称取含噁唑禾草灵 0.07 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用与 A.5.1 同一支移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

A.5.3 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,直至相邻两针噁唑禾草灵与内标物峰面积比的相对变化小于 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测定。

A.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噁唑禾草灵与内标物峰面积比分别进行平均。试样中噁唑禾草灵的质量分数 w_1 (%),按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{r_2 \times m_1 \times w}{r_1 \times m_2} \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

r_1 ——标样溶液中,噁唑禾草灵与内标物峰面积比平均值;

r_2 ——试样溶液中,噁唑禾草灵与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中噁唑禾草灵的质量分数,%。

A.7 允许差

两次平行测定结果相对误差,应不大于 5%,取其算术平均值作为测定结果。