

ICS 65.100.30
G 25
备案号:18219—2006

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3884—2006

代森锰锌·霜脍氰可湿性粉剂

Mancozeb · Cymoxanil Wettable Powders

2006-07-26 发布

2007-03-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

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(CSBTS/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:上海杜邦农化有限公司、利民化工有限责任公司。

本标准主要起草人:张丕龙、武铁军、朱正霏、倪二宝、刘芳、陈斌。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

代森锰锌·霜脍氰可湿性粉剂

该产品有效成分代森锰锌·霜脍氰的其他名称、结构式和基本物化参数如下。

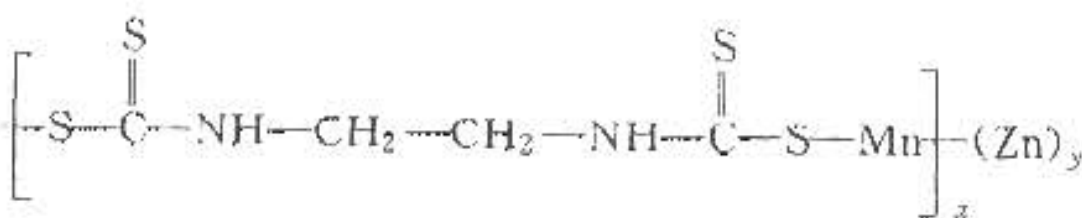
a) 代森锰锌

ISO 通用名称:mancozeb

CIPAC 数字代号:34

化学名称:1,2-亚乙基双(二硫代氨基甲酸)锰与锌的配位络合物

结构式:



实验式:(C₄H₆N₂S₄Mn)_x(Zn)_y

相对分子质量:271 (按 2001 年国际相对原子质量计,按含 Mn20 %及 Zn2.55 %计算)

生物活性:杀菌

熔点:在 192℃~204℃分解

沸点:在 20℃可忽略

闪点:137.8℃

溶解度:水(pH 7.5 25℃)6.2mg/kg;在大多数有机溶剂中不溶解;可溶于强螯合剂溶液中,但不能回收

稳定性:一般在干燥贮存条件下稳定,在加热及潮湿条件下慢慢分解;水解速率(25℃)DT₅₀ 20 d (pH 5),17 h (pH 7),34 h(pH 9);亚乙基双(二硫代氨基甲酸)盐在环境中可迅速水解、氧化、光解及代谢,土壤 DT₅₀ 6 d~15 d;在密闭容器中及隔热条件下可稳定存放两年以上

b) 霜脍氰

ISO 通用名称:Cymoxanil

CIPAC 数字代号:332

化学名称:1-(2-氰基-2 甲氧基亚胺基)-3-乙基脲

结构式:



实验式:C₇H₁₀N₄O₃

相对分子质量:198.2 (按 2001 年国际相对原子质量计)

生物活性:杀菌

熔点:160℃~161℃

蒸气压(20℃):1.5×10⁻²mPa

溶解度(20℃,g/L):水(pH 5) 8.9×10² mg/kg;甲苯 5.29;正己烷 1.85;乙腈 57;乙酸乙酯 28;正辛醇 1.29;二氯甲烷 133;甲醇 22.9;丙酮 62.4 ;二甲基甲酰胺 185;氯仿 105;苯 2

稳定性:在一般贮存条件下和在中性或弱酸介质中稳定;7 天内在土壤中损失 50%;水解速率:DT₅₀ 148 d (pH 5),34 h(pH 7),31 min(pH 9);对光敏感

1 范围

本标准规定了代森锰锌·霜脍氰可湿性粉剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由代森锰锌、霜脲氰原药、适宜的助剂和填料加工成的代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 1600 农药水分测定方法
- GB/T 1601 农药 pH 值的测定方法
- 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
- GB/T 5451 农药可湿性粉剂润湿时间测定方法
- GB/T 14825 农药可湿性粉剂悬浮率测定方法
- GB/T 16150 农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法
- GB/T 19136 农药热贮稳定性测定方法

3 要求

- 3.1 组成和外观:本品应由符合标准的代森锰锌·霜脲氰原药与适宜的助剂和填料加工制成,为均匀的疏松粉末,不应有团块。
- 3.2 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂应符合表 1 要求。

表 1 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂控制项目指标

项 目	指 标
代森锰锌质量分数/%	≥ 64.0
霜脲氰质量分数/%	≥ 8.0
代森锰锌悬浮率/%	≥ 70
霜脲氰悬浮率/%	≥ 90
水分/%	≤ 3.0
润湿时间/s	≤ 60
细度(通过 45 μm 试验筛)/%	≥ 98
pH 值范围	6.0~8.0
热贮稳定性 ^a	合格
^a 热贮稳定性试验在正常生产情况下,每半年至少检验一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—2001 中“固体制剂的采样”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200 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 代森锰锌鉴别试验——点滴比色试验

4.2.1.1 试剂和仪器

双硫脲： $\geq 99.0\%$ ；

中性双硫脲溶液：1 g/kg 三氯甲烷溶液；

酸性双硫脲溶液：取中性双硫脲溶液 2 mL，加入冰乙酸 0.25 mL，用三氯甲烷稀释至 10 mL，摇匀；

滤纸：whatman No. 1 或性能相当的；

点滴器：熔点测定用毛细管。

4.2.1.2 测定步骤

4.2.1.2.1 “斑点”的制作

试验 1“斑点”的制作：称取试样约 0.5 g，加入 2 mL~3 mL 水，充分搅拌，使样品分散。用点滴器将制备好的试样点到滤纸上，共点 2 个样，编号为 1-1, 1-2，“斑点”的要求为：中心粉点（固体粉末状）直径约为 5 mm，粉点外圆形环（溶液润湿形成的外环）直径约为 20 mm，点完后，使其自然晾干。

试验 2“斑点”的制作：称取试样约 0.5 g，加入 2 mL~3 mL 三氯甲烷，充分搅拌，使样品分散。用点滴器将制备好的试样点到滤纸上，共点 2 个样，编号为 2-1, 2-2，“斑点”的要求为：中心粉点（固体粉末状）直径约为 5 mm，粉点外圆形环（溶液润湿形成的外环）直径约为 20 mm，点完后，使其自然晾干。

4.2.1.2.2 鉴定

试验 1：使用点滴器，吸取酸性双硫脲溶液，滴至斑点 1-1 上，中心粉点应显黄色，外环显粉红色（重复一次，点至 1-2 上）。

试验 2：使用点滴器，吸取中性双硫脲溶液，滴至斑点 2-1 上，中心粉点开始应显黄色，然后迅速变为强的亮紫粉红色（重复一次，点至 2-2 上）。

如试验结果同时满足试验 1 和 2，便可确认试样为代森锰锌。

4.2.2 霜脍氰鉴别试验

液相色谱法——本鉴别试验可与霜脍氰含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下，试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中霜脍氰色谱峰的保留时间，其相对差值应在 1.5% 以内。

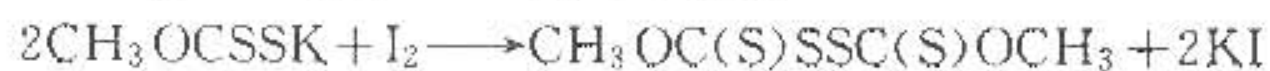
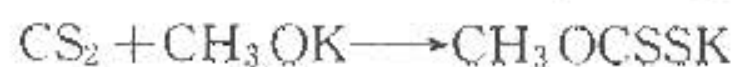
4.3 代森锰锌·霜脍氰质量分数的测定

4.3.1 代森锰锌的质量分数测定

4.3.1.1 方法提要

试样于煮沸的氢碘酸-冰乙酸溶液中分解，生成乙二胺盐、二硫化碳及干扰分析的硫化氢气体，先用乙酸铅溶液吸收硫化氢，再以氢氧化钾-甲醇溶液吸收生成的二硫化碳，生成甲基磺原酸钾，用乙酸中和后，在弱酸介质中立即以碘标准滴定溶液滴定。

反应式如下：



4.3.1.2 试剂和溶液

甲醇；

57% 氢碘酸；

冰乙酸：30% 溶液；

乙酸铅：100 g/L 溶液；

氢氧化钾-甲醇溶液：110 g/L，使用前配制；

氢碘酸-冰乙酸溶液： $\phi(57\% \text{ 氢碘酸} + \text{冰乙酸}) = 1 + 9$ ，使用前配制；

碘标准滴定溶液： $C(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$ 按 GB 601 配制和标定；

酚酞指示液：10 g/L 按 GB 603 配制；

淀粉指示液:10 g/L 按 GB 603 配制。

4.3.1.3 仪器回收率的测定

称取已知含量的二乙基二硫代氨基甲酸钠 0.2 g(精确至 0.000 2 g),其他操作步骤同 4.3.1.5,以二乙基二硫代氨基甲酸钠为试验物完成整个过程来检查仪器及试剂。若测定正确,则将得到 99 %~101 %的回收率。

4.3.1.4 仪器

按图 1。

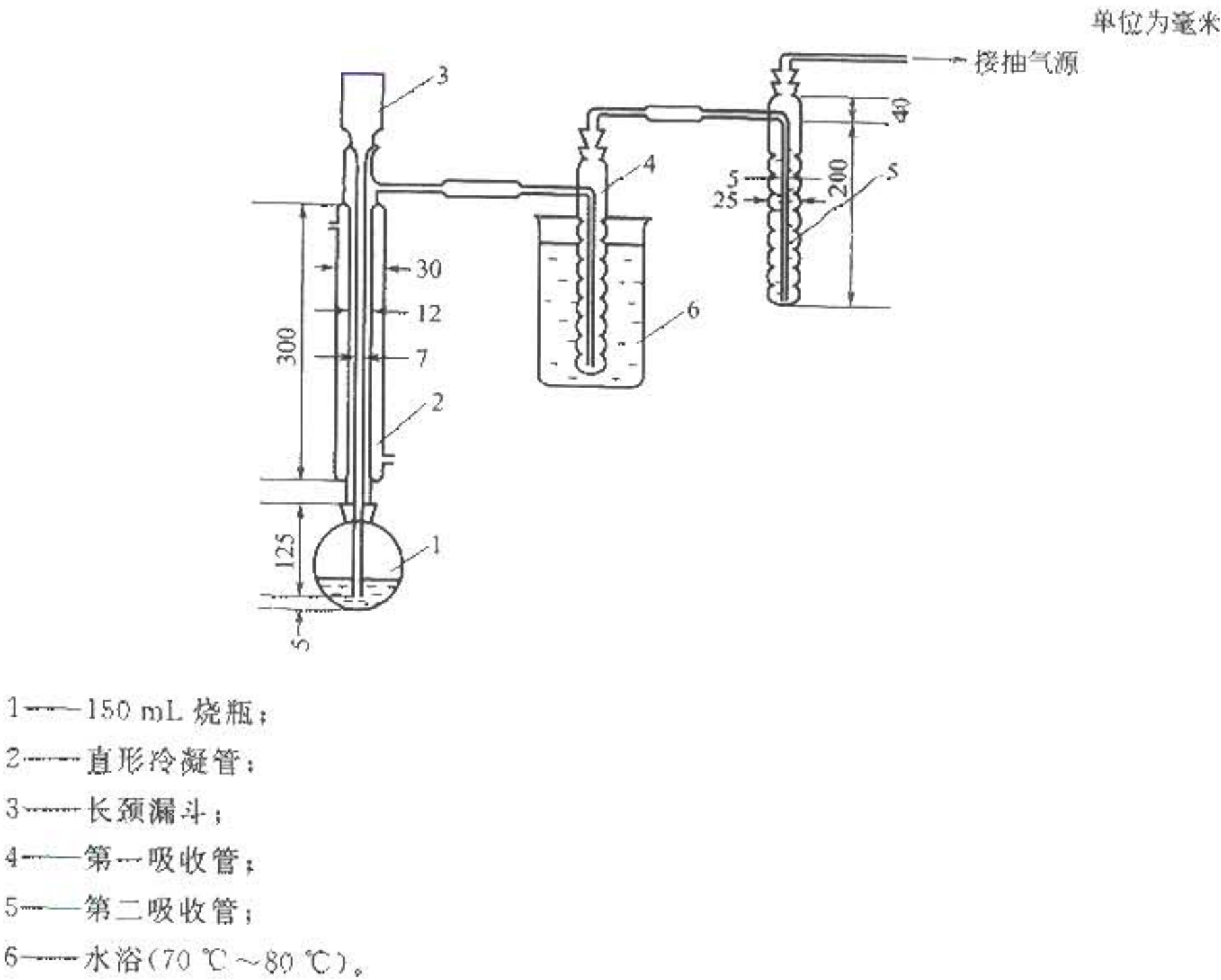


图 1 分解吸收装置

4.3.1.5 测定步骤

称取约含代森锰锌 0.2 g(精确至 0.000 2 g)的试样于干净的圆底烧瓶中。第一吸收管加 50 mL 乙酸铅溶液,第二吸收管加 50 mL 氢氧化钾-甲醇溶液。连接分解吸收装置,检查装置的密封性。打开冷却水,开启抽气源,控制抽气速度,以每秒 4 个~6 个气泡均匀稳定地通过吸收管。

通过长颈漏斗向圆底烧瓶加 50 mL 氢碘酸-冰乙酸溶液,摇动均匀,同时立即加热烧瓶,小心控制防止反应液上升至进样管,保持微沸 50 min,停止加热。拆开装置,取下第二吸收管,将内容物用 200 mL 水分 5 次洗入 500 mL 锥形瓶中,以酚酞指示液检查吸收管,洗至管内无内残物,用 30 %冰乙酸溶液中和至酚酞退色,再过量 3 滴~4 滴。立即用碘标准滴定溶液滴定,同时不断摇动,近终点时加 3 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液呈浅灰紫色。同时作空白测定。

4.3.1.6 计算

试样中代森锰锌的质量分数 $w_1(\%)$ 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{c(V_1 - V_2)M}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- V_1 ——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量，单位为克(g)；
 c ——碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
 M ——代森锰锌的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) $\{M[\frac{1}{2}(C_4H_6N_2S_4Mn)_x(Zn)_y] = 135.5\}$ 。

4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 1.0 %，取其算术值作为测定结果。

4.3.2 霜脲氰质量分数的测定

4.3.2.1 方法提要

试样用流动相溶解，以甲醇+水为流动相，使用 ODS 为填充物的不锈钢柱和紫外检测器，对试样中的霜脲氰进行反相液相色谱分离和测定。

4.3.2.2 试剂和溶液

甲醇：色谱纯；
水：二次蒸馏水；
霜脲氰标样：已知含量， $\geq 99.0\%$ 。

4.3.2.3 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：200 mm×4.6 mm(i. d.) 不锈钢柱，内装 ODS(C18) 5 μ m 填充物(或具有相同柱效的其他液相色谱柱)；
过滤器：滤膜孔径约 0.45 μ m；
微量进样器：50 μ L。

4.3.2.4 液相色谱操作条件

流动相： ϕ (甲醇+水)=36+64(冰乙酸调节 pH=4)，经滤膜过滤，并进行脱气；
流动相流量：1 mL/min；
柱温：室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}$ C)；
检测波长：240 nm；
进样体积：5 μ L；
保留时间：霜脲氰 8.7 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。典型的代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂的液相色谱图见图 2。

4.3.2.5 测定步骤

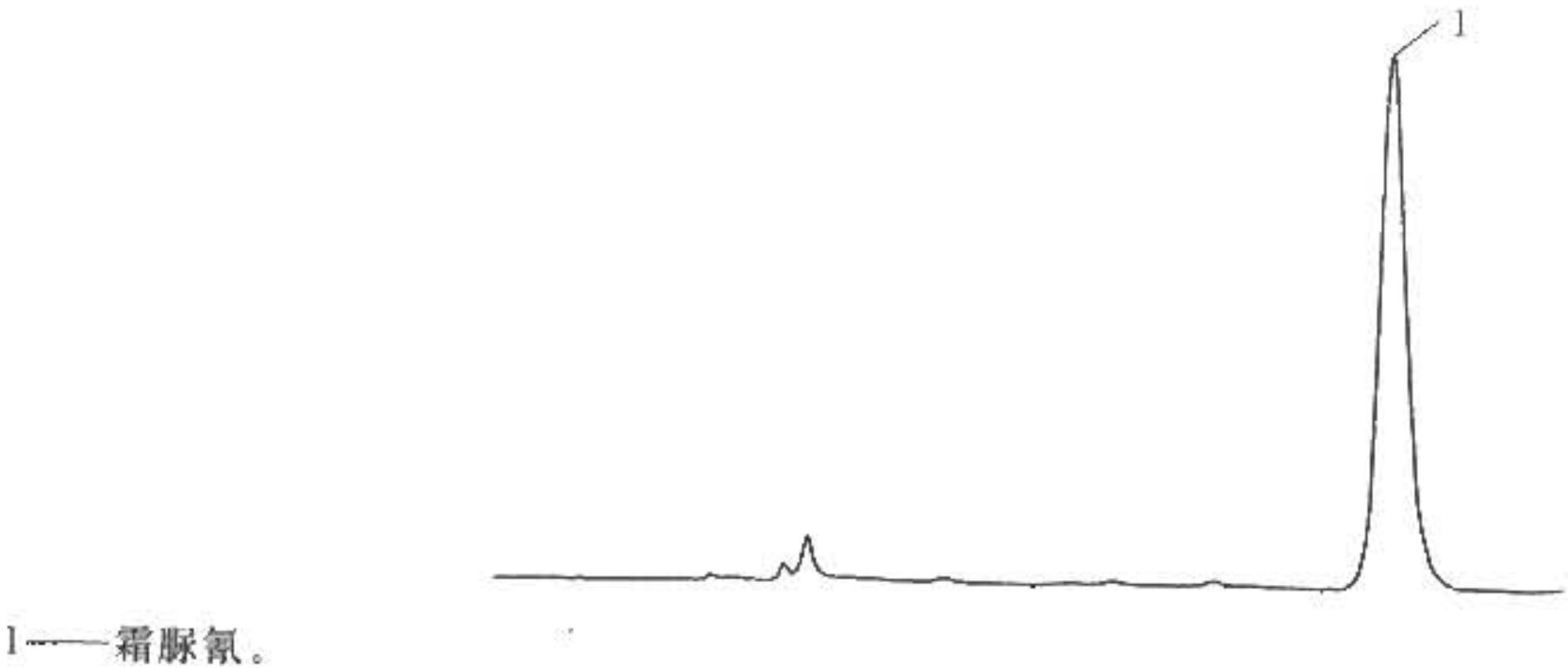


图 2 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂的液相色谱图

4.3.2.5.1 标样溶液的配制

称取霜脲氰标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g)，置于 50 mL 棕色容量瓶中，加入 40 mL 甲醇溶解，稀释至刻度，摇匀。用称液管准确称取 5 mL 该试液，置于另一 50 mL 棕色容量瓶中，用甲醇定容，摇匀。

4.3.2.5.2 试样溶液的配制

称取含霜脲氰 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g)，置于 50 mL 容量瓶中，加入 40 mL 甲醇溶解，稀释至刻度，摇匀。用称液管准确称取 5 mL 该试液，置于另一 50 mL 容量瓶中，用甲醇定容，摇匀。

4.3.2.5.3 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，直至相邻两针霜脲氰峰面积相对变化小于 1.2 % 后，按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

4.3.2.6 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霜脲氰的峰面积分别进行平均。试样中霜脲氰的质量分数 w_2 (%)按式(2)计算：

$$w_2 = \frac{A_2 m_1 w}{A_1 m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- A_1 ——标样溶液中霜脲氰峰面积的平均值；
- A_2 ——试样溶液中霜脲氰峰面积的平均值；
- 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 ——霜脲氰标样中霜脲氰的质量分数，单位为百分数(%)。

4.3.2.7 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 0.5 %，取其算术平均值作为测定结果。

4.4 悬浮率的测定

4.4.1 代森锰锌悬浮率的测定

称取 0.5 g 代森锰锌·霜脲氰试样(精确至 0.000 2 g)，按 GB/T 14825 进行。将剩余的 1/10 悬浮液转移至事先垫有定量滤纸的 G2 漏斗中过滤。并用少许水冲洗量筒，冲洗液并入 G2 漏斗中抽滤至近干，将滤饼连同滤纸一起放入圆底烧瓶中。再按 4.3.1 测定代森锰锌质量分数，计算其悬浮率。

4.4.2 霜脲氰悬浮率的测定

称取 1.0 g 代森锰锌·霜脲氰试样(精确至 0.000 2 g)，按 GB/T 14825 进行。将剩余的 1/10 悬浮液转移至 100 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度。再按 4.3.2 测定霜脲氰质量分数，计算其悬浮率。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600 中的“共沸蒸馏法”进行。

4.6 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.7 润湿时间的测定

按 GB/T 5451 进行。

4.8 细度测定

按 GB/T 16150 中“湿筛法”进行。

4.9 热贮稳定性试验

GB/T 19136“粉体制剂”进行。按 4.3 测定代森锰锌、霜脲氰含量；按 4.6 测定代森锰锌、霜脲

氰悬浮率。代森锰锌质量分数允许降至贮前的 90 %，霜脲氰质量分数允许降至贮前的 95 %，代森锰锌悬浮率应不低于 54 %，霜脲氰悬浮率应符合本标准的规定要求。

4.10 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值处理，采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 的规定。

5.2 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂采用铝箔袋或塑料袋包装，每袋净含量为 100 g、200 g、250 g、500 g；外包装可用阻燃纸箱、阻燃瓦楞纸板箱或钙塑箱，每箱净含量不超过 25 kg。

5.3 也可以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。

5.4 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂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：代森锰锌·霜脲氰为低毒杀菌剂，吞噬或吸入均有毒。使用时，应戴好防护手套、口罩、穿干净防护服。使用后应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒现象，应及时去医院检查治疗。

5.7 保证期：在规定的贮运条件下，从生产日期算起为二年。

中华人民共和国

化工行业标准

代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂

HG/T 3884—2006

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京云浩印刷有限责任公司印装

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数16千字

2007年2月北京第1版第1次印刷

书号：155025·0445

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：9.00元

版权所有 违者必究