



中华人民共和国国家标准

GB/T 39651—2020
代替 GB/T 12685—2006, GB/T 20701—2006

三 环 唑

Tricyclazole

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 12685—2006《三环唑原药》和 GB/T 20701—2006《三环唑可湿性粉剂》，本标准与 GB/T 12685—2006、GB/T 20701—2006 相比，主要技术变化如下：

- 将 GB/T 12685—2006、GB/T 20701—2006 合并为一个标准；
- 取消三环唑原药中干燥减量控制项目(见 3.2, GB/T 12685—2006 的 3.2), 增加水分控制项目(见 3.2)；
- 取消三环唑原药中酸度(以 H_2SO_4 计)控制项目(见 3.2, GB/T 12685—2006 的 3.2), 增加 pH 范围控制项目(见 3.2)；
- 增加三环唑原药中三氯甲烷不溶物控制项目(见 3.2)；
- 三环唑原药验收期 1 个月修订为质量保证期 2 年(见 5.2, GB/T 12685—2006 的 5.7)；
- 三环唑可湿性粉剂中三环唑质量分数由不低于 20.0% 和 75.0% 修订为 $20.0 \pm_{1.2}^{1.2}\%$ 和 $75.0 \pm_{2.5}^{2.5}\%$ (见 3.2, GB/T 20701—2006 的 3.2)；
- 三环唑可湿性粉剂中悬浮率由不低于 70% 修订为不低于 75% (见 3.2, GB/T 20701—2006 的 3.2)；
- 三环唑可湿性粉剂中增加持久起泡性控制项目(见 3.2)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准起草单位：浙江世佳科技股份有限公司、江苏长青农化股份有限公司、江苏东宝农化股份有限公司、江西正邦作物保护有限公司、河南省农药检定站、济南天邦化工有限公司、沈阳沈化院测试技术有限公司。

本标准主要起草人：黎娜、邢红、徐丽娟、樊丽莉、徐开云、吕渊文、包来仓、张鹏、徐雪松。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 12685—1990、GB/T 12685—2006；
- GB/T 20701—2006。

三 环 唑

1 范围

本标准规定了三环唑原药、三环唑可湿性粉剂的要求、试验方法、验收、质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本标准适用于三环唑原药及三环唑可湿性粉剂产品的质量控制。

注：三环唑的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1600—2001 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性测定方法

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14825—2006 农药悬浮率测定方法

GB/T 16150—1995 农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法

GB/T 19136—2003 农药热贮稳定性测定方法

GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

3 要求

3.1 外观

三环唑原药应为灰白色至棕红色粉末，无可见外来杂质。

三环唑可湿性粉剂应为组成均匀的疏松粉末，不应有团块。

3.2 技术指标

三环唑原药的控制项目指标应符合表 1 要求；三环唑可湿性粉剂的控制项目指标应符合表 2 要求。

表 1 三环唑原药控制项目指标

项目	指标
三环唑质量分数/%	≥95.0
水分/%	≤0.5

表 1 (续)

项目	指标
pH 范围	4.0~7.0
三氯甲烷不溶物 ^a /%	≤0.3
^a 正常生产时,三氯甲烷不溶物每 3 个月至少测定一次。	

表 2 三环唑可湿性粉剂控制项目指标

项目	指标	
	20%	75%
三环唑质量分数/%	20.0 \pm 1.2	75.0 \pm 2.5
水分/%	≤2.0	
pH 范围	6.0~8.0	
湿筛试验(通过 75 μm 试验筛)/%	≥98	
悬浮率/%	≥75	
持久起泡性(1 min 后泡沫量)/mL	≤60	
润湿时间/s	≤60	
热储稳定性 ^a	合格	
^a 正常生产时,热储稳定性每 3 个月至少测定一次。		

4 试验方法

警示:使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 进行。

4.2 抽样

三环唑原药按 GB/T 1605—2001 中 5.3.1 进行,三环唑可湿性粉剂按 GB/T 1605—2001 中 5.3.3 进行。用随机数表法确定抽样的包装件,三环唑原药最终抽样量应不少于 100 g,三环唑可湿性粉剂最终抽样量应不少于 200 g。

4.3 鉴别试验

下列方法任选其一。当用一种方法不能确定时,应再使用另一种方法加以确定。

红外光谱法——三环唑原药与三环唑标样在 4 000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。三环唑标样红外光谱图见图 1。

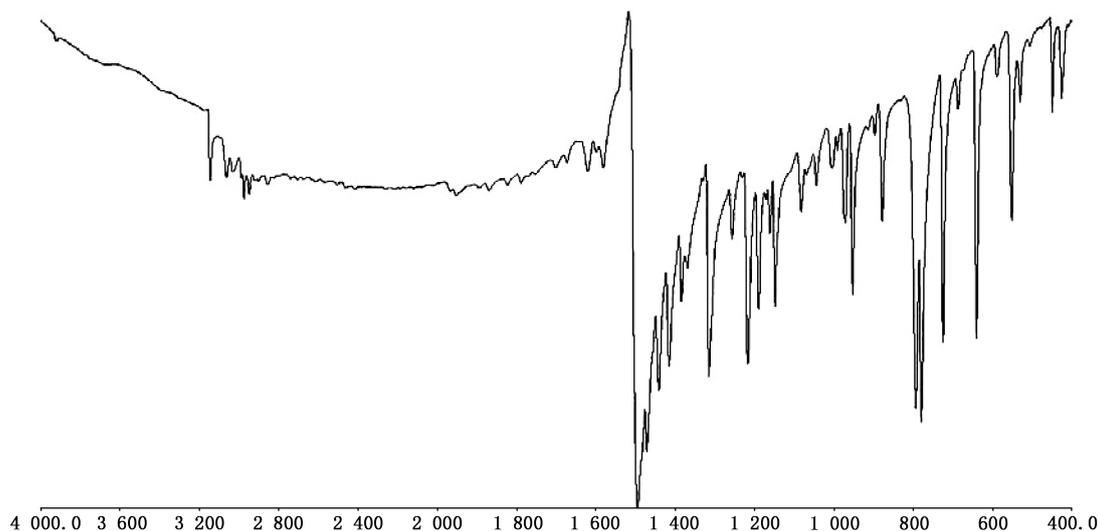


图 1 三环唑标样的红外光谱图

高效液相色谱法——本鉴别试验可与三环唑质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中三环唑色谱峰的保留时间,其相对差值均应在 1.5% 以内。

气相色谱法——本鉴别试验可与三环唑质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中三环唑色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.4 三环唑质量分数的测定

4.4.1 液相色谱法(仲裁法)

4.4.1.1 方法提要

试样用乙腈溶解,以乙腈+水为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(250 nm),对试样中的三环唑进行高效液相色谱分离,外标法定量。也可采用气相色谱法测定,色谱条件见气相色谱法。当发生质量争议时,以液相色谱法为仲裁方法。

4.4.1.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级。

水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

三环唑标样:已知三环唑质量分数, $w \geq 98.0\%$ 。

4.4.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

色谱柱:150 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具等效效果的色谱柱)。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

定量进样管:5 μL 。

微量进样器:5 μL 。

超声波清洗器。

4.4.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相： ϕ (乙腈：水)=25：75，经滤膜过滤，并进行脱气。

流速：1.0 mL/min。

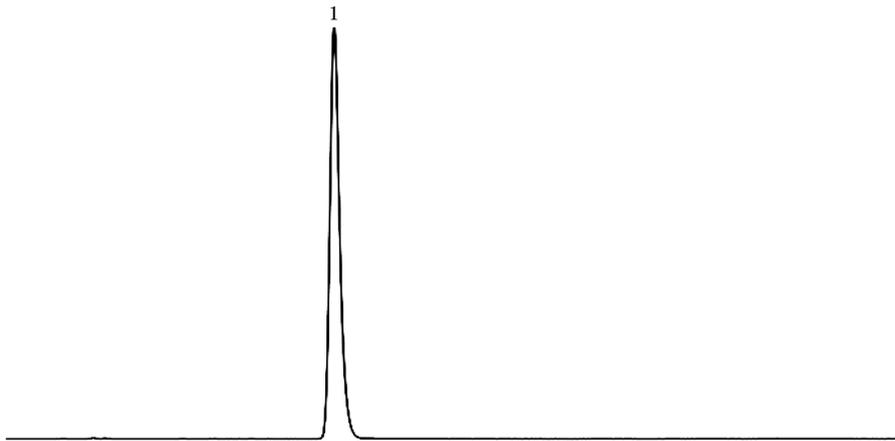
柱温：室温(温度变化应不大于 2 ℃)。

检测波长：250 nm。

进样体积：5 μ L。

保留时间：三环唑约 5.5 min。

上述操作参数是典型的，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。典型的三环唑原药的高效液相色谱图见图 2；典型的三环唑可湿性粉剂的高效液相色谱图见图 3。

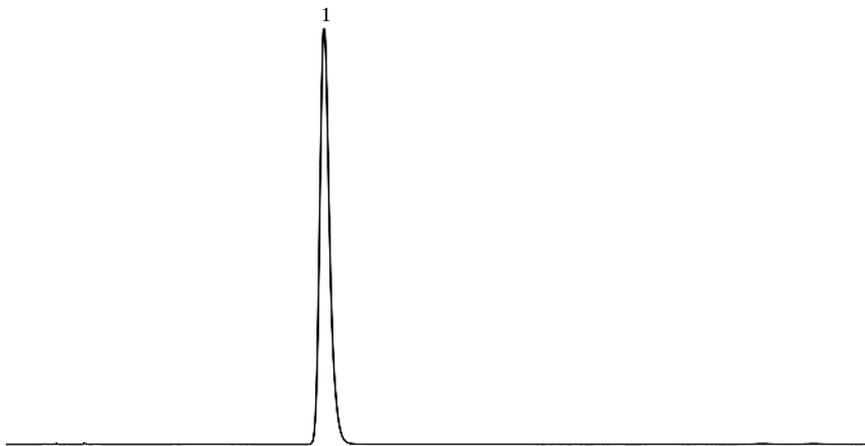


说明：

1——三环唑。



图 2 三环唑原药的高效液相色谱图



说明：

1——三环唑。

图 3 三环唑可湿性粉剂的高效液相色谱图

4.4.1.5 测定步骤

4.4.1.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)三环唑标样,置于 50 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于另一 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀。

4.4.1.5.2 试样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)三环唑原药,置于 50 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于另一 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀。

称取含三环唑 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的三环唑可湿性粉剂,置于 50 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于另一 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀,过滤。

4.4.1.5.3 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,直至相邻两针三环唑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、标样溶液的顺序进行测定。

4.4.1.5.4 计算

试样中三环唑的质量分数按式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω_1 ——试样中三环唑的质量分数,以%表示;
- A_2 ——试样溶液中,三环唑峰面积的平均值;
- m_1 ——标样的质量,单位为克(g);
- ω ——三环唑标样中三环唑的质量分数,以%表示;
- A_1 ——标样溶液中,三环唑峰面积的平均值;
- m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.4.1.6 允许差

三环唑质量分数两次平行测定结果之差,三环唑原药应不大于 1.2%;20%三环唑可湿性粉剂应不大于 0.4%;75%三环唑可湿性粉剂应不大于 0.9%,分别取其算术平均值作为测定结果。

4.4.2 气相色谱法

4.4.2.1 方法概要

试样用三氯甲烷溶解,以磷酸三苯酯为内标物,使用 DB-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器对试样中的三环唑进行气相色谱分离,内标法定量。

4.4.2.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

三环唑标样:已知三环唑质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

内标物:磷酸三苯酯,应没有干扰分析的杂质。

内标溶液:称取磷酸三苯酯 3.0 g,置于 500 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.4.2.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱处理机或工作站。

色谱柱:30 m×0.32 mm (i.d.)毛细管柱,键合 DB-5,膜厚 0.25 μm (或具等效效果的色谱柱)。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

微量进样器:10 μL 。

4.4.2.4 气相色谱条件

温度($^{\circ}\text{C}$):柱温 230,气化室 260,检测器室 300。

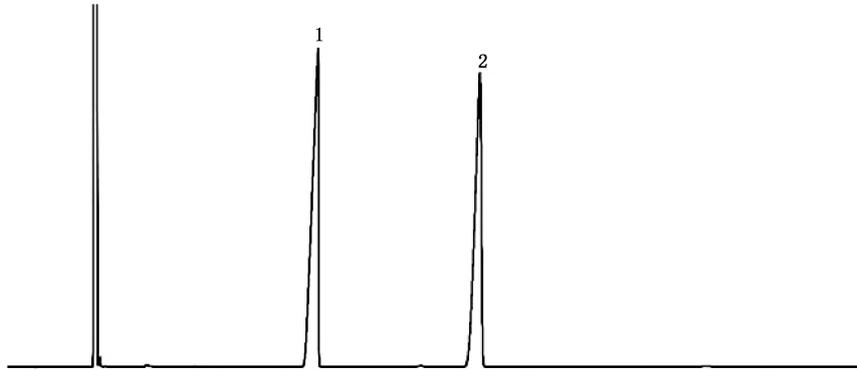
气体流量(mL/min):载气(N_2) 2.0,氢气 30,空气 400。

分流比:30 : 1。

进样体积:1.0 μL 。

保留时间(min):三环唑 4.4,内标物 6.6。

上述操作参数是典型的,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。典型的三环唑原药与内标物气相色谱图见图 4;典型的三环唑可湿性粉剂与内标物气相色谱图见图 5。

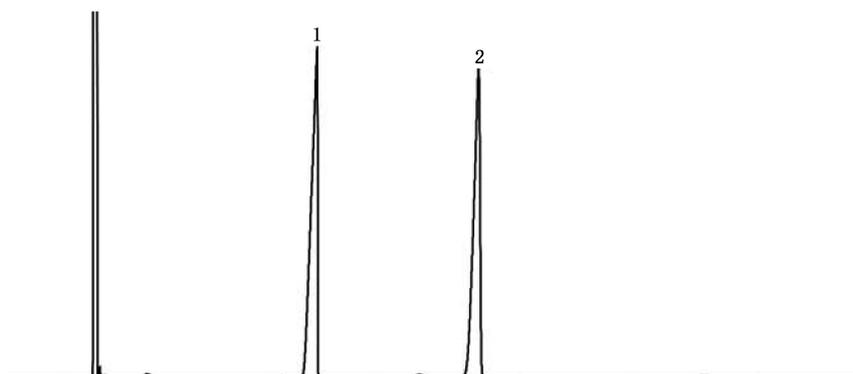


说明:

1——三环唑;

2——内标物。

图 4 三环唑原药与内标物的气相色谱图



说明:

1——三环唑;

2——内标物。

图 5 三环唑可湿性粉剂与内标物的气相色谱图

4.4.2.5 测定步骤

4.4.2.5.1 标样溶液的制备

称取三环唑标样 0.1 g(精确至 0.000 1 g),置于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

4.4.2.5.2 试样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)三环唑原药,置于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

称取含 0.1 g(精确至 0.000 1 g)三环唑可湿性粉剂,置于一具塞玻璃瓶中,用与 4.4.2.5.1 同一支移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀,过滤。

4.4.2.5.3 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,计算各针三环唑与内标物峰面积之比的重复性,待相邻两针三环唑与内标物峰面积的比的相对变化小于 1.2%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。

4.4.2.6 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三环唑与内标物的峰面积之比,分别进行平均。试样中三环唑的质量分数按式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{r_2 \times m_1 \times \omega}{r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω_2 ——试样中三环唑的质量分数,以%表示;

r_2 ——两针试样溶液中,三环唑峰与内标物的峰面积比的平均值;

m_1 ——三环唑标样的质量,单位为克(g);

ω ——三环唑标样的质量分数,以%表示;

r_1 ——两针标样溶液中,三环唑峰与内标物的峰面积比的平均值;

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.4.2.7 允许差

三环唑质量分数两次平行测定结果之差,三环唑原药应不大于 1.2%;20%三环唑可湿性粉剂应不大于 0.4%;75%三环唑可湿性粉剂应不大于 0.9%,分别取其算术平均值作为测定结果。

4.5 水分的测定

三环唑原药中水分的测定按 GB/T 1600—2001 中 2.1 进行;三环唑可湿性粉剂中水分的测定按 GB/T 1600—2001 中 2.2 进行。

4.6 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.7 三氯甲烷不溶物的测定

4.7.1 试剂与仪器

三氯甲烷。

标准具塞磨口锥形烧瓶:250 mL。

回流冷凝管。

玻璃砂芯坩埚漏斗 G₃ 型。

锥形抽滤瓶:500 mL。

烘箱。

玻璃干燥器。

加热套。

4.7.2 测定步骤

将玻璃砂芯坩埚漏斗烘干(110 °C ± 2 °C 约 1 h)至恒重(精确至 0.000 1 g),放入干燥器中冷却。称取 10 g 样品(精确至 0.000 1 g),置于锥形烧瓶中,加入 150 mL 三氯甲烷振摇,尽量使样品溶解。装上回流冷凝器,在加热套中加热至沸腾,回流 10 min 后停止加热。装配砂芯坩埚漏斗抽滤装置,在减压条件下尽快使热溶液快速通过漏斗。用 60 mL 热三氯甲烷分 3 次洗涤,抽干后取下玻璃砂芯坩埚漏斗,将其放入 110 °C ± 2 °C 烘箱中干燥 30 min(使达到恒重),取出放入干燥器中,冷却后称重(精确至 0.000 1 g)。

4.7.3 计算

三氯甲烷不溶物按式(3)计算:

$$\omega_3 = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ω_3 ——三氯甲烷不溶物,以%表示;

m_1 ——不溶物与玻璃坩埚漏斗的质量,单位为克(g);

m_0 ——玻璃坩埚漏斗的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.7.4 允许差

两次平行测定结果之相对差应不大于 20%，取其算术平均值作为测定结果。

4.8 湿筛试验

按 GB/T 16150—1995 中 2.2 进行。

4.9 悬浮率的测定

按 GB/T 14825—2006 中 4.1 进行。称取含三环唑 0.13 g(精确至 0.000 1 g)的试样,如用液相色谱法测定,则将剩余的 1/10 悬浮液及沉淀物转移至 100 mL 容量瓶中,用 60 mL 乙腈分 3 次将 25 mL 的剩余物全部洗入 100 mL 容量瓶中,在超声下振荡 5 min,恢复至室温,定容,摇匀,过滤。按 4.4.1 测定三环唑的质量,计算其悬浮率。如用气相色谱法测定,则将量筒内剩余的 25 mL 悬浮液及沉淀物全部转移至 100 mL 烧杯中,在 105 °C ± 2 °C 烘箱中烘干,用与 4.4.2.5.1 中相同的移液管加入 10 mL 内标溶液,在超声波下振荡 5 min,摇匀,过滤。按 4.4.2 测定三环唑的质量,计算其悬浮率。

4.10 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 进行。

4.11 润湿时间的测定

按 GB/T 5451 进行。

4.12 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中 2.2 进行。热储后,三环唑质量分数应不低于热储前的 95%;pH 值、湿筛试验、悬浮率和润湿时间仍应符合标准要求。

5 验收和质量保证期

5.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5.2 质量保证期

在规定的储运条件下,三环唑原药和可湿性粉剂的质量保证期从生产日期算起为 2 年。质量保证期内,各项指标均应符合标准要求。

6 标志、标签、包装、储运

6.1 标志、标签、包装

三环唑原药和可湿性粉剂的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定;三环唑原药大包装应用清洁、干燥、内衬塑料袋的钢桶或纸板桶包装,每桶净含量应不大于 25 kg;小包装应用清洁、干燥、内衬塑料袋的铝箔袋包装,每袋净含量 1 kg。三环唑可湿性粉剂应采用镀铝塑料袋或复合铝箔袋包装,每袋净含量 100 g、200 g、250 g、500 g。外包装用瓦楞纸箱或钙塑箱,每箱净含量 20 kg。也可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。

6.2 储运

三环唑原药和可湿性粉剂包装件应储存在通风、干燥的库房中；储运时，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。

附录 A
(资料性附录)

三环唑的其他名称、结构式和基本物化参数

本产品有效成分三环唑的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

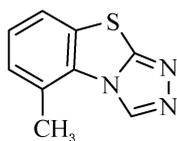
ISO 通用名称：Tricyclazole

CAS 号：41814-78-2

CIPAC 数字代码：547

化学名称：5-甲基-1,2,4-三唑并[3,4-b][1,3]苯并噻唑

结构式：



实验式： $C_9H_7N_3S$

相对分子质量：189.2

生物活性：杀菌

熔点： $184.6\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 187.2\text{ }^{\circ}\text{C}$

蒸气压($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)： $5.86 \times 10^{-4}\text{ mPa}$

溶解度($20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)：水中 596.0 mg/L, 丙酮中 13.8 g/L, 甲醇中 26.5 g/L, 二甲苯中 4.9 g/L

稳定性： $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下稳定(试验的最高储存温度), 对紫外光相对稳定
