

ICS 65.100.20
G 25
备案号: 53290—2016

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4939—2016

2,4-滴二甲胺盐水剂

2,4-D dimethylamine salt aqueous solution

2016-01-15 发布

2016-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 次

前言 Ⅲ

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 要求 1

 3.1 组成和外观 1

 3.2 技术指标 1

4 试验方法 2

 4.1 一般规定 2

 4.2 抽样 2

 4.3 鉴别试验 2

 4.4 2,4-滴二甲胺盐质量分数的测定 2

 4.5 游离酚含量的测定 4

 4.6 水不溶物的测定 6

 4.7 pH 值的测定 6

 4.8 稀释稳定性试验 6

 4.9 低温稳定性试验 6

 4.10 热贮稳定性试验 6

 4.11 产品的检验与验收 6

5 标志、标签、包装、贮运、安全和保证期 6

 5.1 标志、标签和包装 6

 5.2 贮运 6

 5.3 安全 7

 5.4 保证期 7

附录 A（资料性附录） 2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴及主要杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数 8

附录 B（资料性附录） 离子色谱法鉴别 2,4-滴二甲胺盐水剂中二甲胺离子 10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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/TC133）归口。

本标准负责起草单位：沈阳化工研究院有限公司。

本标准参加起草单位：江苏永泰丰作物科学有限公司、湖北沙隆达股份有限公司、江苏好收成韦恩农化股份有限公司。

本标准主要起草人：杨闻翰、邢君、陈国庆、廖艳、杜剑萍、刘君娣。

2,4-滴二甲胺盐水剂

1 范围

本标准规定了 2,4-滴二甲胺盐水剂的要求，试验方法以及标志、标签、包装、贮运、安全和保证期。

本标准适用于由符合标准的 2,4-滴原药、二甲胺和适宜的助剂加工而成的 2,4-滴二甲胺盐水剂。

注：2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴及主要杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、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 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 4472—2011 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法（mod ISO 3696:1987）
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- 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
- GB/T 28136—2011 农药水不溶物测定方法

3 要求

3.1 组成和外观

本品应由符合标准的 2,4-滴原药、二甲胺和适宜的助剂加工而成。外观为稳定的均相透明液体，无明显的悬浮物或沉淀。

3.2 技术指标

2,4-滴二甲胺盐水剂还应符合表 1 的要求。

表 1 2,4-滴二甲胺盐水剂控制项目指标

项 目	指 标				
	480 g/L	600 g/L	55 %	720 g/L	860 g/L
2,4-滴二甲胺盐质量分数 ^a / % 或 2,4-滴二甲胺盐质量浓度(20 ℃)/(g/L)	42.5 ^{+2.1} _{-2.1} 480 ⁺²³ ₋₂₃	51.3 ^{+2.5} _{-2.5} 600 ⁺²⁵ ₋₂₅	55.0 ^{+2.5} _{-2.5} —	60.0 ^{+2.5} _{-2.5} 720 ⁺²⁵ ₋₂₅	70.0 ^{+2.5} _{-2.5} 860 ⁺²⁵ ₋₂₅
游离酚质量分数(以 2,4-二氯苯酚计)/ % ≤	0.15			0.20	
水不溶物/ % ≤	0.3				
pH 值范围	7.0~10.0				
稀释稳定性(稀释 20 倍)	合格				
低温稳定性 ^b	合格				
热贮稳定性 ^b	合格				
^a 当质量发生争议时,以 2,4-滴二甲胺盐质量分数为仲裁。					
^b 正常生产时,低温稳定性、热贮稳定性试验每 3 个月至少进行一次。					

4 试验方法

安全提示: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 规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 “修约值比较法”进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.2 “液体制剂采样”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 mL。

4.3 鉴别试验

4.3.1 2,4-滴的鉴别

高效液相色谱法——本鉴别试验可与 2,4-滴二甲胺盐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 2,4-滴色谱峰的保留时间的相对差值应在 1.5 % 以内。

4.3.2 二甲胺离子的鉴别

离子色谱法——在相同的离子色谱条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中二甲胺离子的色谱峰的保留时间的相对差值应在 1.5 % 以内,分析方法参见附录 B。

4.4 2,4-滴二甲胺盐质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样经流动相溶解。以甲醇+水+磷酸为流动相,使用以 C₁₈ 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,

在波长 285 nm 下对试样中的 2,4-滴二甲胺盐进行反相高效液相色谱分离和测定，以外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

- 甲醇：色谱纯。
- 水：新蒸二次蒸馏水。
- 磷酸。
- 2,4-滴标样：已知 2,4-滴质量分数， $w \geq 98.0\%$ 。

4.4.3 仪器

- 高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。
- 色谱数据处理机或工作站。
- 色谱柱：150 mm×4.6 mm (i. d.) 不锈钢柱，内装 5 μm C₁₈ 填充物（或具有同等效果的色谱柱）。
- 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。
- 微量进样器：50 μL 。
- 定量进样管：5 μL 。
- 超声波清洗器。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

- 流动相： $\phi(\text{甲醇}:\text{水})=60:40$ ，其中水用磷酸调 pH 值至 2.4，经滤膜过滤，并进行脱气；
- 流速：1.0 mL/min；
- 柱温：30℃；
- 检测波长：285 nm；
- 进样体积：5 μL ；
- 保留时间：2,4-滴约 8.5 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做适当调整，以期获得最佳效果。

典型的 2,4-滴二甲胺盐水剂的高效液相色谱图见图 1。

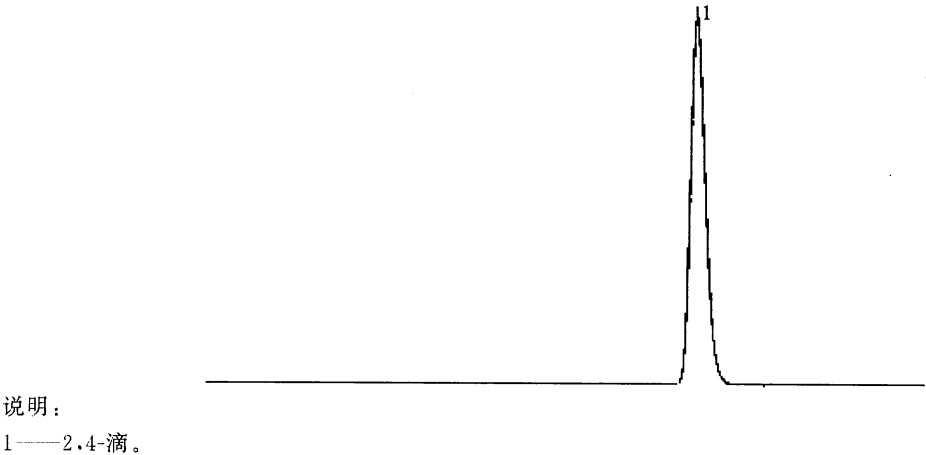


图 1 2,4-滴二甲胺盐水剂的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.2 g（精确至 0.000 2 g）2,4-滴标样于 50 mL 容量瓶中，加入流动相，超声波振荡 5 min。

HG/T 4939—2016

冷却至室温，用流动相定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.2 g（精确至 0.000 2 g）2,4-滴二甲胺盐的试样于 50 mL 容量瓶中，加入流动相，超声波振荡 5 min。冷却至室温，用流动相定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀。

4.4.5.3 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 2,4-滴峰面积相对变化小于 1.5 % 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。

4.4.5.4 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 2,4-滴峰面积分别进行平均。
试样中 2,4-滴二甲胺盐质量分数按公式（1）计算，2,4-滴二甲胺盐质量浓度按公式（2）计算：

$$w_1 = \frac{A_2 m_1 w \times 266.12}{A_1 m_2 \times 221.04} \dots\dots\dots (1)$$
$$w_2 = \frac{A_2 m_1 w \times 266.12 \times \rho \times 10}{A_1 m_2 \times 221.04} \dots\dots\dots (2)$$

式中：
 w_1 ——试样中 2,4-滴二甲胺盐质量分数，以 % 表示；
 A_2 ——两针试样溶液中 2,4-滴峰面积的平均值；
 m_1 ——2,4-滴标样的质量的数值，单位为克（g）；
 w ——2,4-滴标样的质量分数，以 % 表示；
 A_1 ——两针标样溶液中 2,4-滴峰面积的平均值；
 m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
 w_2 ——试样中 2,4-滴二甲胺盐质量浓度的数值，单位为克每升（g/L）；
 ρ ——试样的密度的数值，单位为克每毫升（g/mL）（按 GB/T 4472—2011 中 4.3 进行测定）；
266.12——2,4-滴二甲胺盐相对分子质量；
221.04——2,4-滴相对分子质量。

4.4.6 允许差

2,4-滴二甲胺盐质量分数（质量浓度）两次平行测定结果的相对差值应不大于 2.0 %，取其算术平均值作为测定结果。

4.5 游离酚含量的测定

4.5.1 方法提要

将试样溶于乙醇氨水溶液中，加入 4-氨基安替比林和铁氰化钾溶液显色，测定其吸光度。由校正曲线查出相同吸光度下标样的体积，计算游离酚含量。

4.5.2 试剂和溶液

2,4-二氯苯酚标样：已知质量分数， $w \geq 98.0 \%$ 。

2,4-滴标样：已知质量分数， $w \geq 98.0\%$ 。
乙醇。
丙酮。
氨溶液 A： $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。
氨溶液 B：将 0.5 g（精确至 0.000 2 g）2,4-滴标样溶于 50 mL 乙醇中，加入 90 mL 氨溶液 A，用水稀释至 1 L，摇匀。
2,4-二氯苯酚溶液：将 0.1 g（精确至 0.000 2 g）2,4-二氯苯酚溶于 10 mL 丙酮中，用水稀释至 1 L，摇匀。
4-氨基安替比林水溶液： $\rho = 2 \text{ g/L}$ ，使用时用 20 g/L 贮备液配制（贮备液在暗处可存放 3 个月）。
铁氰化钾水溶液： $\rho = 4 \text{ g/L}$ （用时现配）。

4.5.3 仪器、设备

紫外-可见分光光度计。
移液器。
具塞量筒：25 mL。

4.5.4 测步骤定

4.5.4.1 校正

用移液器依次吸取 0.2 mL、0.4 mL、0.5 mL、0.6 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 2,4-二氯苯酚标准溶液，加入 7 个具塞量筒中，用氨溶液 B 将其补加到 10 mL，再依次加入 5 mL 氨溶液 A、5 mL 4-氨基安替比林水溶液和 5 mL 铁氰化钾水溶液。每加一次都需摇匀，最后一次激烈摇动 1 min，再静置 5 min~10 min 后，立即使用 1 cm 比色皿，以水溶液为参比，于 520 nm 下测定其吸光度。
吸取 10 mL 氨溶液 B，按上述操作步骤加入各溶液，测定试剂空白的吸光度。
从 2,4-二氯苯酚标准溶液测得的吸光度减去空白值的吸光度，对相应的酚溶液体积做图，得校正曲线。

4.5.4.2 测定

准确称取试样 5 g（精确至 0.000 2 g），置于 1 000 mL 容量瓶中，加入 50 mL 乙醇使之溶解，再加入 90 mL 氨溶液 A，用水稀释到 1 L。用移液器移取 10 mL 试样溶液于具塞量筒中，再依次加入 5 mL 氨溶液 A、5 mL 4-氨基安替比林水溶液和 5 mL 铁氰化钾水溶液。每加一次都需摇匀，最后一次激烈摇动 1 min，静置 5 min~10 min 后，立即使用 1 cm 比色皿，以水溶液为参比，于 520 nm 下测定其吸光度。减去空白值的吸光度后，由校正曲线查出该吸光度对应于 2,4-二氯苯酚标准溶液的体积（mL）。

试样中的游离酚含量按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{Vm_3w'}{m \times 10} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 w_3 ——试样中游离酚质量分数，以%表示；
 V ——测得试样吸光度所对应的体积的数值，单位为毫升（mL）；
 m_3 ——2,4-二氯苯酚标样的质量的数值，单位为克（g）；
 w' ——标样中 2,4-二氯苯酚质量分数，以%表示；
 m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

HG/T 4939—2016

4.5.5 允许差

两次平行测定结果的相对差值应不大于 20 %，取其算术平均值作为测定结果。

4.6 水不溶物的测定

按 GB/T 28136—2011 中 3.3 进行。

4.7 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.8 稀释稳定性试验

4.8.1 试剂和仪器

标准硬水： $\rho(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$ 。

量筒：100 mL。

恒温水浴： $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

移液管：5 mL。

4.8.2 试验步骤

用移液管吸取 5 mL 试样，置于 100 mL 量筒中，用标准硬水稀释至刻度，混匀。将此量筒放入 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中，静置 1 h。稀释液均一、无析出物为合格。

4.9 低温稳定性试验

按 GB/T 19137 中“乳剂和均相液体制剂”进行。离心管底部析出物的体积不超过 0.3 mL 为合格。

4.10 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136 中“液体制剂”进行。热贮后，2,4-滴二甲胺盐质量分数应不低于贮前测得 2,4-滴二甲胺盐质量分数的 97 %，稀释稳定性和水不溶物仍应符合标准要求。

4.11 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5 标志、标签、包装、贮运、安全和保证期

5.1 标志、标签和包装

2,4-滴二甲胺盐水剂的标志、标签和包装应符合 GB 3796 的规定。2,4-滴二甲胺盐水剂采用铁桶或塑料桶包装，每桶净含量为 200 kg (L)；也可采用带有内塞及瓶盖的玻璃瓶或高黏度聚氨酯瓶包装，每瓶净含量为 100 g (mL)，外用钙塑箱、纸箱、瓦楞纸箱或木箱包装，每箱净含量应不超过 10 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。

5.2 贮运

2,4-滴二甲胺盐水剂包装件应贮存在通风、干燥的库房中。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。

5.3 安全

本品属低毒除草剂。除在使用说明书和包装容器上有醒目的毒性标志外，还应有毒性说明、中毒症状、解毒方法和急救措施。使用本品时要戴防护镜和胶皮手套，穿必要的防护衣物。施药后应用肥皂和清水冲洗。误服者应立即送医院对症治疗。

5.4 保证期

在规定的贮运条件下，2,4-滴二甲胺盐水剂的保证期从生产日期算起为 2 年。

附 录 A
(资料性附录)

2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴及主要杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数

本产品有效成分以二甲胺盐的形式存在。

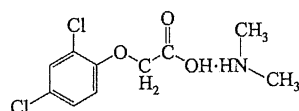
A.1 2,4-滴二甲胺盐的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: 2,4-D dimethylamine salt

CAS 登记号: [2008-39-1]

化学名称: 2,4-二氯苯氧乙酸二甲胺盐

结构式:



实验式: $C_8H_6Cl_2O_3 \cdot C_2H_7N$

相对分子质量: 266.12 (按 2009 年国际相对原子质量)

生物活性: 除草

熔点: $136\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 142\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度: 水 $>3.0 \times 10^3\text{ g/L}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), 可溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂, 不溶于石油

稳定性: 常温下稳定, 遇酸分解为 2,4-滴

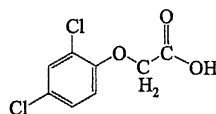
A.2 2,4-滴的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: 2,4-D

CAS 登记号: [94-75-7]

化学名称: 2,4-二氯苯氧乙酸

结构式:



实验式: $C_8H_6Cl_2O_3$

相对分子质量: 221.04 (按 2009 年国际相对原子质量)

生物活性: 除草

熔点: $140.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度: 微溶于水, 可溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂, 不溶于石油

稳定性: 对光、热稳定, 不吸湿, 有腐蚀性

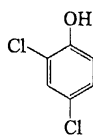
A.3 本产品中主要杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: 2,4-dichlorophenol

CAS 登记号: [120-83-2]

化学名称: 2,4-二氯苯酚

结构式:



实验式: $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$

相对分子质量: 162.99 (按 2009 年国际相对原子质量)

熔点: $42\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 43\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度: 溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯和四氯化碳, 微溶于水

附 录 B

(资料性附录)

离子色谱法鉴别 2,4-滴二甲胺盐水剂中二甲胺离子

B.1 方法提要

试样用水溶解。以甲基磺酸为流动相，使用阳离子分析柱和电导检测器的离子色谱仪对试样中的二甲胺离子进行分离和鉴别。

B.2 试剂和溶液

甲基磺酸。

水。

二甲胺盐酸盐标样：已知二甲胺盐酸盐质量分数， $w \geq 99.0\%$ 。

B.3 仪器

离子色谱仪：具有电导检测器。

色谱工作站。

色谱柱：250 mm×4.6 mm (i. d.) 阳离子分析柱。

过滤器：滤膜孔径约 0.22 μm 。

超声波清洗器。

B.4 离子色谱分析条件

淋洗液：甲基磺酸水溶液， $c(\text{甲基磺酸})=12\text{ mmol/L}$ ；

流量：1.0 mL/min；

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；

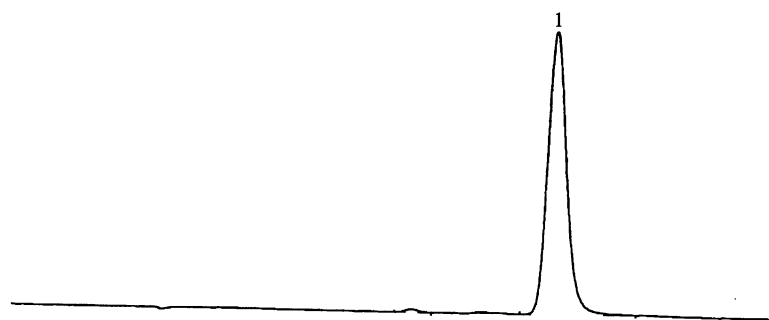
电导池温度：35 $^{\circ}\text{C}$ ；

进样体积：5 μL ；

保留时间：二甲胺约 7.8 min。

上述操作参数是典型的，可根据不同仪器进行调整，以期获得最佳效果。

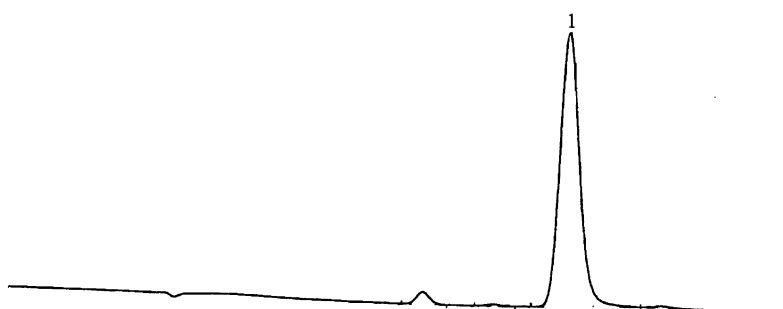
典型的二甲胺盐酸盐标样的阳离子色谱图和 2,4-滴二甲胺盐水剂的阳离子色谱图见图 B.1、图 B.2。



说明:

1——二甲胺离子。

图 B.1 二甲胺盐酸盐标样的阳离子色谱图



说明:

1——二甲胺离子。

图 B.2 2,4-滴二甲胺盐水剂的阳离子色谱图

B.5 测定步骤

B.5.1 标样溶液的制备

称取二甲胺盐酸盐标样约 0.01 g, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水溶解并稀释至刻度, 摇匀。

B.5.2 试样溶液的制备

称取含 2,4-滴二甲胺盐约 0.05 g 的试样, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水溶解并稀释至刻度, 摇匀。

B.5.3 二甲胺的鉴别

在上述操作条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针二甲胺盐酸盐标样溶液, 直至相邻两针二甲胺离子的色谱峰保留时间相对变化小于 1.5 % 后, 按照标样溶液、试样溶液的顺序进行测定。在相同的离子色谱条件下, 试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中二甲胺离子的色谱峰的保留时间的相对差值在 1.5 % 以内, 则确定试样中存在二甲胺离子。