

ICS 65. 100. 20
G 25
备案号：65359—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5423—2018

环嗪酮原药

Hexazinone technical material

2018-10-22 发布

2019-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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：浙江中山化工集团股份有限公司、江苏蓝丰生物化工股份有限公司、安徽广信农化股份有限公司、江西省化学工业研究所。

本标准主要起草人：黎娜、邢红、张立、杨华春、何培迎、黄燕、刘九梅。

环嗪酮原药

1 范围

本标准规定了环嗪酮原药的要求、试验方法、验收以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由环嗪酮及其生产中产生的杂质组成的环嗪酮原药。

注：环嗪酮、氨基甲酸乙酯的其他名称、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 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

3 要求

3.1 外观

白色至浅灰色固体。

3.2 技术指标

环嗪酮原药还应符合表 1 的要求。

表 1 环嗪酮原药控制项目指标

项 目	指 标
环嗪酮质量分数/%	≥ 97.0
氨基甲酸乙酯质量分数 ^a /(g/kg)	≤ 0.05
水分/%	≤ 0.5
pH 范围	6.0~9.0
乙醇不溶物 ^a /%	≤ 0.2
^a 正常生产时，氨基甲酸乙酯质量分数和乙醇不溶物每 3 个月至少测定一次。	

4 试验方法

4.1 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。

4.2 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。

4.3 抽样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.1 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 100 g。

4.4 鉴别试验

红外光谱法——试样与环嗪酮标样在 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。环嗪酮标样的红外光谱图见图 1。

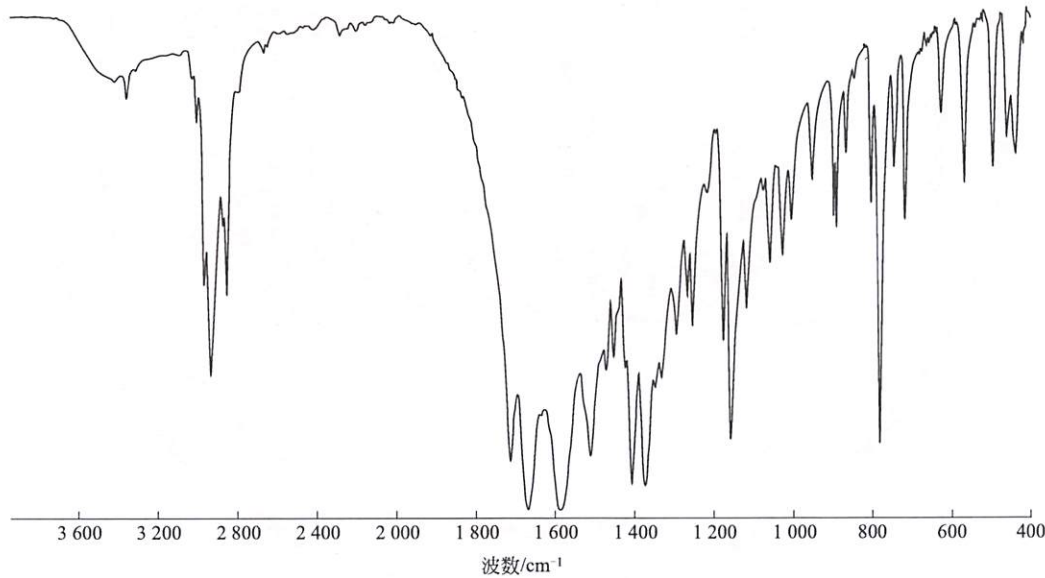


图 1 环嗪酮标样的红外光谱图

液相色谱法——本鉴别试验可与环嗪酮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环嗪酮的色谱峰的保留时间的相对差值应在 1.5 % 以内。

4.5 环嗪酮质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+水（用磷酸调 pH=3.0）为流动相，使用以 C_{18} 为填料的色谱柱和紫外检测器，在波长 254 nm 下对试样中的环嗪酮进行反相高效液相色谱分离和测定，以外标法定量。

4.5.2 试剂和溶液

乙腈：色谱纯。
水：超纯水或新蒸二次蒸馏水。
磷酸。
环嗪酮标样：已知质量分数， $w \geq 98.0\%$ 。

4.5.3 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 $5\ \mu\text{m}$ C_{18} 填充物（或具等效效果的色谱柱）。
过滤器：滤膜孔径约 $0.45\ \mu\text{m}$ 。
微量进样器：50 μL 。
定量进样管：5 μL 。
超声波清洗器。

4.5.4 液相色谱操作条件

流动相： ϕ [乙腈：水(用磷酸调 $\text{pH}=3.0$)] = 55：65，经滤膜过滤，并进行脱气；
流速：1.0 mL/min；
柱温：室温（温差变化应不大于 $2\ ^\circ\text{C}$ ）；
检测波长：254 nm；
进样体积：5 μL ；
保留时间：环嗪酮约 5.7 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。典型的环嗪酮原药的高效液相色谱图见图 2。

说明：
1——环嗪酮。

图 2 环嗪酮原药的高效液相色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g（精确至 0.000 1 g）环嗪酮标样于 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 5 mL 上述溶液于 50 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.1 g 环嗪酮的环嗪酮原药（精确至 0.000 1 g）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 5 mL 上述溶液于 50 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀。

4.5.5.3 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，直至相邻两针环嗪酮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。

4.5.5.4 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环嗪酮峰面积分别进行平均。试样中环嗪酮质量分数按公式（1）计算：

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

式中：

w_1 ——试样中环嗪酮质量分数，以 % 表示；

A_2 ——试样溶液中环嗪酮峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

w ——环嗪酮标样中环嗪酮质量分数，以 % 表示；

A_1 ——标样溶液中环嗪酮峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

4.5.6 允许差

环嗪酮质量分数两次平行测定结果之差应不大于 1.2 %，取其算术平均值作为测定结果。

4.6 氨基甲酸乙酯质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用二氯甲烷溶解，以乙苯为内标物，使用 DB-1701 毛细管柱和氢火焰离子化检测器对试样中的氨基甲酸乙酯进行气相色谱分离，以内标法定量。本方法中氨基甲酸乙酯的定量限为 0.01 g/kg。氨基甲酸乙酯质量分数的测定也可采用液质联用法，液相色谱和质谱操作条件参见附录 B。

4.6.2 试剂和溶液

二氯甲烷。

氨基甲酸乙酯标样：已知质量分数， $w \geq 98.0 \%$ 。

内标物：乙苯，应没有干扰分析的杂质。

内标溶液：称取 0.025 g 乙苯，置于 1 000 mL 容量瓶中，用二氯甲烷溶解并稀释至刻度，摇匀。此内标溶液浓度为 0.025 mg/mL。

4.6.3 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.) 毛细管柱，键合 DB-1701，膜厚 0.25 μm (或具同等效果的色谱柱)。

微量进样器：10 μL 。

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

超声波清洗器。

4.6.4 色谱操作条件

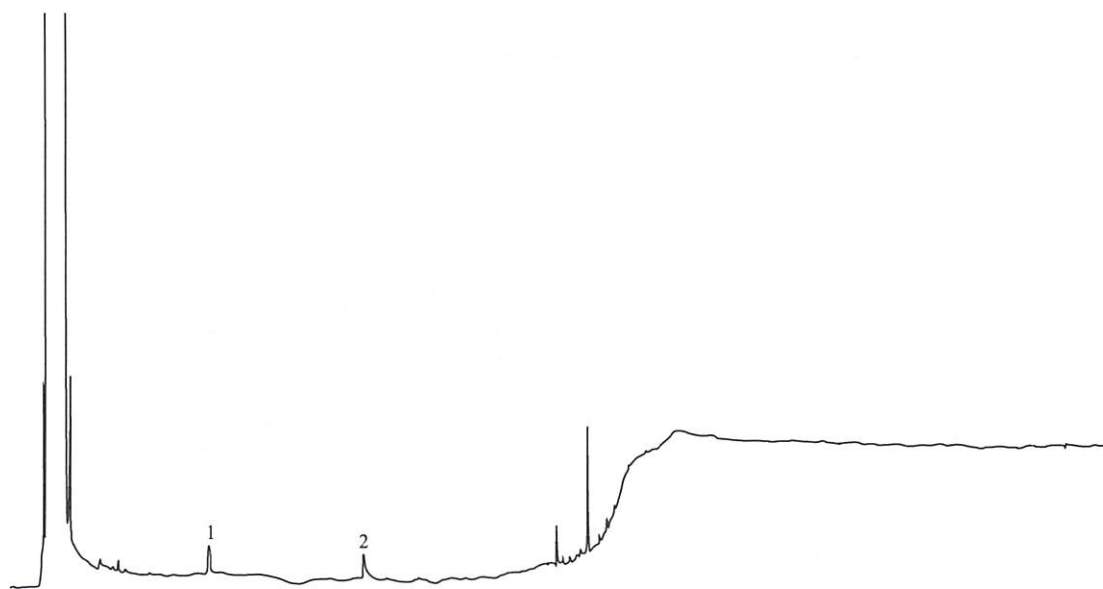
温度：柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 290 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min，汽化室 290 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器 300 $^{\circ}\text{C}$ ；

气体流量：载气 (N_2) 3.0 mL/min，不分流，氢气 40 mL/min，空气 400 mL/min，补偿气 (N_2) 25 mL/min；

进样量：2.0 μL ；

保留时间：内标物约 8.0 min，氨基甲酸乙酯约 13.8 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。典型的氨基甲酸乙酯标样与内标物的气相色谱图见图 3；典型的环嗪酮原药与内标物的气相色谱图见图 4。

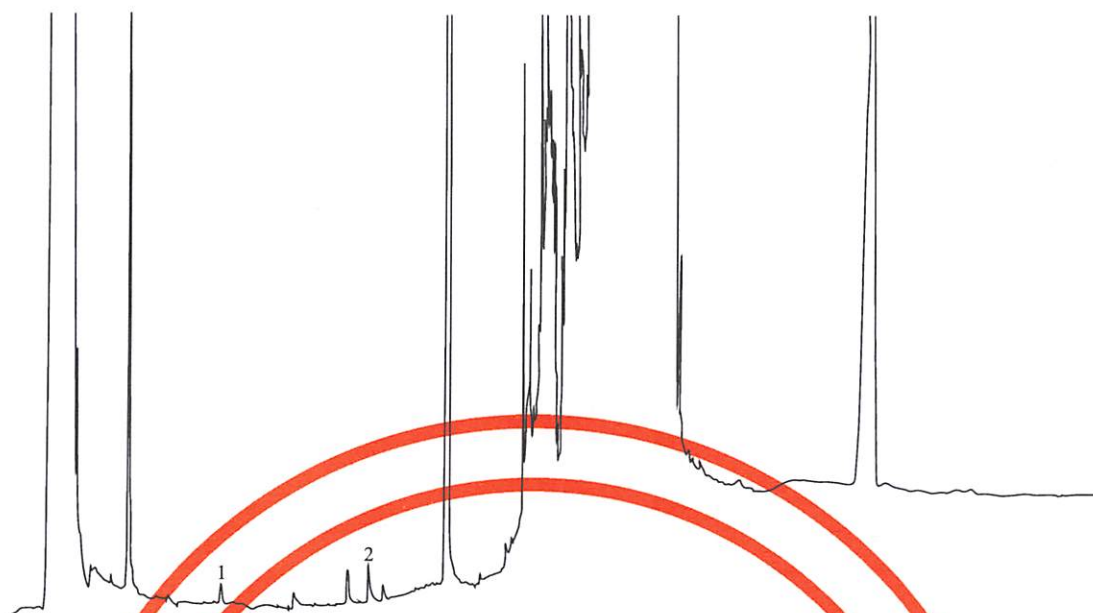


说明：

1——内标物；

2——氨基甲酸乙酯。

图 3 氨基甲酸乙酯标样与内标物的气相色谱图



说明：

- 1——内标物；
2——氨基甲酸乙酯。

图4 环磷酰胺原药与内标物的气相色谱图

4.6.5 测定步骤

4.6.5.1 标样溶液的制备

称取 0.01 g (精确至 0.000 1 g) 氨基甲酸乙酯标样，置于 100 mL 容量瓶中，加入二氯甲烷，振荡使之溶解，并用二氯甲烷稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 1 mL 上述溶液于 50 mL 具塞玻璃瓶中，再加入 1 mL 内标溶液，再加入 20 mL 二氯甲烷，摇匀。

4.6.5.2 试样溶液的制备

称取约 5.0 g (精确至 0.000 1 g) 环磷酰胺原药试样，置于 50 mL 具塞玻璃瓶中，加入 1 mL 内标溶液，再加入 20 mL 二氯甲烷，超声振荡 10 min，冷却至室温，摇匀。

4.6.5.3 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，直至相邻两针氨基甲酸乙酯与内标物峰面积之比的相对变化小于 10 % 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。

4.6.5.4 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氨基甲酸乙酯与内标物峰面积之比分别进行平均。试样中氨基甲酸乙酯质量分数按公式 (2) 计算：

$$w_2 = \frac{r_2 m_1 w_{10}}{r_1 m_2 n} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_2 ——试样中氨基甲酸乙酯质量分数，单位为克每千克 (g/kg)；

- r_2 ——试样溶液中氨基甲酸乙酯与内标物峰面积之比的平均值；
 m_1 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；
 w ——标样中氨基甲酸乙酯质量分数，以%表示；
 r_1 ——标样溶液中氨基甲酸乙酯与内标物峰面积之比的平均值；
 m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
 n ——稀释因子（ $n=100$ ）。

4.6.6 允许差

两次平行测定结果之相对差应不大于 30%，取其算术平均值作为测定结果。

4.7 水分的测定

按 GB/T 1600—2001 中 2.1 进行。

4.8 pH 范围的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.9 乙醇不溶物的测定

4.9.1 试剂与仪器

无水乙醇。

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。

水浴锅。

4.9.2 测定步骤

将玻璃砂芯坩埚漏斗烘干（110℃约 1 h）至恒重（精确至 0.000 1 g），放入干燥器中冷却，待用。称取 10 g（精确至 0.000 1 g）样品，置于锥形烧瓶中，加入 150 mL 无水乙醇，振摇，尽量使样品溶解。然后装上回流冷凝器，在热水浴中加热至沸腾，自沸腾开始回流 5 min 后停止加热。装配玻璃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 热无水乙醇分 3 次洗涤，抽干后取下玻璃砂芯坩埚漏斗，将其放入 110℃烘箱中干燥 30 min，取出放入干燥器中，冷却后称重（精确至 0.000 1 g）。

4.9.3 计算

乙醇不溶物按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_3 ——乙醇不溶物，以%表示；

m_1 ——不溶物和玻璃砂芯坩埚漏斗的质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——玻璃砂芯坩埚漏斗的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。环嗪酮原药的验收期为 1 个月。从收货之日起，在 1 个月内完成产品的质量验收，其各项指标均应符合标准要求。

6 标志、标签、包装、贮运

6.1 标志、标签、包装

环嗪酮原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。环嗪酮原药应采用清洁、干燥、内衬塑料袋的纺织袋包装，每袋净含量一般不超过 25 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 贮运

环嗪酮原药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。



附录 A

(资料性附录)

环嗪酮、氨基甲酸乙酯的其他名称、结构式和基本物化参数

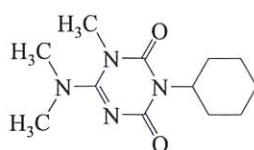
A.1 本产品有效成分环嗪酮的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: Hexazinone

CAS 登录号: 51235-04-2

化学名称: 3-环己基-6-二甲基氨基-1-甲基-1,3,5-三嗪-2,4(1*H*,3*H*)-二酮

结构式:

实验式: $C_{12}H_{20}N_4O_2$

相对分子质量: 252.3

生物活性: 除草

熔点: 113.5 °C (纯度大于 98 %)

溶解度 (25 °C): 水中 29.8 g/L (pH 7)。氯仿中 3880 g/kg, 甲醇中 2650 g/kg, 苯中 940 g/kg, *N,N*-二甲基甲酰胺中 836 g/kg, 丙酮中 792 g/kg, 甲苯中 386 g/kg, 正己烷中 3 g/kg

稳定性: pH 5~9 的水溶液中, 温度 37 °C 以下稳定。强酸和强碱条件下分解。对光稳定

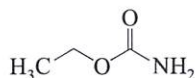
A.2 本产品中相关杂质氨基甲酸乙酯的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: Ethyl carbamate

CAS 登录号: 51-79-6

化学名称: 氨基甲酸乙酯

结构式:

实验式: $C_3H_7NO_2$

相对分子质量: 89.09

熔点: 48 °C ~ 50 °C

溶解性: 易溶于水、乙醇、乙醚和甘油, 微溶于二氯甲烷和橄榄油

附 录 B

(资料性附录)

氨基甲酸乙酯质量分数的液质联用测定方法

B.1 方法提要

试样用乙腈溶解，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱，用高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪，采用单离子扫描方式对环嗪酮试样中的氨基甲酸乙酯质量分数进行质谱检测。本方法中氨基甲酸乙酯的定量限为 0.005 g/kg。

B.2 试剂和溶液

乙腈：色谱纯。

水：超纯水或新蒸二次蒸馏水。

冰乙酸。

冰乙酸水溶液： $\phi=0.1\%$ 。

氨基甲酸乙酯标样：已知质量分数， $w\geq 98.0\%$ 。

B.3 仪器

高效液相色谱-串联四极杆质谱联用仪。

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

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。

B.4 液相色谱操作条件

流动相：检测过程中对乙腈（A 溶液）与 0.1 %冰乙酸水溶液（B 溶液）比例进行梯度设定（具体设定内容见表 B.1）。

表 B.1 流动相设定条件

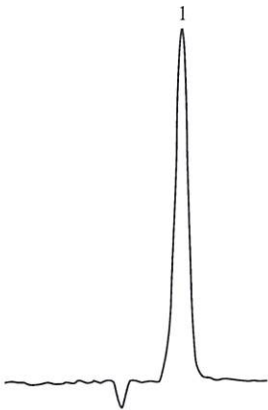
时间/min	%A	%B
0	10	90
3	10	90
3.5	90	10
10	90	10
11	10	90
15	10	90

流速：1.0 mL/min。
柱温：室温（温差变化应不大于 2℃）。
进样体积：5 μL。
保留时间：氨基甲酸乙酯约 3.0 min。

B.5 质谱操作条件

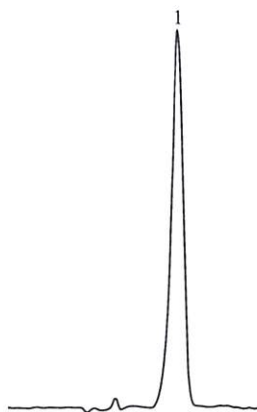
扫描方式：SIR， $m/z=90$ ；
扫描时间：0 min~4.5 min；
离子源：ESI（+）；
源温：120℃；
干燥气流速：600 L/h；
去溶剂温度：350℃；
锥孔气流：50 L/h；
锥孔电压：20 V。

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。典型的氨基甲酸乙酯标样的单离子扫描图见图 B.1；典型的环嗪酮原药的单离子扫描图见图 B.2。



说明：
1——氨基甲酸乙酯。

图 B.1 氨基甲酸乙酯标样的单离子扫描图



说明:

1——氨基甲酸乙酯。

图 B.2 环嗪酮原药的单离子扫描图

B.6 测定步骤

B.6.1 标样溶液的配制

称取 0.01 g (精确至 0.000 1 g) 氨基甲酸乙酯标样, 置于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。用移液管移取 1 mL 上述溶液于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀, 得溶液 I。再取 1 mL 溶液 I 于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀。

B.6.2 试样溶液的配制

称取约 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 环嗪酮原药试样, 置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

B.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, 直至相邻两针氨基甲酸乙酯峰面积的相对变化小于 10 % 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。

B.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氨基甲酸乙酯峰面积分别进行平均。试样中氨基甲酸乙酯质量分数按公式 (B.1) 计算:

$$w_2 = \frac{A_2 m_1 w \times 10}{A_1 m_2 n} \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

w_2 ——试样中氨基甲酸乙酯质量分数, 单位为克每千克 (g/kg);

A_2 ——试样溶液中氨基甲酸乙酯峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量的数值, 单位为克 (g);

w ——标样中氨基甲酸乙酯质量分数, 以 % 表示;

A_1 ——标样溶液中氨基甲酸乙酯峰面积的平均值;

m_2 ——试样的质量的数值, 单位为克 (g);

n ——稀释因子 ($n=10\ 000$)。

B.8 允许差

两次平行测定结果之相对差应不大于 30 %，取其算术平均值作为测定结果。
