

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 2168—91

绿 麦 隆 原 药

1991-11-18 发布

1992-05-01 实施

中华人民共和国化学工业部 发 布

绿 麦 隆 原 药

1 主题内容与适用范围

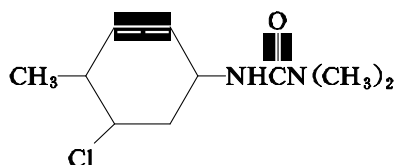
本标准规定了绿麦隆原药的技术要求,试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。

本标准适用于绿麦隆原药。

有效成分:绿麦隆。

化学名称:3(3-氯-4-甲基)-1,1-二甲脲

结构式:



分子式: $C_{10}H_{13}ClN_2O$

相对分子质量:212.7(按1987年国际相对原子质量)

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 1600 农药水分测定方法

GB 1605 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 技术要求

3.1 外观:浅黄至棕色固体。

3.2 绿麦隆原药应符合下表技术要求:

		% (m/m)		
项 目		指 标		
		优 级 品	一 级 品	合 格 品
绿麦隆含量	\geq	95.0	90.0	80.0
水分含量	\leq	2.0	2.0	3.0
酸度(按 H_2SO_4 计)	\leq	0.2	0.2	0.5
或碱度(按 $NaOH$ 计)	\leq	0.1	0.1	0.2

中华人民共和国化学工业部 1991-11-18 批准

1992-05-01 实施

4 试验方法

4.1 绿麦隆含量的测定

4.1.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.1.1.1 方法提要

试样用甲醇溶解,用 C_{18} 反相液相色谱柱进行分离,紫外检测器测定,流动相为甲醇和水,采用外标法测定绿麦隆含量。

4.1.1.2 试剂和溶液

甲醇(GB 683);

冰乙酸(GB 676);

绿麦隆标准样:已知含量。

4.1.1.3 仪器

高效液相色谱仪:带可调波长紫外检测器;

色谱柱: Bondapau^{MT} C_{18} , 长 250mm, 内径 4.6mm 不锈钢柱;

数据处理机或记录仪;

微量注射器: 10 μ L。

4.1.1.4 操作条件

检测波长: 243nm(或 245nm);

检测灵敏度: 0.5AUFS;

柱温: 室温;

流动相: 甲醇+水+冰乙酸=60+40+0.1(V/V);

流速: 1mL/min;

保留时间: 绿麦隆约 10min。

4.1.1.5 测定步骤

4.1.1.5.1 标样溶液的制备

称取绿麦隆标准样约 0.1g(精确至 0.0001g),置于 100mL 容量瓶中,用甲醇溶解,再用甲醇稀释至刻度,摇匀。

4.1.1.5.2 试样溶液的制备

称取含有约 0.1g(精确至 0.0001g)绿麦隆的试样置于 100mL 容量瓶中,用甲醇溶解,再用甲醇稀释至刻度,摇匀。

4.1.1.5.3 测定

在 4.1.1.4 条规定的色谱条件下,待仪器稳定后,先注入数针标样溶液,直至连续两次进样的峰面积(或峰高)相对偏差小于 1%,再进行定量分析。试样溶液全部组分流出约需 30min。进样顺序如下:

- a. 标样溶液;
- b. 试样溶液;
- c. 试样溶液;
- d. 标样溶液。

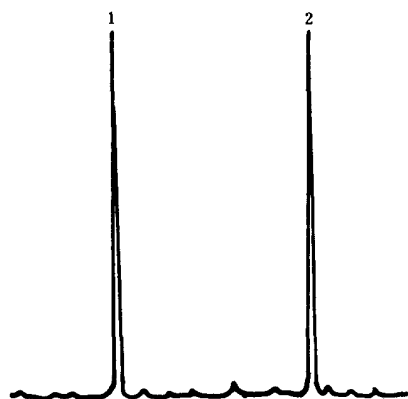


图1 绿麦隆高效液相色谱图

1—标准样;2—工业品

4.1.1.5.4 计算

根据 a、d 两针标样溶液和 b、c 两针试样溶液所得的绿麦隆峰面积(或峰高)的平均值,按式(1)计算试样中绿麦隆的质量百分含量 x_1 :

$$x_1 = \frac{\bar{A}_1 \cdot m_2 \cdot w_i}{\bar{A}_2 \cdot m_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: \bar{A}_1 ——试样溶液峰面积(或峰高)的平均值;

\bar{A}_2 ——标样溶液峰面积(或峰高)的平均值;

m_1 ——绿麦隆试样的质量,g;

m_2 ——绿麦隆标准样的质量,g;

w_i ——绿麦隆标准样的质量百分含量,%。

4.1.1.5.5 允许差

本方法的平行测定结果相差不得大于 1.0%。

4.1.2 薄层-紫外分光光度法

4.1.2.1 方法提要

试样经薄层分离后,取其绿麦隆谱带的硅胶层,经溶剂洗脱,用紫外分光光度计进行测定。

4.1.2.2 试剂和溶液;

95%乙醇(GB 679);

三氯甲烷(GB 682);

乙酸乙酯(HG 3—1226);

展开剂:三氯甲烷+乙酸乙酯=80+20(V/V);

硅胶 GF254;层析用。

4.1.2.3 仪器

紫外分光光度计;备有 1cm 石英比色池;

紫外灯;波长 254nm。

4.1.2.4 测定

4.1.2.4.1 薄层板的制备

称取 7.5g 硅胶 GF 254, 置于玻璃研钵中, 加入蒸馏水 19mL, 研磨至均匀糊状, 立即倒在一个预先洗净、干燥的 10cm×20cm 的玻璃板上, 轻轻振动使硅胶在板上分布均匀且无气泡。置于水平处自然风干后移至烘箱中, 在 120~150℃ 温度下活化 1h, 取出放入干燥器中备用。

4.1.2.4.2 标样溶液的配制

称取绿麦隆标准样约 0.05g (精确至 0.0001g), 置于 50mL 容量瓶中, 用 30mL 三氯甲烷溶解, 然后用三氯甲烷稀释至刻度, 摇匀后准确吸取 10mL 该溶液于 25mL 容量瓶中, 用三氯甲烷稀释至刻度, 摇匀。

4.1.2.4.3 试样溶液的配制

称取含有约 0.05g (精确至 0.0001g) 绿麦隆试样, 置于 50mL 容量瓶中, 用 30mL 三氯甲烷溶解, 然后用三氯甲烷稀释至刻度, 摇匀后, 准确吸取 10mL 该溶液于 25mL 容量瓶中, 用三氯甲烷稀释至刻度, 摇匀。

4.1.2.4.4 层析

用 0.5mL 移液管分别准确吸取 0.3mL 上述标样溶液和试样溶液, 在已活化好的层析板上, 距底边 2cm, 距两侧各 1.5cm 处将标样溶液和试样溶液点成一直线, 让溶剂挥发, 置于在室温下充满展开剂饱和蒸气的展开缸中, 板浸入溶剂的深度为 1cm 左右。当展开前沿上升至距点样线约 14cm 时, 取出板, 待展开剂挥发后, 于紫外灯下显色。将板上 $R_f=0.4$ 的谱带完全转移到玻璃漏斗中 (漏斗内铺两层定性滤纸), 用 20mL 95% 乙醇分多次 (5~6 次) 洗脱到 25mL 容量瓶中, 然后用乙醇稀释至刻度, 摇匀。

4.1.2.4.5 测定

以 95% 乙醇为参比, 在波长 250nm 处测定标样溶液和样品溶液的吸光度。

4.1.2.4.6 计算

试样中绿麦隆的质量百分含量 x_2 按式 (2) 计算:

$$x_2 = \frac{A_1 \cdot m_2 \cdot w_1}{A_2 \cdot m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中: A_1 ——试样溶液的吸光度;

A_2 ——标样溶液的吸光度;

m_1 ——试样的质量, g;

m_2 ——绿麦隆标样的质量, g;

w_1 ——绿麦隆标准品的质量百分含量, %。

4.1.2.4.7 允许差

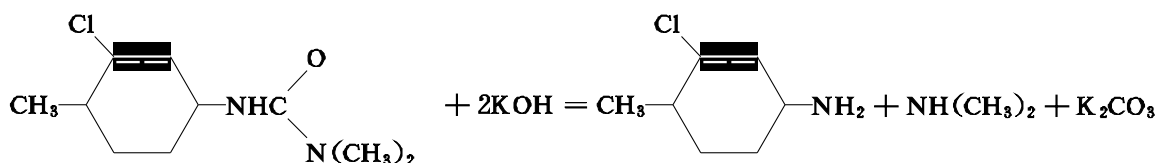
本方法的平行测定结果相差应不大于 1.5%。

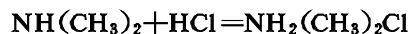
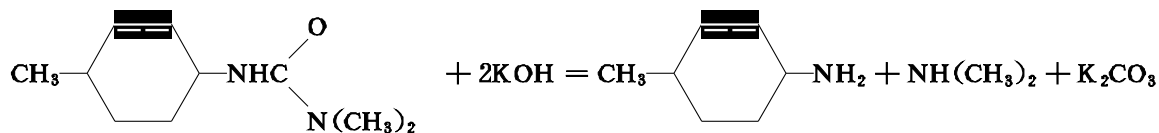
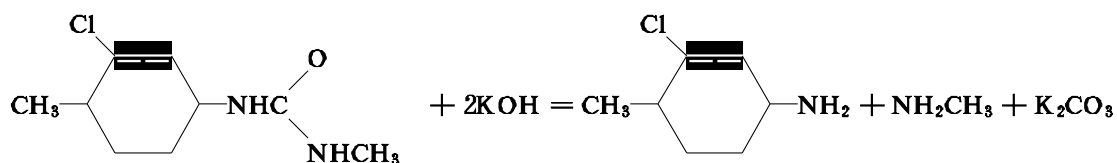
4.1.3 化学—薄层法

4.1.3.1 方法提要

试样用二氯甲烷溶解, 以盐酸萃取游离的胺, 蒸除二氯甲烷, 残留物用氢氧化钾 1,2-丙二醇溶液水解, 将释放出的胺用硼酸溶液吸收, 以盐酸标准溶液滴定后得到总胺量, 再减去用薄层色谱法测定副产物 I [3-(3-氯-4-甲基苯基)-1-甲基脲] 和副产物 II [3-(4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲] 的质量百分含量, 即可得到绿麦隆的质量百分含量。

反应方程式如下:





4.1.3.2 试剂和溶液

硼酸(GB 628);

1,2-丙二醇;

二氯甲烷;

盐酸(GB 622)溶液; $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

盐酸(GB 622)标准滴定溶液; $c(\text{HCl})=1.000\text{mol/L}$;

甲基红-亚甲蓝混合指示液:称取 60mg 甲基红和 40mg 亚甲蓝,溶于 100mL95%的乙醇中。

4.1.3.3 仪器

电磁搅拌器;

旋转蒸发器;

具玻璃塞和活栓的 250mL 分液漏斗;

带磨口接头的蒸馏装置(见图 2);

滴定管:25mL 具 0.05 分度的酸式滴定管。

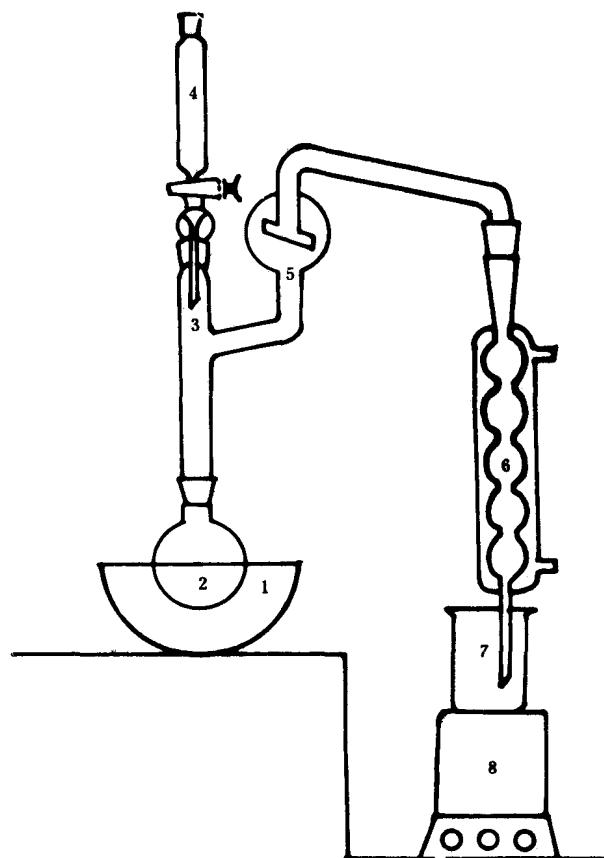


图2 蒸馏装置图

1—加热套;2—500mL 圆底烧瓶;3—回流管;4—滴液漏斗;
5—缓冲罩;6—冷凝器;7—400mL 烧杯;8—电磁搅拌器

4.1.3.4 测定步骤

称取约含绿麦隆 3g 的试样(精确至 0.000 1g),用 100mL 二氯甲烷转移至分液漏斗中,旋摇使试样完全溶解,加入 50mL 盐酸[$c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$]。强烈摇动 1min,并将有机层溶液放入第二个分液漏斗中,加入 25mL 上述盐酸,摇动 30s,再将有机层放入 500mL 烧瓶中。用总体积为 200mL 的二氯甲烷连续洗上述两漏斗中的水层,将有机层溶液放入上述烧瓶中,弃去水溶液。在旋转蒸发器中蒸发二氯甲烷至干(水浴最高温度 40℃)。加 100mL 1,2-丙二醇,40g 氢氧化钾及一些沸石于残渣中,立即将烧瓶紧密地连接至蒸馏装置上。所有接头处都要涂一薄层硅润滑脂。加 150mL 蒸馏水、0.2g 硼酸和 1.0mL 混合指示剂至烧杯中,导管的末端应放在液面之下。温热,使烧瓶中的氢氧化钾和绿麦隆全部溶解,然后煮沸 10min,使 1,2-丙二醇在冷凝器中回流,并以 1 滴/s 的速度,从分液漏斗中加水到烧瓶内的沸腾物中,以此来完成胺的蒸馏,同时用盐酸标准滴定溶液滴定胺,连续滴定至指示剂的颜色由绿变为蓝色,并保持 2min 不变。同时,在相同条件下做空白试验。

4.1.3.5 计算

绿麦隆质量百分含量 x_3 按式(3)计算:

$$x_3 = \frac{(V_1 - V_2)c \cdot 0.2127}{m} \times 100 - x_4 \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_1 ——试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——空白消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.2127——与 1.00mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl})=1.000\text{mol/L}$] 相当的, 以克表示的绿麦隆的质量;

x_1 ——副产物含量, 见本标准 4.1.4 条, $\%(m/m)$ 。

4.1.3.6 允许差

两次测定结果的差应不大于 1%

4.1.4 副产物 I 和 II 的测定

该薄层色谱法能测定可能存在的两种副产物(I 和 II)的含量, 副产物干扰绿麦隆的测定。

4.1.4.1 方法提要

将试样和副产物的标样溶液经薄层色谱分离, 在紫外光照射下, 比较由试样和副产物 I 和 II 的标样溶液所产生的斑点, 确定其质量百分含量。

4.1.4.2 试剂

副产物 I [3-(3-氯-4-甲基苯基)-1-甲基脲] 标样, 已知含量;

副产物 II [3-(4-甲基苯基)-1,1-二甲脲] 标样, 已知含量;

三氯甲烷(GB 682);

乙酸乙酯(HG 3—1226);

四氢呋喃;

展开剂: 三氯甲烷+乙酸乙酯=80+20(V/V);

硅胶 HF 254; 层析用。

4.1.4.3 仪器

展开缸;

玻璃板: 20cm×20cm;

移液管: 5mL, 0.05 分度;

容量瓶: 50mL, 10mL;

紫外灯: 波长 254nm。

4.1.4.4 测定

4.1.4.4.1 薄层板的制备

称取 8g 硅胶 HF254, 置于玻璃研钵中, 加蒸馏水 23mL, 研磨至均匀糊状, 立即倒在一个预先洗净、干燥的层析玻璃板上, 轻轻振动使硅胶在板上分布均匀且无气泡。置板于水平处自然风干后移至烘箱中, 在 140℃活化 2h, 取出放入干燥器中备用。

4.1.4.4.2 试样溶液的配制

称取 0.5g (精确至 0.0001g) 试样于 10mL 容量瓶中, 用四氢呋喃溶解并稀释至刻度, 摇匀。

4.1.4.4.3 副产物标样溶液的配制

称取含副产物 I 和 II 各 $50\pm 1\text{mg}$ 置于 50mL 容量瓶中, 用四氢呋喃溶解并稀释至刻度, 摇匀。用移液管吸取上述溶液 1.0、2.0、3.0、4.0 和 5.0mL 分别放入五个 10mL 容量瓶中, 用四氢呋喃稀释至刻度。相应质量百分含量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%。

4.1.4.4.4 层析

在同一块薄层析板上, 距底边 2.5cm、两侧 1.5cm, 用 5 μL 注射器分别吸取 5 μL 副产物标样溶液(按浓度由低至高的顺序)和试样溶液在板上并排点成圆点状。让溶剂挥发至干, 置于在室温下充满展开剂饱和蒸气的展开缸中, 当展开剂的前沿上升至距点样线约 13cm 时(约 70min)取出, 待展开剂挥发后, 于紫外灯下比较层析板上 R_f 值约为 0.25(副产物 I)和 0.35(副产物 II)处, 由试样溶液和副产物标样溶液所产生的斑点。当试样溶液中副产物与相应的副产物标样某一质量百分含量的溶液斑点一致时,

该含量即为试样中副产物的质量百分含量。

4.1.4.4.5 当试样溶液的副产物质量百分含量超过 1% 时,应先将试样溶液定量稀释至副产物标样溶液的质量百分含量范围以内,再按 4.1.4.4.4 条进行测定。

4.2 酸(碱)度的测定

4.2.1 试剂和溶液

丙酮(GB 686)

氢氧化钠(GB 629)标准滴定溶液; $c(\text{NaOH})=0.02\text{mol/L}$;

盐酸(GB 622)标准滴定溶液; $c(\text{HCl})=0.02\text{mol/L}$;

溴甲酚绿-甲基红指示液;将 3 份 0.1g/100mL 溴甲酚绿乙醇溶液与 1 份 0.2g/100mL 甲基红乙醇溶液混合,摇匀。

4.2.2 测定步骤

称取 1~1.5g 试样(精确至 0.001g)于 250mL 锥形瓶中,加入 80mL 丙酮使之溶解,再加入 20mL 煮沸并冷至室温的蒸馏水和 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液,根据试样的酸碱性,用氢氧化钠标准滴定溶液或盐酸标准滴定溶液滴定至终点。

4.2.3 计算

以质量百分数表示的绿麦隆原药的酸度 x_5 按式(4)计算:

$$x_5 = \frac{V \cdot c_1 \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.049——与 1.00mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}$] 相当的,以克表示的硫酸的质量。

以质量百分数表示的绿麦隆原药的碱度 x_6 按式(5)计算:

$$x_6 = \frac{V \cdot c_2 \times 0.040}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: c_2 ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

0.040——与 1.00mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl})=1.000\text{mol/L}$] 相当的,以克表示的氢氧化钠的质量。

4.3 水分测定

按 GB 1600 中共沸法进行测定。

5 检验规则

5.1 绿麦隆原药应由生产厂的质量监督检验部门进行检验,生产厂应保证所有出厂的绿麦隆原药都符合本标准要求。每批出厂的绿麦隆原药,都应附有一定格式的质量证明书。

5.2 使用单位有权按照本标准的各项规定,对所收到的绿麦隆原药的质量进行检验,检验其是否符合本标准要求。

5.3 取样方法:按照 GB 1605 中的原药采样方法进行,将所取试样混合均匀后装入两个清洁、干燥带

磨口塞的玻璃瓶中。瓶上粘贴标签、注明生产厂名称、产品名称、批号、取样日期，一瓶送交质量监督检验部门检验，一瓶封存。

5.4 检验结果中，如有的指标不符合本标准要求时，应重新自两倍量的包装件中取样检验。重新检验的结果，即使只有一项指标不符合本标准要求，则整批绿麦隆原药为不合格。

5.5 当供需双方对质量发生争议时，可通过双方协商解决，或由法定的检验机构，按本标准规定的检验方法，进行仲裁分析。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 绿麦隆原药的标志和包装应符合 **GB 3796** 中的有关规定。

6.2 绿麦隆原药用内衬塑料袋的编织袋包装，每袋净重不超过 **50kg**（也可根据用户要求，采用其他形式的包装）。

6.3 贮运时，应严防潮湿和日晒，保持良好通风；不得与食物、种子和饲料混放，避免与皮肤接触，防止由口鼻吸入。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部科技司提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院技术归口。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院和农业部农药检定所负责起草。

本标准主要起草人贾丽君、马亚光、张百臻、王以燕、曾奎、孙绮丽。