

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 2169—91

绿麦隆可湿性粉剂

1991-11-18 发布

1992-05-01 实施

中华人民共和国化学工业部 发布

1 主题内容与适用范围

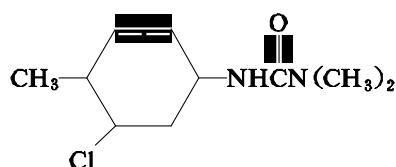
本标准规定了 25%绿麦隆可湿性粉剂的技术要求,试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。

本标准适用于绿麦隆原药与表面活性剂、填充剂等经加工而成的绿麦隆可湿性粉剂。

有效成分:绿麦隆。

化学名称:3(3-氯-4-对甲苯基)-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 1601 农药氢离子浓度测定方法

GB 1605 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

GB 5451 农药可湿性粉剂润湿性测定方法

HG 2—896 农药粉剂细度测定方法

3 技术要求

3.1 外观:灰白色至黄棕色疏松粉末,不得有团块。

3.2 绿麦隆可湿性粉剂应符合下表技术要求:

项 目	指 标
绿麦隆含量(m/m), %	≥ 25.0
悬浮率(m/m), %	≥ 50
细度(通过 $43\mu m$ 筛)(m/m), %	≥ 95

中华人民共和国化学工业部 1991-11-18 批准

1992-05-01 实施

续表

项 目	指 标
润湿时间,min \leq	2.0
pH 值	6~9
水分(m/m), % \leq	3.0

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(仲裁方法)

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:甲酸+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 操作步骤

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,在超声波发生器上振荡 15min 后,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。进样前将此溶液离心,取上层清液进样。

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)相对偏差不大于 1%时,再进行定量分析。试样溶液全部组分流出约需 30min。按下列顺序进样分析:

a. 标样溶液;

b. 试样溶液;

- c. 试样溶液;
d. 标样溶液。

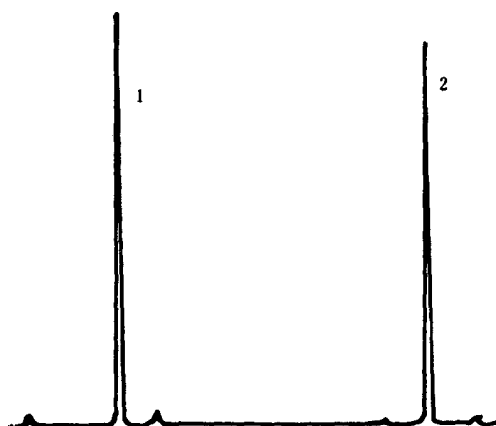


图1 绿麦隆高效液相色谱图

1—标准样;2—绿麦隆可湿粉

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 ——绿麦隆可湿性粉剂试样的质量,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大于 0.5%。

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,取含绿麦隆谱带的硅胶层,经溶剂洗脱,用紫外分光光度计进行定量测定。

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, 在玻璃研钵中, 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 0.000 1g), 置于 50mL 容量瓶中, 用 30mL 三氯甲烷溶解, 在超声波水浴中振荡 15min 后, 再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 0.1g (精确至 0.000 1g) 绿麦隆的试样, 用 30mL 三氯甲烷溶解, 在超声波水浴中振荡 15min 后, 过滤、洗涤到 50mL 容量瓶中, 用三氯甲烷稀释至刻度。摇匀。再准确吸取 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, 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(漏取出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 处测定标样溶液和试样溶液的吸光度。

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 ——绿麦隆标准样的质量, g;

w_1 ——绿麦隆标准样的质量百分含量, %。

4.1.2.4.7 允许差

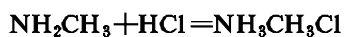
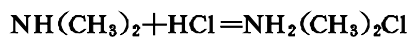
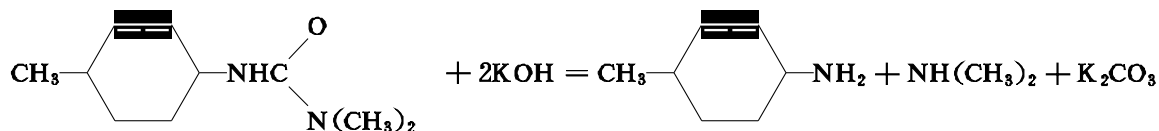
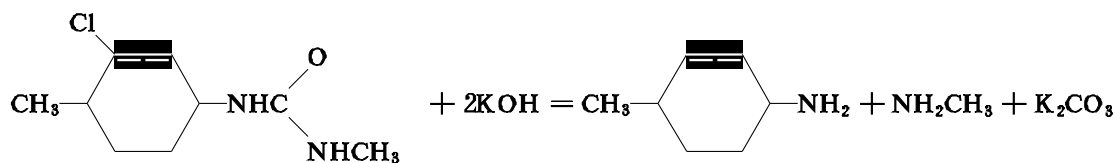
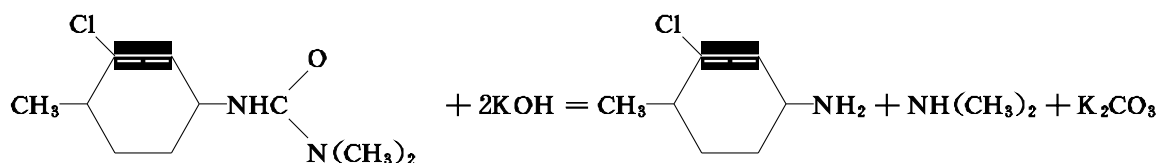
本方法的平行测定结果相差不大于 0.5%。

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] 的含量, 即可得到绿麦隆的含量。

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。

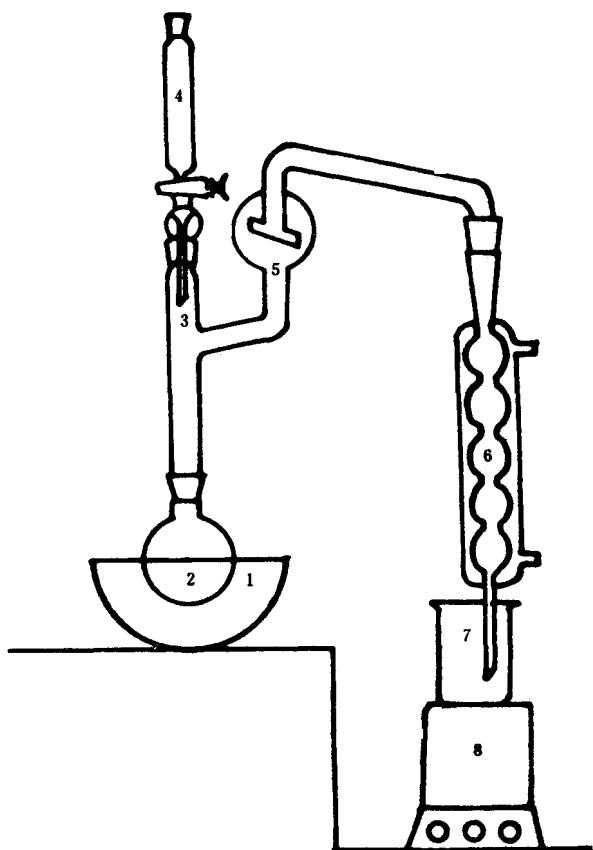


图2 蒸馏装置图

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 25% 可湿粉试样 12g (精确至 0.000 1g), 于 200mL 烧杯中, 加入 100mL 二氯甲烷, 在电磁搅拌器上搅拌 5min, 经烧结玻璃坩埚过滤, 再用二氯甲烷淋洗烧杯和坩埚, 使萃取物转移至一个 500mL 分液漏斗中, 加 50mL 盐酸 [$c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$], 摇动 30s, 将有机层放入第二个分液漏斗中, 再加入 50mL 的盐酸 [$c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$], 摇动 30s, 将有机层放入一个 500mL 圆底烧瓶中, 用总体积为 200mL 的二氯甲烷连续洗上述两漏斗中的水层, 将有机层合并于烧瓶中, 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, 立即将烧瓶紧密地接连至蒸馏装置上。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:

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

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;

0.212 7——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_4 ——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, 该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 0.000 1g) 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

在同一块薄层层析板上, 距底边 2.5cm、两侧 1.5cm 处, 用 5μL 注射器分别吸取 5μL 副产物的标样溶液 (按浓度由低至高的顺序) 和试样溶液并排点在板上。让溶剂挥发置于在室温下展开剂蒸气饱和 30min 的展开缸中, 当展开剂的前沿上升至距点样线上方约 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 和 0.35 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某一副产物的标样溶液中副产物的斑点一致时,即为副产物的质量百分含量。

4.1.4.4.5 当试样溶液的副产物含量超过 1% 时,将试样溶液稀释到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 悬浮率的测定

4.2.1 方法提要

用标准硬水配制已知浓度的悬浮液,在规定的条件下,测定底部 1/10 悬浮液中绿麦隆的含量,计算试样的悬浮率。

4.2.2 试剂和溶液

标准硬水:342ppm。按 GB 5451 中的规定配制;

盐酸(GB 622)标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$,按 GB 601 配制和标定。

4.2.3 仪器

具塞量筒:0~250mL 刻度间距离应为 20.0~21.5cm,250mL 刻度与塞子底部之间距离应为 4~6cm;

玻璃吸管:长约 40cm,内径约为 5mm,在一端尖处有 2~3mm 的孔,管的另一端连接在相应的抽气源上;

玻璃恒温水浴: $30\pm 1^\circ\text{C}$;

4.2.4 测定

称取约含 1.5g 绿麦隆的试样(精确至 0.001g)于 100mL 烧杯中,加入 10mL 标准硬水,旋摇烧杯,待试样自行润湿后,边搅拌边滴加 50mL 标准硬水($30\pm 1^\circ\text{C}$),将该悬浮液在同一温度下的水浴中放置 13min。然后用 $30\pm 1^\circ\text{C}$ 的标准硬水将其全部洗入 250mL 具塞量筒中,并稀释至刻度,盖上塞子。将量筒在 1min 内颠倒 30 次,再垂直放入无振动的恒温水浴中,打开塞子,放置 30min。用吸管在 10~15s 内将内容物的 9/10(即 225mL)悬浮液移出,不要摇动或搅起量筒内的沉降物,确保吸管的顶端总是在液面下几毫米处。将量筒内剩余部分全部倒入 250mL 分液漏斗中,该量筒用 50mL 二氯甲烷清洗三次,将沉淀全部转入分液漏斗、加入 5mL 盐酸($c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$),用 100mL 二氯甲烷萃取三次,将有机层放入所需的容器中,蒸发二氯甲烷至干,按 4.1 条步骤测定底部 1/10 的悬浮液中绿麦隆的质量 m_2 。

4.2.5 计算

试样的悬浮率 x_6 按式(4)计算:

$$x_6 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times \frac{10}{9} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 ——配制悬浮液所称试样中绿麦隆的质量,g;

m_2 ——按 4.1 条中所取的不同方法计算的底部 1/10 悬浮液中绿麦隆的质量,g。

4.2.6 允许差

本方法二次平行测定结果之差应不大于 5.0%。

4.3 细度的测定

按 HG 2—896 中的湿筛法测定。

4.4 润湿时间的测定

按 GB 5451 中的方法测定。

4.5 pH 值的测定

按 GB 1601 中的 pH 计法测定。

5 检验规则

5.1 25%绿麦隆可湿性粉剂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

25%绿麦隆可湿性粉剂都符合本标准要求。每批出厂的绿麦隆可湿性粉剂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,对所收到的绿麦隆可湿性粉剂的质量进行检验,检验其是否符合本标准要求。

5.3 取样方法:可按照 GB 1605 中的可湿性粉剂采样方法进行。将所取样品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,则整批绿麦隆可湿性粉剂为不合格。

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 绿麦隆可湿性粉剂的标志和包装应符合 GB 3769 中的有关规定。

6.2 绿麦隆可湿性粉剂用密封塑料薄膜袋包装,每袋净重不超过 500g,将一定数量的小袋紧密排列在箱中,每箱净重不超过 25kg(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。