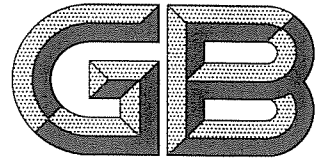


ICS 65.100.30
G 25



中华人民共和国国家标准

GB 20699—2006

代 森 锰 锌 原 药

Mancozeb technical

2006-08-24 发布

2007-04-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
代 森 锰 锌 原 药
GB 20699—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字

2007年3月第一版 2007年3月第一次印刷

*

书号: 155066·1-29084 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(CSBTS/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:四川福达农用化工有限公司、江苏龙灯化学有限公司、河北双吉化工有限公司、利民化工有限责任公司。

本标准主要起草人:高晓晖、管艳坤、楼少巍、赵建平、冯秀珍、郑耀杰、倪二宝。

代 森 锰 锌 原 药

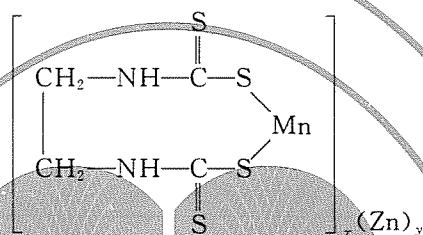
该产品有效成分代森锰锌的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：mancozeb

CIPAC 数字代号：34

化学名称：代森锰和锌离子的配位化合物。

结构式：



实验式： $(C_4H_8N_2S_4Mn)_x(Zn)_y$

平均相对分子质量：271(按含 Mn20%及 Zn2.0%计算)。

生物活性：杀菌。

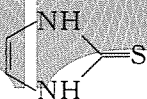
闪点：138℃。

蒸气压(25℃)：0.006 mPa。

溶解度(25℃)：水中，6 mg/L~20 mg/L；在大多数有机溶剂中不溶解；可溶于强螯合剂溶液中，但不能回收。

稳定性：在密闭容器中及隔热条件下可稳定存放两年以上。水解速率(25℃)DT₅₀ 20 d(pH 值 5)，17 h(pH 值 7)，34 h(pH 值 9)。乙撑双(二硫代氨基甲酸盐)在环境中可迅速水解、氧化、光解及代谢，土壤中 DT₅₀ 6~15 d。

该产品中生产性杂质乙撑硫脲(ETU)的结构式如下：



1 范围

本标准规定了代森锰锌原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由代森锰锌及其生产中产生的杂质组成的代森锰锌原药。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 1600—2001 农药水分测定方法

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

3 要求

3.1 外观

灰黄色或浅黄色固体粉末。

3.2 技术指标

代森锰锌原药应符合表 1 要求。

表 1 代森锰锌原药控制项目指标

项 目	指 标
代森锰锌质量分数/%	\geq 88.0
锰质量分数 ^a /%	\geq 20.0
锌质量分数 ^a /%	\geq 2.0
乙撑硫脲(ETU)质量分数 ^b /%	\leq 0.3
水分/%	\leq 1.5
<p>a 为占代森锰锌实测含量的质量分数。</p> <p>b 乙撑硫脲试验在正常生产情况下,每 3 个月至少检验一次。</p>	

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—2001 中“商品原药采样”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 100 g。

4.2 鉴别试验——点滴比色试验

4.2.1 试剂和仪器

双硫脲:质量分数 \geq 99.0%;

中性双硫脲溶液:1 g/kg 双硫脲三氯甲烷溶液;

酸性双硫脲溶液:取中性双硫脲溶液 2 mL,加入冰乙酸 0.25 mL,用三氯甲烷稀释至 10 mL,摇匀;

氢氧化钠溶液:40 g/L;

滤纸:whatman No. 1 或性能相当的;

点滴器:熔点测定用毛细管。

4.2.2 测定步骤

4.2.2.1 “斑点”的制作

试验 1“斑点”的制作:称取试样约 0.5 g,加入 2 mL~3 mL 蒸馏水,充分搅拌,使样品分散。用点滴器将制备好的试样点到滤纸上,共点 2 个样,编号为 1-1,1-2,“斑点”的要求为:中心粉点(固体粉末状)直径约为 5 mm,粉点外圆形环(溶液润湿形成的外环)直径约为 20 mm,点完后,使其自然晾干。

试验 2“斑点”的制作:称取试样约 0.5 g,加入 2 mL~3 mL 三氯甲烷,充分搅拌,使样品分散。用点滴器将制备好的试样点到滤纸上,共点 2 个样,编号为 2-1,2-2,“斑点”的要求为:中心粉点(固体粉末状)直径约为 5 mm,粉点外圆形环(溶液润湿形成的外环)直径约为 20 mm,点完后,使其自然晾干。

4.2.2.2 鉴定

试验 1:使用点滴器,吸取酸性双硫脲溶液,滴至斑点 1-1 上,中心粉点应显黄色,外环显粉红色(重复一次,点至 1-2 上)。

试验 2:使用点滴器,吸取中性双硫脲溶液,滴至斑点 2-1 上,中心粉点开始应显黄色,然后迅速变为强的亮紫红色(重复一次,点至 2-2 上)。

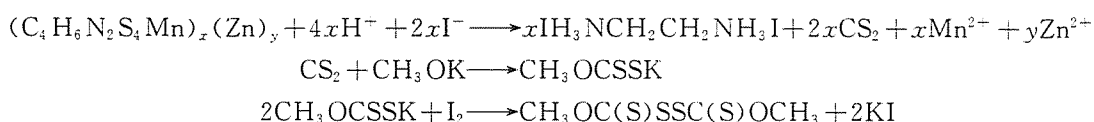
如试验结果同时满足试验 1 和试验 2, 便可确认试样为代森锰锌。

4.3 代森锰锌质量分数的测定

4.3.1 方法提要

试样于煮沸的氢碘酸-冰乙酸溶液中分解, 生成乙二胺盐、二硫化碳及干扰分析的硫化氢气体, 先用乙酸铅溶液吸收硫化氢, 继之以氢氧化钾-甲醇溶液吸收二硫化碳, 并生成甲基磺原酸钾, 二硫化碳吸收液用乙酸中和后立即以碘标准滴定溶液滴定。

反应式如下:



4.3.2 试剂和溶液

甲醇;

45% 氢碘酸;

冰乙酸;

36% 冰乙酸;

氢氧化钾甲醇溶液: 110 g/L, 使用前配制;

氢碘酸-冰乙酸溶液: 将 45% 氢碘酸与冰乙酸按体积比 13:87 相混合(使用前配制);

乙酸铅溶液: 100 g/L;

二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物: 试验物质, 按如下检查纯度: 溶解约 0.5 g 该物于 100 mL 水中, 用碘标准滴定溶液滴定, 以淀粉为指示剂, 1 mL 碘溶液相当于 0.022 53 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠。

碘标准滴定溶液: $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$ 按 GB 601 配制和标定;

淀粉指示液: 10 g/L;

酚酞指示液: 10 g/L。

4.3.3 仪器回收率的测定

称取已知含量的二乙基二硫代氨基甲酸钠 0.2 g(精确至 0.000 2 g), 其他操作步骤同 4.3.5, 以二乙基二硫代氨基甲酸钠为试验物完成整个测定过程, 用来检查仪器及试剂。若测定正确, 则将得到 99%~101% 的回收率。

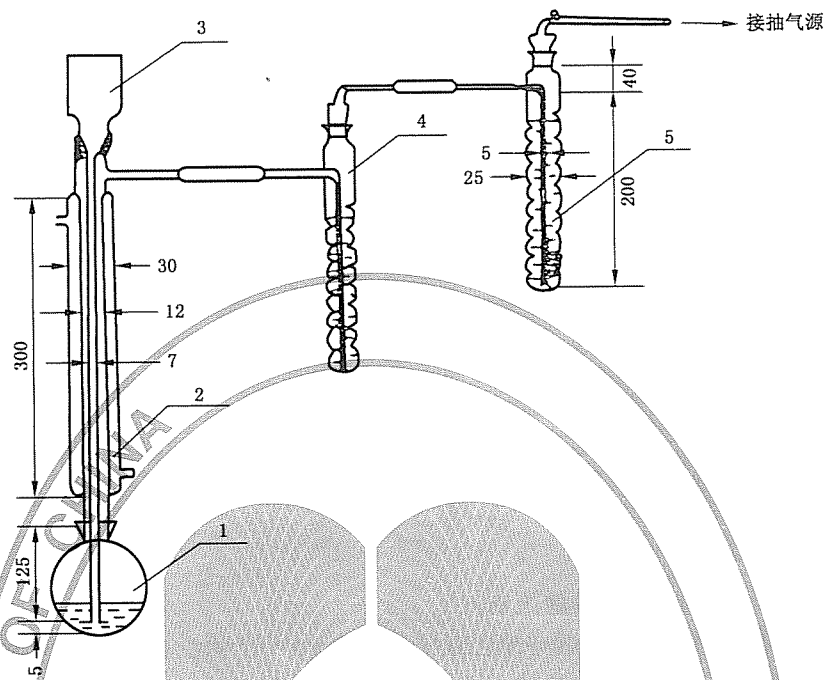
4.3.4 仪器

按图 1。

4.3.5 测定步骤

称取约含代森锰锌 0.2 g 的试样(精确至 0.000 2 g), 置于干燥的圆底烧瓶中。第一吸收管加 50 mL 乙酸铅溶液, 第二吸收管加 50 mL 氢氧化钾-甲醇溶液。连接分解吸收装置, 检查装置的密封性。打开冷却水, 开启抽气源, 控制抽气速度, 使气泡均匀稳定地(抽气速度控制在加酸管不得有返液现象, 约每秒 2~6 个气泡)通过吸收管。

通过长颈漏斗向圆底烧瓶加 50 mL 氢碘酸-冰乙酸溶液, 摇动均匀, 同时立即加热烧瓶, 小心控制防止反应液上升至进样管, 保持微沸 50 min, 拆开装置, 停止加热, 取下第二吸收管, 将内容物用 200 mL 水洗入 500 mL 锥形瓶中, 以酚酞指示液检查吸收管, 洗至管内无内残物, 用 36% 冰乙酸中和至酚酞退色, 再过量 3~4 滴, 立即用碘标准滴定溶液滴定, 同时不断摇动, 近终点时加 3 mL 淀粉指示液, 继续滴定至溶液呈浅灰紫色。同时作空白测定。



- 1—150 mL 烧瓶;
- 2—直形冷凝管;
- 3—长颈漏斗(加酸管);
- 4—第一吸收管;
- 5—第二吸收管。

图 1 分解吸收装置

4.3.6 计算

试样中代森锰锌的质量分数 w_1 (%) 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{c(V_1 - V_2) \times M}{m \times 1\,000} \times 100 \quad (1)$$

式中:

V_1 ——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

c ——碘标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——代森锰锌 $[\frac{1}{2}(C_4H_5N_2S_4Mn)_x(Zn)_y]$ 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=135.5$)。

4.3.7 允许差

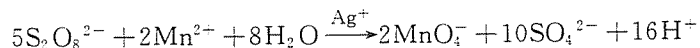
两次平行测定结果之差不大于 1.5%。

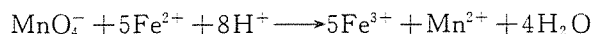
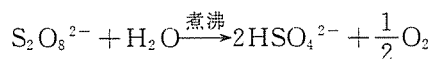
4.4 锰质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样以浓硝酸分解后,用过硫酸铵将二价锰氧化至七价锰,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定,测出锰的质量分数。过量的过硫酸铵通过加热煮沸除去,银离子催化二价锰的氧化。

反应式如下:





4.4.2 试剂和溶液

硝酸;

磷酸;

磷酸氢二钠溶液:200 g/L;

过硫酸铵溶液:150 g/L;

硝酸银溶液:20 g/L;

氯化钠溶液:5 g/L;

硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=0.1 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制和标定;

N-苯基邻氨基苯甲酸指示液:2 g/L。

4.4.3 仪器

电热煲。

4.4.4 测定步骤

称取约含 0.02 g 锰的代森锰锌试样(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 碘量瓶中,加入 5 mL 浓硝酸,缓慢加热,使样品分解,待瓶中无棕色气体产生时,停止加热并自然冷却。加 70 mL 水并淋洗瓶壁,加入 15 mL 磷酸、20 mL 磷酸氢二钠溶液、10 mL 硝酸银溶液和 20 mL 过硫酸铵溶液。摇匀后立即放入沸水浴中加热 20 min,取出冷却至室温,加 10 mL 氯化钠溶液,摇匀,立即用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,待溶液呈浅红色时,加 3~4 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸指示液,继续滴定至溶液由紫红色变为黄绿色时即为终点。

4.4.5 计算

锰的质量分数 w_2 (%)按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{c \cdot V \times M}{m \cdot w_1 \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V——滴定试样溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

w_1 ——试样的代森锰锌质量分数,%;

m——试样的质量,单位为克(g);

c——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M——锰($\frac{1}{5}\text{Mn}$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=10.99$)。

4.4.6 允许差

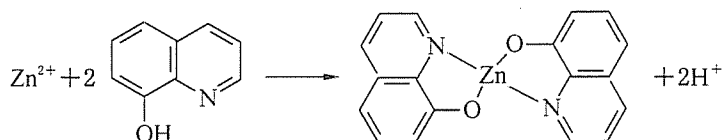
两次平行测定结果之差应不大于 0.3%。

4.5 锌质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样以浓硝酸分解后,用氢氧化钠中和,在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中加入 8-羟基喹啉进行沉淀,用玻璃砂芯坩埚过滤后恒重。加入抗坏血酸防止锰水解析出。

反应式如下:



4.5.2 试剂和溶液

硝酸；

抗坏血酸；

氢氧化钠溶液：80 g/L, 400 g/L；

8-羟基喹啉乙醇溶液：10 g/L；

乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 136 g 溶于适量水，加 108 mL 冰乙酸，稀释至 1 000 mL。

4.5.3 仪器

玻璃砂芯坩埚：G2、G4；

恒温水浴；

电热煲；

烘箱。

4.5.4 测定步骤

称取约含 0.02 g 锌的代森锰锌试样(精确至 0.000 1 g)，置于 250 mL 碘量瓶中，加入 20 mL 浓硝酸，缓慢加热至无棕色气体产生，防止暴沸，冷却，加 50 mL 水。将溶液用 G2 玻璃砂芯坩埚过滤至 500 mL 烧杯中，用 150 mL 水分 5 次洗涤，加 0.5 g 抗坏血酸，溶解后用 400 g/L 的氢氧化钠溶液中和至 pH 值 \approx 2，再用 80 g/L 氢氧化钠溶液中和至 pH 值 \approx 4，加入 20 mL 缓冲溶液，加热至 80℃，边搅动边加入 15 mL 8-羟基喹啉溶液，在 80℃ 下保护 25 min，并不时搅动，用恒重的 G4 玻璃砂芯坩埚过滤，每次用 10 mL 热水，搅动沉淀洗涤 7 次，于 110℃~115℃ 烘箱烘至恒重。

4.5.5 计算

锌的质量分数 w_3 (%) 按式(3)计算：

$$w_3 = \frac{m_2 \times 0.1717}{m_1 \cdot w_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_1 ——试样的质量，单位为克(g)；

m_2 ——沉淀物的质量，单位为克(g)；

w_1 ——试样的代森锰锌质量分数，%；

0.1717——8-羟基喹啉锌对锌的换算系数。

4.5.6 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 0.2%。

4.6 代森锰锌原药中乙撑硫脲(ETU)质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用甲醇溶解，以甲醇-乙腈-水为流动相，使用以 Hypersil ODS、粒径为 5 μm 的填料的色谱柱和可变波长紫外检测器，对试样中的 ETU 进行反相高效液相色谱分离和测定。

4.6.2 试剂和溶液

甲醇：分析纯；

乙腈：色谱级；

水：新蒸二次蒸馏水；

ETU 标样：已知 ETU 质量分数 \geq 99.0% (无干扰分析的杂质)；

流动相：体积比 ψ (甲醇：乙腈：水)=0.9：0.7：98.4，混合均匀后，用 0.45 μm 滤膜过滤；超声脱气 10 min。

4.6.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器和定量进样阀；

色谱数据处理机;

色谱柱:200 mm×4.6 mm(i. d.)不锈钢柱,内填 Hypersil-ODS、粒径 5 μm 填充物;(或具有相同柱效的其他反相色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm;

微量进样器:250 μL。

4.6.4 液相色谱操作条件

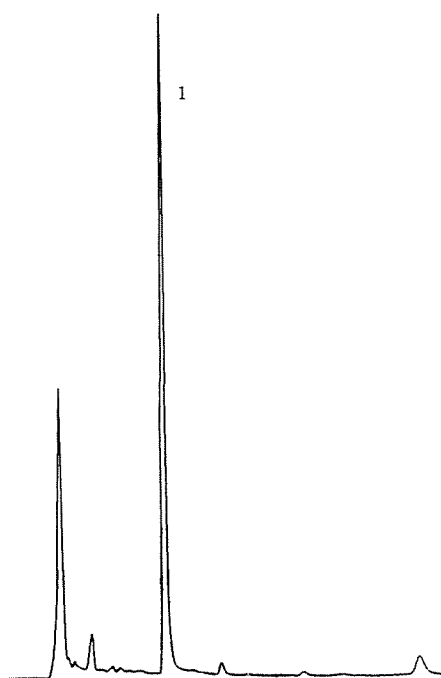
流动相流速:1.0 mL/min;

柱温:室温(温度变化应不大于 2℃);

检测波长:233 nm;

进样体积:5 μL;

保留时间:ETU 3.6 min (见图 2)。



1—ETU。

图 2 代森锰锌原药中 ETU 的液相色谱图

4.6.5 测定步骤

4.6.5.1 标样溶液的配制

称取 ETU 标样 0.01 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加水溶解,并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取上述溶液 5 mL,置于另一 50 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀;

4.6.5.2 试样溶液的配制

称取约 0.2 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀;

4.6.5.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针 ETU 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、标样溶液的顺序进样分析。

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 ETU 的峰面积分别进行平均。试样中 ETU 的质量分数 w_4 (%),按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{10A_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots(4)$$

式中：

A_1 ——标样溶液中 ETU 的峰面积的平均值；

A_2 ——试样溶液中 ETU 的峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量，单位为克(g)；

m_2 ——试样的质量，单位为克(g)；

w ——ETU 标样的质量分数，%。

4.7 水分的测定

按 GB/T 1600—2001 中的“共沸蒸馏法”进行。

4.8 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值处理，采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 代森锰锌原药的标志、标签、包装，应符合 GB 3796 的规定。

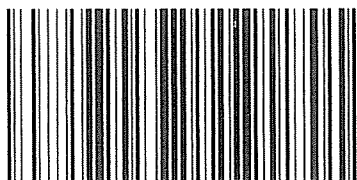
5.2 代森锰锌原药的包装材料可采用铁桶、不燃烧的塑料桶、内衬双层塑料袋的纸桶，严格密封，防止吸潮，也可以根据用户要求或订货协议，采用其他形式的包装，但应符合 GB 3796 的规定。

5.3 代森锰锌原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.4 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。

5.5 安全：代森锰锌为低毒杀菌剂，吞噬或吸入均可种毒。使用时，应戴好防护手套、口罩、穿干净防护服。使用后应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒现象，应及时检查治疗。

5.6 验收期：代森锰锌原药验收期为一个月。从交货之日起，在一个月內完成产品质量验收，各项指标应符合标准要求。



GB 20699-2006

版权专有 侵权必究

*

书号：155066·1-29084

定价：14.00 元