

前 言

本标准确定的产品质量控制项目指标,等效采用了联合国粮农组织 FAO Specification 288/TC/S/P(1997)对百菌清原药的规定指标,并根据国家标准 GB 9551—1988《百菌清原药》,结合我国百菌清原药的实际生产情况修订而成。本标准的修订依据是 GB/T 1.1—1993《标准化工作导则 第1单元:标准的起草与表述规则 第1部分:标准编写的基本规定》,具体参照 HG/T 2467.1—1997《农药原药产品标准编写规范》。

修订后的国家标准,在内容和形式上作如下改动:

- 1 增加了前言;
- 2 取消了“堆积密度”项目指标;
- 3 增加了“六氟苯”项目指标及试验方法;
- 4 将“丙酮不溶物”改为“二甲苯不溶物”项目指标,补进相应试验方法;
- 5 在“试验方法”一章,明确了极限数值处理和结果判定采用修约值比较法;
- 6 取消“检验规则”一章,将其主要内容“抽样”和“检验规则”作为两条,分别放入“试验方法”一章的开头和结尾;
- 7 标题的改变——“主题内容与适用范围”改为“范围”,“技术要求”改为“要求”,“包装、标志、贮存、运输”改为“标志、标签、包装、贮运”;
- 8 在最后一章,补充了有关“安全”和“保证期”的内容。

本标准从生效之日起,代替 GB 9551—1988。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由沈阳化工研究院技术归口。

本标准由云南省化工研究院负责起草,湖南南天实业股份有限公司、江苏省江阴市利港精细化工厂、云南化工厂、江苏新沂利民化工厂参加起草。

本标准主要起草人:刘玉林、杨 昀、王玉范、邢 红、肖冬良、王晓军、王鸿畴、张苏民。

中华人民共和国国家标准

GB 9551—1999

百菌清原药

代替 GB 9551—1988

Chlorothalonil technical

百菌清的其他名称,结构式和基本物化参数如下:

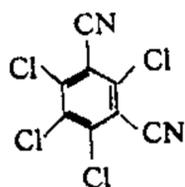
ISO 通用名称:Chlorothalonil

商品名称:百菌清

CIPAC 数字代号:288

化学名称:2,4,5,6-四氯-1,3-二氰基苯

结构式:



实验式: $C_6Cl_4N_2$

相对分子质量:265.91(按1995年国际相对原子质量计)

生物活性:杀菌

熔点:250~251℃

沸点:350℃

蒸汽压(40℃): $<1.33 \times 10^{-3}$ Pa

溶解度(g/L,25℃):水中为 6×10^{-4} ,二甲苯为80,丙酮为20,环己酮、二甲基甲酰胺为30,煤油为 ≤ 10 。

稳定性:在常温贮存条件下稳定,对光照稳定,在弱酸,弱碱介质中稳定,在强碱介质中分解,无腐蚀性。

1 范围

本标准规定了百菌清原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由百菌清及其生产中产生的杂质组成的百菌清原药。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1601—1993 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB/T 3796—1983 农药包装通则

国家质量技术监督局 1999-06-11 批准

2000-02-01 实施

- GB/T 4946—1985 气相色谱法术语
 GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法
 GB/T 8170—1987 数值修约规则
 GB/T 9008—1988 液相色谱法术语 柱液相色谱法和平面色谱法

3 要求

- 3.1 外观:白色至灰色或微黄色粉末,无有色团块。
 3.2 百菌清原药应符合表1要求。

表1 百菌清原药控制项目指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
百菌清含量, % \geq	98.5	96.0	90.0
六氯苯含量, % \leq	0.01	0.03	0.04
二甲苯不溶物, % \leq	0.35	0.35	0.35
pH	5.0~7.0	3.5~7.0	3.5~7.0

4 试验方法

试验方法中,除特殊规定外,应使用符合 GB/T 6682 中规定的三级水,气相色谱法应符合 GB/T 4946 规定。液相色谱法应符合 GB/T 9008 规定。数据处理及检验结果判定应符合 GB/T 8170 和 GB/T 1250 规定。

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“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 250 g。

4.2 鉴别方法

a) 气相色谱法——本鉴别试验可与百菌清含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液主峰的保留时间与标准溶液百菌清色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

b) 红外光谱法——试样与标准品的红外光谱图,应没有明显的差异。

4.3 百菌清含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用二甲苯溶解,以邻二苯基苯为内标物,使用 5%OV-17+1.1%OV-225/Chromosorb W, AW-DMCS 为填充物 ϕ 4 mm(id) \times 2 m 的玻璃柱(或不锈钢柱)和 FID 检测器,对试样中的百菌清进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

二甲苯:分析纯,经气相色谱分析无干扰物;

百菌清标准品:已知含量, \geq 99.0%;

内标物:邻二苯基苯,应不含有干扰分析的杂质;

固定液:硅酮 OV-17;

硅酮 OV-225;

载体:Chromosorb W, AW-DMCS, 150~180 μ m;

内标溶液:称取 10.0 g 邻二苯基苯于 1 000 mL 容量瓶中,用二甲苯溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器(FID);

色谱数据处理机；

色谱柱：2 m×4 mm(id)的不锈钢柱或玻璃柱；

柱填充物：5%OV-17+1.1%OV-225涂在 Chromosorb W,AW-DMCS(150~180 μm)上，OV-17+OV-225+载体=5+1.1+93.9(m/m/m)；

微量注射器：5 μL。

4.3.4 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍

称取 1.25 g OV-17 和 0.275 g OV-225 于 100 mL 烧杯中，加适量丙酮使其完全溶解。称取 23.5 g Chromosorb W,AW-DMCS(150~180 μm)倒入烧杯中，摇动使溶液正好浸没载体。将烧杯置于 50℃ 的水浴中使溶剂挥发后，将烧杯放在 110℃ 的烘箱中 1 h。冷却至室温。

b) 色谱柱的填充

将一小漏斗接到经洗涤并干燥的色谱柱的出口，分次把制备好的填充物填入柱内，同时不断轻敲柱壁，直至填到离柱出口 1.5 cm 处为止。将漏斗移至色谱柱的入口，在出口端塞一小团经硅烷化处理的玻璃棉，通过橡胶管接到真空泵上，开启真空泵，继续缓缓加入填充物，并不断轻敲柱壁，使其填充得均匀紧密。填充完毕，在入口端也塞一小团玻璃棉，并适当压紧，以保持柱填充物不被移动。

c) 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与汽化室相连，出口端暂不接检测器，以 20 mL/min 的流量通入载气(N₂)，分阶段升温至 220℃，并在此温度下，至少老化 48 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

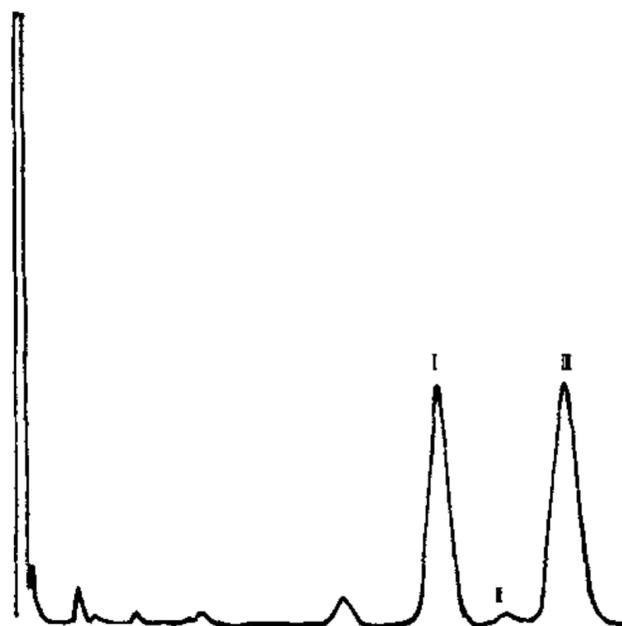
温度(℃)：柱室 195，汽化室 280，检测器室 280；

气体流量(mL/min)：载气(N₂)50，氢气 50，空气 800；

进样量(μL)：2.0

相对保留值：百菌清 1.30，四氯对苯二甲腈 1.16，邻二苯基苯 1.00。

上述操作参数是典型的，可根据不同仪器特点，对给定操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。典型色谱图如图 1。



I—邻二苯基苯；II—四氯对苯二甲腈；III—百菌清

图 1 百菌清原药气相色谱图

4.3.6 测定步骤

a) 标准溶液的配制

称取百菌清标准品 0.10 g(精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中，准确移入 5 mL 内标溶液。再加

入适量二甲苯使百菌清标样溶解并稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含百菌清约为 0.1 g 的原药(精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中,用与 a) 中同一支移液管移入 5 mL 内标液。再加入适量二甲苯使样品溶解并用二甲苯稀释至刻度,摇匀。

c) 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标准溶液,计算各针相对响应值的重复性,使相邻两针的相对响应值变化小于 1.0%,按照标准溶液,试样溶液,试样溶液,标准溶液的顺序进行测定。

4.3.7 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标准溶液中百菌清与内标物峰面积之比,分别进行平均。样品中百菌清的质量百分含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot p}{r_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: r_1 ——标准溶液中,百菌清与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,百菌清与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——百菌清标准品的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

p ——标准品中百菌清含量的质量百分数。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.4 六氯苯含量的测定

高效液相色谱法。

4.4.1 方法提要

试样用乙腈溶解,以甲醇为流动相,用 5 μm ODS(C18) 为填料的液相色谱柱和紫外检测器(254 nm),对试样中六氯苯进行反相高效液相色谱分离和测定,外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

甲醇:分析纯;

乙腈:光谱纯;

流动相:甲醇经 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,并在超声波浴槽中脱气 10 min 后于深色瓶中密封,低温保存。

六氯苯标准品:已知含量, $\geq 99.0\%$ 。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪:具可变波长的紫外检测器;

色谱柱:150 mm \times 4.6 mm(id) 不锈钢柱,内装 ODS(C18) 填充物,粒径 5 μm ;

色谱数据处理机;

进样器:50 μL ;

超声波清洗器;

过滤器:滤膜孔径约为 0.45 μm 。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相:甲醇;

流量:1.5 mL/min;

柱温:35 $^{\circ}\text{C}$ (或室温,温差变化应小于 $\pm 2^{\circ}\text{C}$);

检测波长:254 nm;

进样体积:10 μL ;

保留时间:六氯苯 7.4 min 左右。

上述操作条件是典型的,可根据不同仪器特点,对色谱柱(采用 C18 类液相色谱柱)和给定操作条件作适当调整,以获最佳效果。上述操作条件下的典型色谱图如图 2。

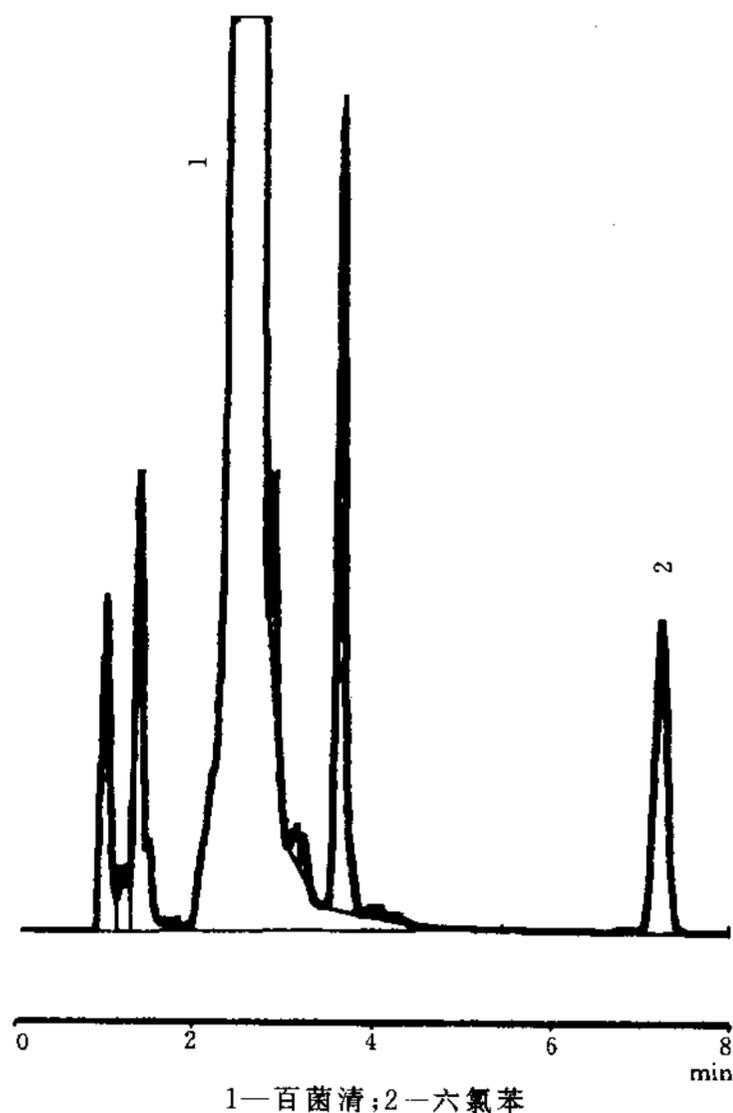


图 2 百菌清试样的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

a) 标准溶液的配制

称取六氯苯标准品 0.05 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 洁净、干燥的容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管准确移取 2 mL 上述溶液,置于 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀,用 0.45 μm 孔径滤膜过滤,密闭保存。

b) 试样溶液的配制

称取百菌清原药 0.1 g(精确至 0.000 2 g),于 10 mL 洁净、干燥的容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,振摇 5 min,用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

c) 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标准溶液,直至相邻两针的峰面积变化小于 1.5%时,按照标准溶液,试样溶液,试样溶液,标准溶液的顺序进行测定。

4.4.6 计算

将测得的两次试样溶液及试样前后两次标样溶液中六氯苯的峰面积进行平均。试样中六氯苯的质量百分含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{A_2 m_1 \cdot p}{A_1 m_2 \times 625} \dots\dots\dots(2)$$

式中： A_1 ——标准溶液中六氯苯峰面积的平均值；

A_2 ——试样溶液中六氯苯峰面积的平均值；

m_1 ——六氯苯标准品的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

p ——标准品中六氯苯的质量百分含量。

4.4.7 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于 0.002%。

4.5 二甲苯不溶物的测定

4.5.1 方法提要

试样用二甲苯溶解后，用玻璃砂芯坩埚抽滤，残余物用二甲苯洗涤，干燥，称量。

4.5.2 试剂

二甲苯：分析纯。

4.5.3 仪器

玻璃砂芯坩埚：4号(5~15 μm)；

烘箱：100℃±2℃。

4.5.4 测定步骤

称取试样 10.0 g(精确至 0.001 g)，用 150 mL 二甲苯充分溶解后，用已在 100℃ 下干燥至恒重的玻璃砂坩埚抽滤，残余物用二甲苯充分洗涤至无可溶物，抽干。将坩埚放在通风橱内在通风条件下放置 10 min，然后移入 100℃ 的烘箱中烘 20 min。取出坩埚置干燥器中冷却至室温，称量(精确至 0.001 g)。二甲苯不溶物的质量百分含量 X_3 ，按式(3)计算：

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中： m_1 ——坩埚与不溶物的质量，g；

m_0 ——坩埚的质量，g；

m ——试样的质量，g。

4.5.5 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 0.05%。

4.6 pH 值的测定

称取试样 5.0 g，置于 50 mL 容量瓶中以新煮沸的蒸馏水稀释至刻度，摇匀。按 GB/T 1601 的方法进行。

4.7 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的有关规定，极限数值的处理和结果判定采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 百菌清原药的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 中的有关规定，作为商品流通的原药，应有商标和生产许可证号。

5.2 百菌清原药应用编织袋内衬塑料袋或铁桶内衬塑料袋包装，每件净重为 25 kg(可按用户要求确定)。

5.3 根据用户要求或订货协议，可以采用其他形式的包装，但要符合 GB 3796 中的有关规定。

5.4 百菌清原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.5 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。

5.6 安全：百菌清对人、畜低毒。对人体皮肤和粘膜有一定刺激作用。使用本品应带防护手套、口罩，穿干净防护服，使用后，应立即用肥皂和水洗净。如药液误入眼睛或接触皮肤，应用大量水冲洗。如发生斑

疹性过敏反应,副肾皮质软膏是特效解毒药或请医生对症治疗。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,百菌清原药的保证期,从生产日期算起为2年,在保证期内,各项指标应符合本标准规定的指标。

附录 A

(标准的附录)

毛细管气相色谱法测定百菌清中六氯苯的含量

A1 方法提要

试样用二甲苯溶解,使用涂以 SE-54 的 $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}(\text{id})\times 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 毛细管柱和氢火焰离子化检测器对试样中的六氯苯分离和测定。

A2 试剂和溶液

A2.1 甲苯:分析纯,不含有干扰分析的杂质;

六氯苯标准品:已知含量, $\geq 99\%$;

固定液:SE-54。

A2.2 仪器

气相色谱仪:可使用毛细管色谱柱,具分流装置,氢焰离子化检测器和数据处理机;

毛细管色谱柱: $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}(\text{id})\times 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 熔融硅毛细管柱;

微量注射器: $5\text{ }\mu\text{L}$ 。

A2.3 色谱仪操作条件

仪器:岛津 GC-14B 气相色谱仪

检测器:氢焰离子化检测器

温度($^{\circ}\text{C}$):

检测室:300

汽化室:300

柱室:200

气体(kPa):

载气(高纯氮):40

空气:50

氢气:60

分流比:70:1

量程: 10^2

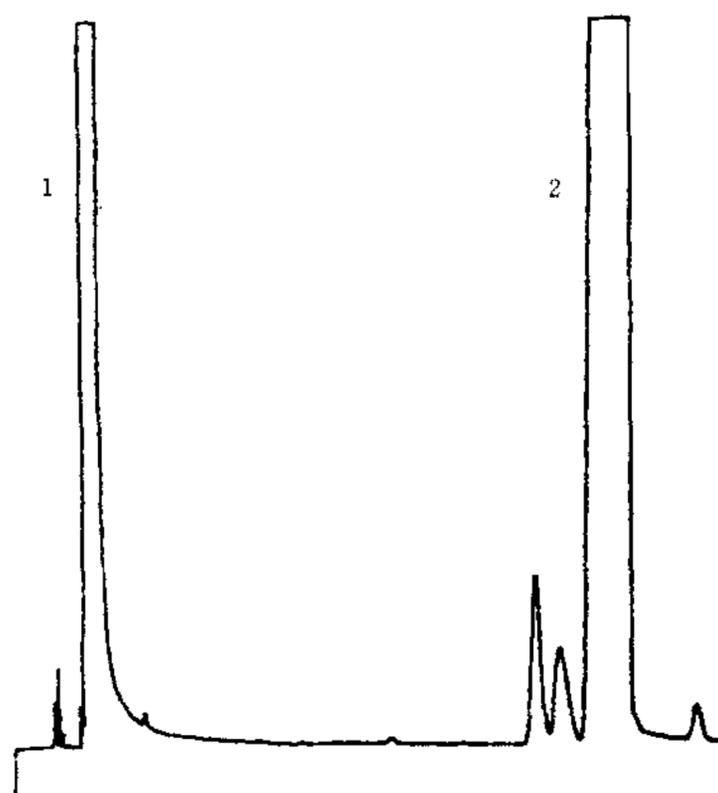
进样体积: $1\text{ }\mu\text{L}$

保留时间(min):

六氯苯:8.98

百菌清:12.58

在上述色谱操作条件下试样的典型色谱图如图 A1。



1—六氯苯；2—百菌清

图 A1 百菌清原药试样的色谱图

注：上述色谱操作条件是典型的，可根据不同仪器的特点和自身条件的要求对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

A3 测定步骤

A3.1 溶液配制

A3.1.1 六氯苯标准溶液

准确称取 0.05 g(准确至 0.000 2 g)六氯苯标准品于 250 mL 洁净干燥的容量瓶中，用甲苯溶解并稀释至刻度，摇匀。取 5 mL 该液于 100 mL 容量瓶中，用甲苯稀释至刻度，摇匀。

A3.1.2 试样溶液

准确称取 0.45 g 试样(精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中，用甲苯溶解并稀释到刻度，摇匀。

A3.2 测定

在上述色谱操作条件下待仪器基线稳定后，连续注入数针标准溶液，至相邻两针的峰面积变化小于 1.5% 时，按照标准溶液、试样溶液、试样溶液、标准溶液的顺序进行测定。

A3.3 计算

将测得的两次标样溶液及试样前后两次标样溶液中六氯苯的峰面积进行平均。

以质量百分数表示的六氯苯的含量 X_1 按式(A1)计算：

$$X_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot p}{A_1 \cdot m_2 \times 500} \quad \dots\dots\dots(A1)$$

式中： A_1 ——标准溶液中六氯苯峰面积的平均值；

A_2 ——试样溶液中六氯苯峰面积的平均值；

m_1 ——六氯苯标准品的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

p ——六氯苯标准品中六氯苯的质量百分含量。

A3.4 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.004%。