

ICS 65.100
G 25



中华人民共和国国家标准

GB 24750—2009

乙烯利原药

Ethephon technical

2009-11-30 发布

2010-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准修改采用FAO规格373/TC/S/F(2000)《乙烯利原药》。

本标准与FAO规格373/TC/S/F(2000)的主要技术差异如下:

- 本标准规定乙烯利质量分数不小于89.0%,FAO规格规定乙烯利质量分数不小于91.0%;
- FAO规格规定2-氯乙基磷酸2-氯乙基单酯质量分数不大于0.2%,本标准未控制该项指标;
- 本标准规定水不溶物不大于0.2%,FAO规格未控制该项指标。

本标准自实施之日起,原化工行业标准HG 2311—1992《乙烯利原药》作废。

本标准的附录A为资料性附录。

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(SAC/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:绍兴市东湖生化有限公司、江苏安邦电化有限公司、黄骅市鸿承企业有限公司、江苏龙灯化学有限公司。

本标准主要起草人:梅宝贵、邢红、张雪冰、季小英、姜育田、张明月、冯秀珍、李茂青。

乙 烯 利 原 药

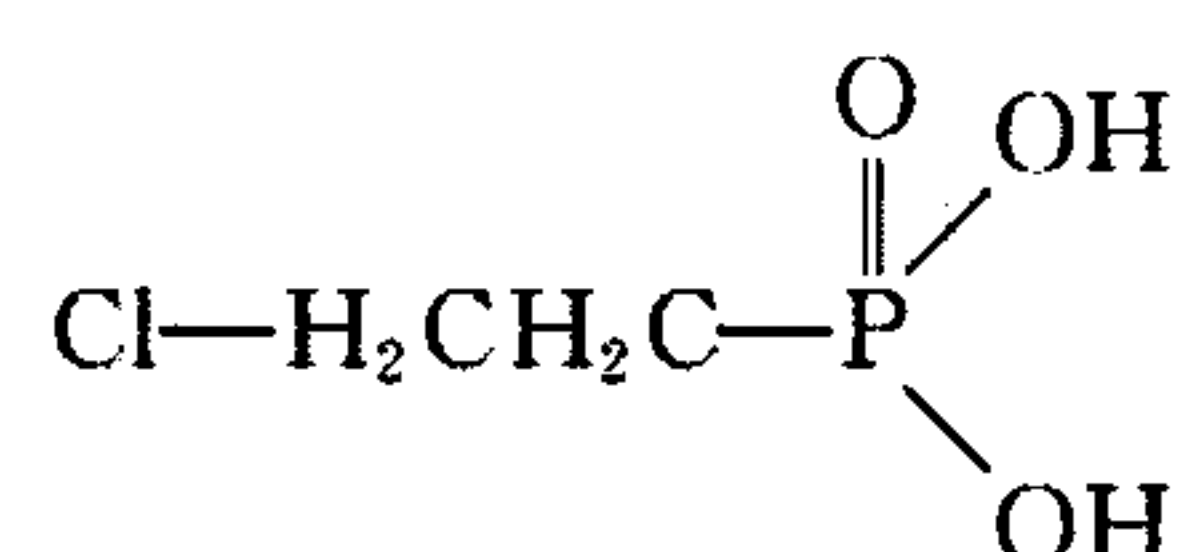
该产品有效成分乙烯利的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Ethephon

CIPAC 数字代码：373

化学名称：2-氯-乙基磷酸

结构式：



实验式： $\text{C}_2\text{H}_6\text{ClO}_3\text{P}$

相对分子质量：144.5(按 2005 国际相对原子质量计)

生物活性：植物生长调节剂

熔点： $74\text{ }^\circ\text{C}\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$

相对密度：1.2~1.3

溶解性：水、乙醇、1,2-丙二醇中约 1 kg/L，微溶于芳香族溶剂

稳定性： $75\text{ }^\circ\text{C}$ 下及在实验室条件下的水溶液中稳定；在 pH 值不大于 3 时稳定，在 pH 值大于 3 时分解释放出乙烯。不能与碱、金属盐、金属(铝、铜、铁)共存

1 范围

本标准规定了乙烯利原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由乙烯利及其生产中产生的杂质组成的乙烯利原药。

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 1601 农药 pH 值测定方法

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

白色至浅棕色蜡状固体。

3.2 技术指标

乙烯利原药还应符合表 1 要求。

表 1 乙烯利原药控制项目指标

项 目	指 标
乙烯利质量分数/%	≥ 89.0
1,2-二氯乙烷质量分数 ^a /%	≤ 0.05
水不溶物 ^a /%	≤ 0.2
pH 值范围	1.5~2.0

^a 正常生产时,1,2-二氯乙烷质量分数、水不溶物每 3 个月至少测定一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按 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

气相色谱法——在相同的色谱操作条件下,试样与重氮甲烷反应后某色谱峰的保留时间与标样溶液中乙烯利甲酯的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。气相色谱定性条件参见附录 A。

红外光谱法——试样与乙烯利标样在 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。乙烯利标样红外光谱图见图 1。

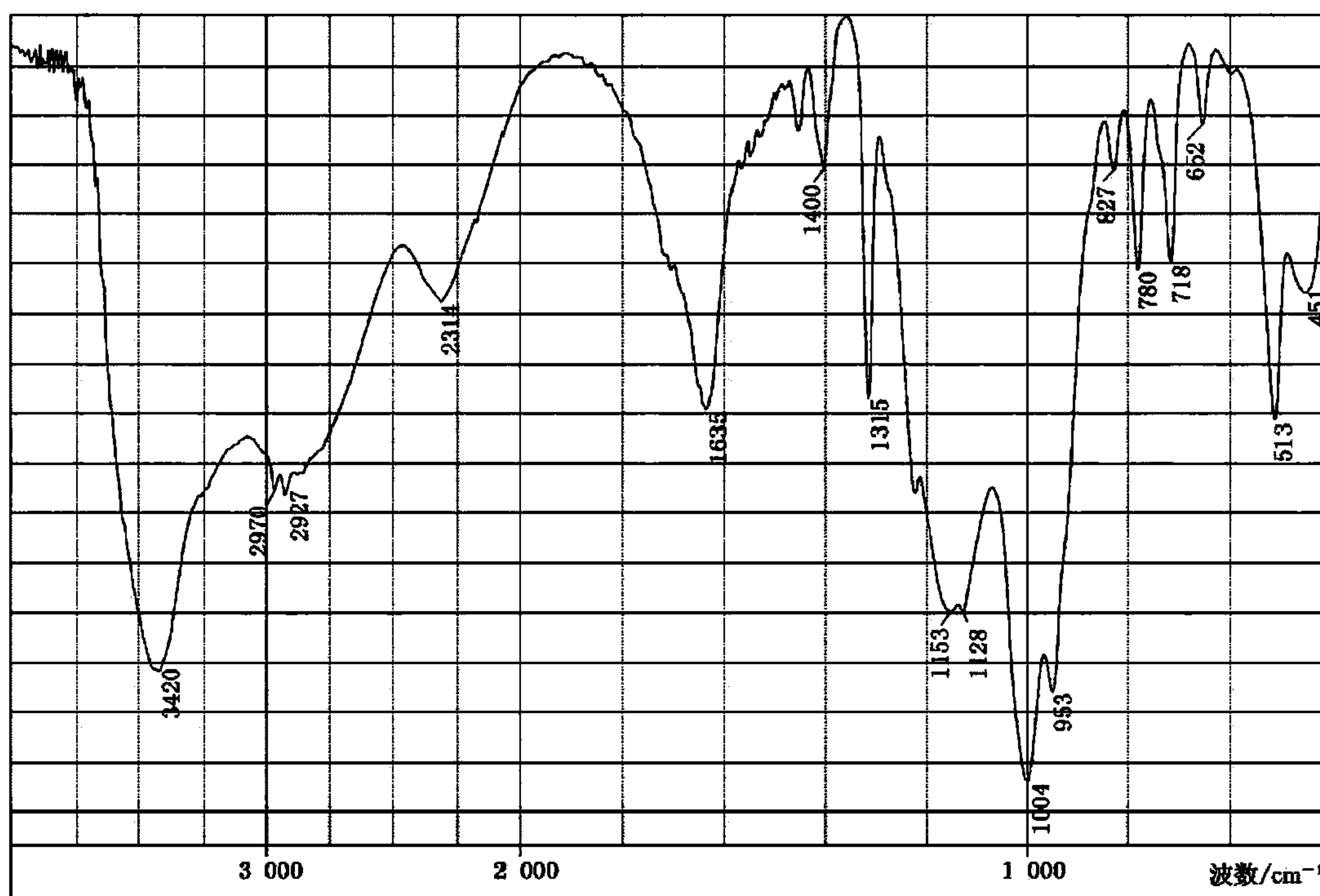


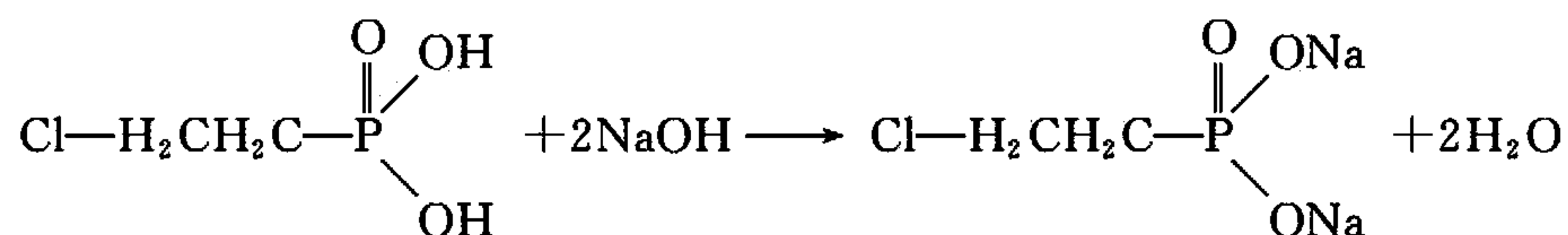
图 1 乙烯利标样的红外光谱图

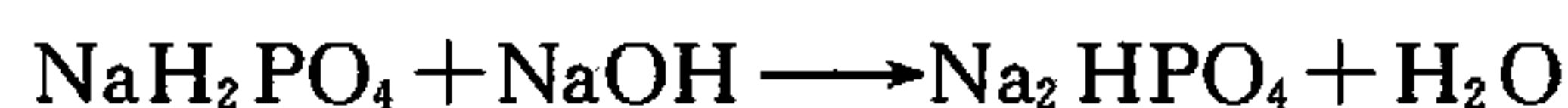
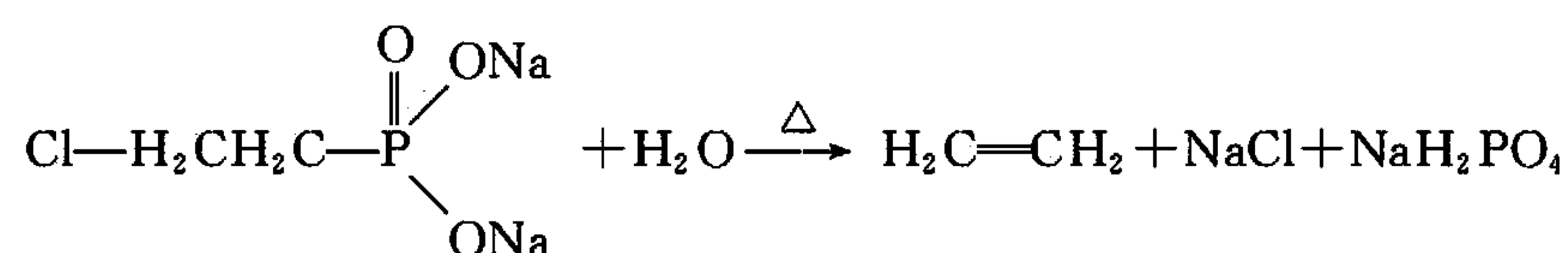
4.3 乙烯利质量分数的测定

4.3.1 方法原理

样品中和至碱性生成乙烯利二钠盐,加热后生成乙烯和磷酸二氢钠,用氢氧化钠滴定测定磷酸二氢钠含量,由此推算乙烯利质量分数。

4.3.2 反应方程式





4.3.3 方法提要

试样加热熔化成液体后称量,用水溶解,以百里香酚蓝为指示剂,用氢氧化钠中和至溶液颜色由黄色变为蓝色。用沸水浴加热 30 min,冷却至室温,用氢氧化钠滴定至溶液由黄色变为蓝色为终点。

4.3.4 试剂

氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$;

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制和标定;

百里香酚蓝指示剂: $\rho(\text{百里香酚蓝})=1.0 \text{ g/L}$ 。

蒸馏水。

4.3.5 仪器

pH 计;

沸水浴;

三角瓶:250 mL。

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 样品溶液的制备

用水浴加热使乙烯利原药熔化,称取 0.2 g(精确至 0.000 2 g)乙烯利原药样品于 250 mL 三角瓶中,加入 100 mL 蒸馏水溶解,摇匀。

4.3.6.2 测定

向样品溶液中加入 10 滴百里香酚蓝指示剂,搅拌下加入氢氧化钠溶液使样品溶液 pH 值(用 pH 计测定)约为 8,再滴加氢氧化钠标准滴定溶液至样品溶液由黄色变为蓝色。立即将三角瓶置于沸水浴中加热 30 min,使乙烯利二钠盐完全分解,冷却至室温,搅拌下用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至样品溶液由黄色变成蓝色为终点。

4.3.7 计算

乙烯利质量分数 $w_1(\%)$ 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{c \cdot V \cdot M}{1\,000m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定时耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——样品质量,单位为克(g);

M ——乙烯利摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)[$M=144.5 \text{ g/mol}$]。

4.3.8 允许差

乙烯利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。

4.4 1,2-二氯乙烷质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用水溶解,用二氯甲烷萃取,使用 HP-20 M 键合的石英毛细管柱,分流进样装置和氢火焰离子化检测器,对试样中的 1,2-二氯乙烷进行毛细管气相色谱分离,外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

二氯甲烷;

1,2-二氯乙烷标样:已知质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

4.4.3 仪器

气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器;

色谱柱:30 m×0.32 mm (i. d.) 石英毛细柱,内壁键合 HP-20 M,膜厚 0.25 μm;

色谱数据处理机或色谱工作站;

进样系统:具有分流和石英内衬装置。

4.4.4 气相色谱操作条件

温度(°C):柱温 50、气化室 150、检测室 260;

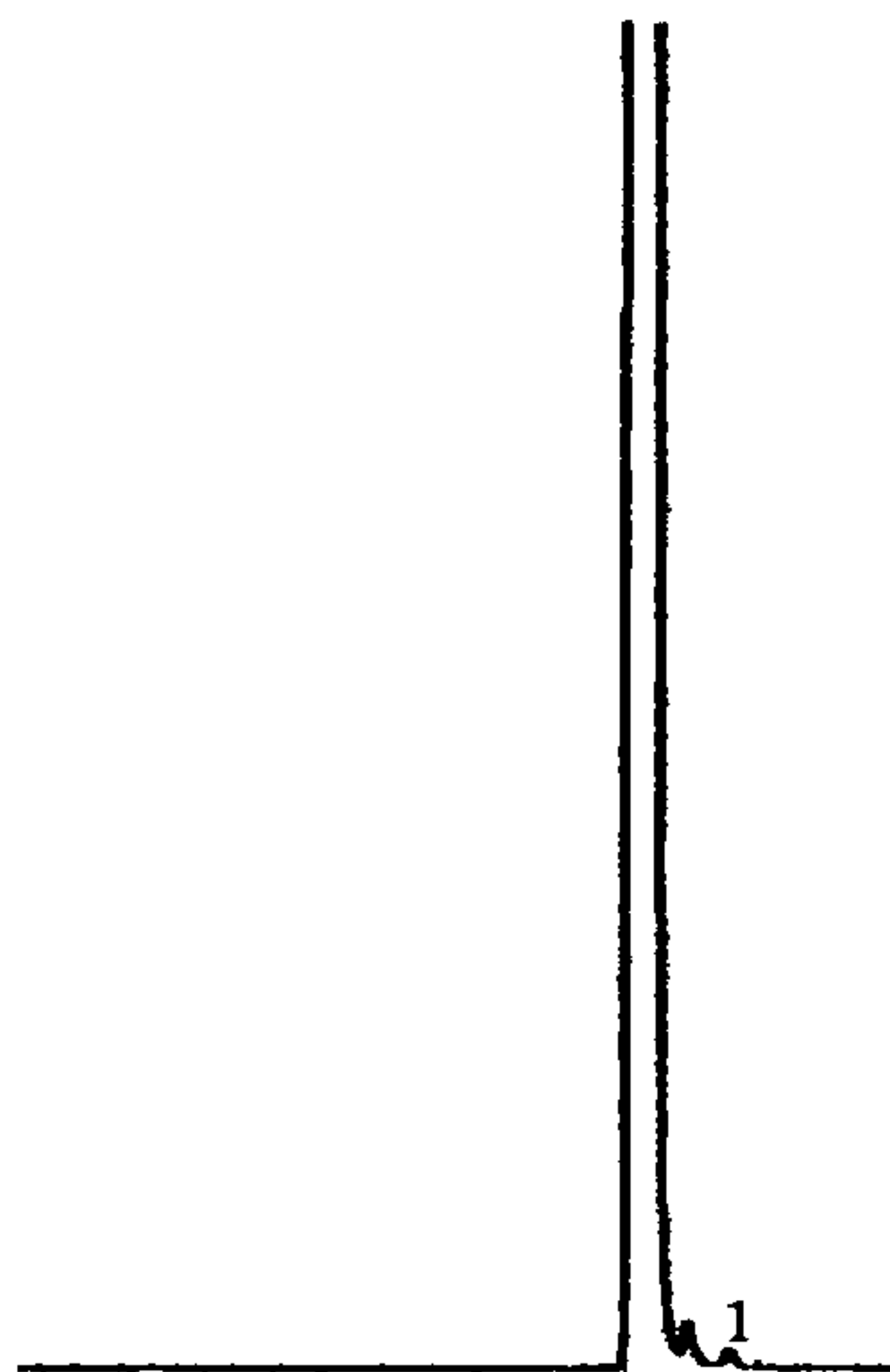
气体流量(mL/min):载气(N₂)3.0、氢气 30、空气 300;

分流比:15 : 1;

进样体积:1.0 μL;

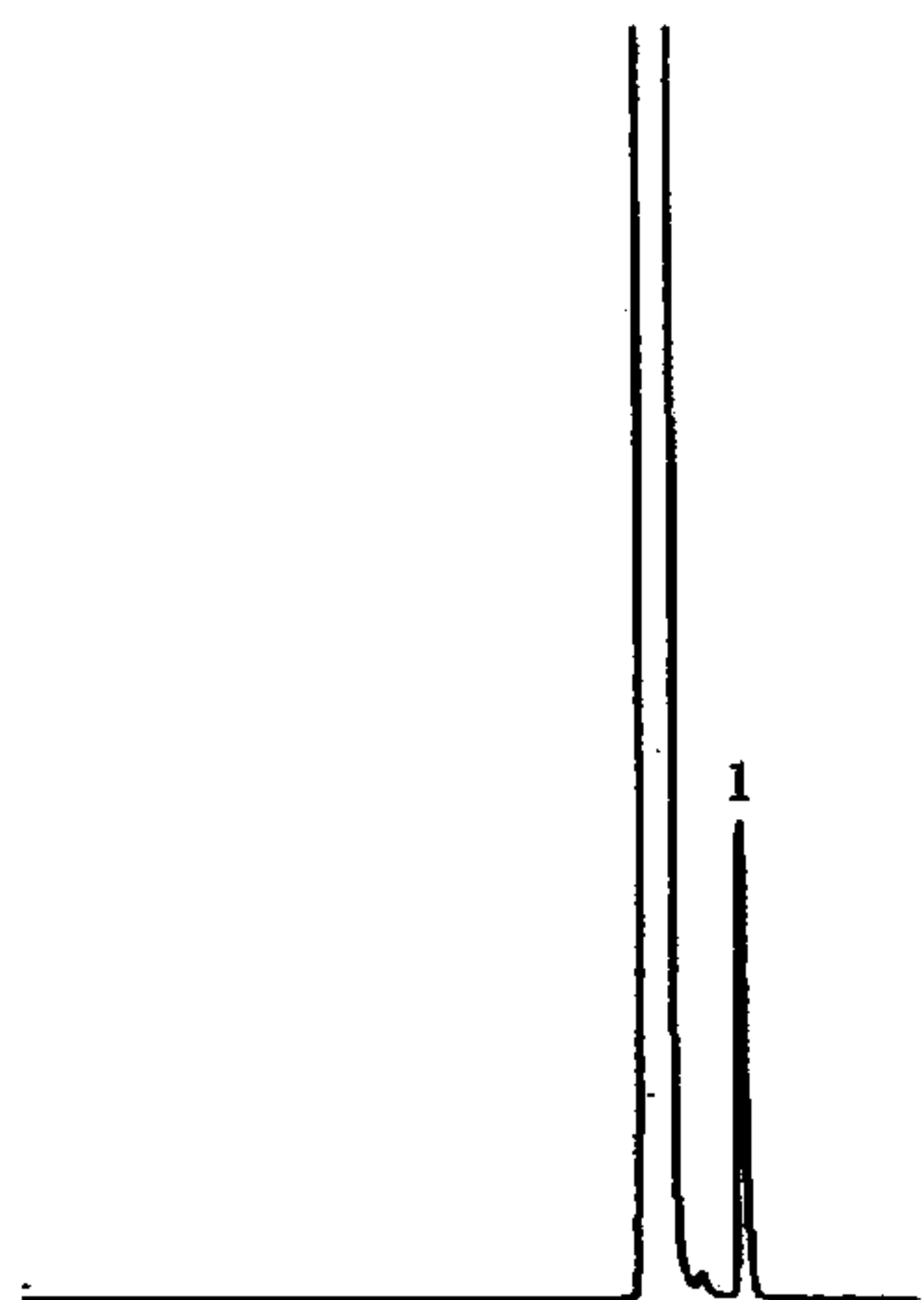
保留时间:1,2-二氯乙烷 7.2 min。

上述气相色谱操作条件系典型操作参数。可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的乙烯利原药中 1,2-二氯乙烷测定的气相色谱图见图 2,1,2-二氯乙烷标样的气相色谱图见图 3。



1——1,2-二氯乙烷。

图 2 乙烯利原药中 1,2-二氯乙烷测定的气相色谱图



1——1,2-二氯乙烷。

图 3 1,2-二氯乙烷标样的气相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的配制

称取 1,2-二氯乙烷标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用二氯甲烷稀释至刻度,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的配制

称取 20 g(精确至 0.000 2 g) 乙烯利原药试样置于装有 20 mL 水的 150 mL 分液漏斗中,振摇使试样溶解,用 40 mL 二氯甲烷分三次萃取,收集二氯甲烷层于 50 mL 容量瓶中,用二氯甲烷稀释至刻度,摇匀。

4.4.5.3 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 1,2-二氯乙烷的峰面积相对变化小于 20% 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行分析测定。

4.4.6 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 1,2-二氯乙烷的峰面积分别进行平均。试样中 1,2-二氯乙烷质量分数 w_2 (%) 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中,1,2-二氯乙烷峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中,1,2-二氯乙烷峰面积的平均值;

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 ——标样中 1,2-二氯乙烷的质量分数,以%表示。

4.4.7 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于 20%,取其算术平均值作为测定结果。

4.5 水不溶物的测定

4.5.1 试剂和仪器

锥形瓶:250 mL;

玻璃砂芯坩埚:G3;

烘箱:105 ℃±2 ℃;

吸滤瓶:500 mL。

4.5.2 测定方法

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g),放入锥形瓶中,加入 100 mL 水,振摇使试样溶解,立刻通过已恒重(精确至 0.000 2 g)的坩埚过滤,再用 60 mL 水,分三次洗涤锥形瓶,抽滤。将坩埚置于烘箱中干燥 2 h,取出置于干燥器中冷却,称量(精确至 0.000 2 g)。

4.5.3 计算

试样中水不溶物 w_3 (%) 按式(3)计算:

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

式中:

m_1 ——试样和称量瓶烘干前的质量,单位为克(g);

m_0 ——试样和称量瓶烘干后的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.5.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于 30%,取其算术平均值作为测定结果。

4.6 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.7 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 乙烯利原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

5.2 乙烯利原药包装应用清洁、干燥的塑料桶包装,每桶净含量应不大于 200 kg。也可以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。

5.3 乙烯利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、饲料及碱性物质混放,避免与皮肤、眼睛接触。

5.5 安全:乙烯利为低毒植物生长调节剂,有较强的酸性和腐蚀性。使用本品时应穿戴防护用品,施药后应用肥皂洗净。皮肤或身体裸露部位接触本品后应及时用肥皂和水清洗,万一误服,应立即送医院。

5.6 验收期:乙烯利原药验收期为 1 个月。从交货之日起,在 1 个月内完成产品质量验收,其各项指标均应符合标准要求。

附 录 A
(资料性附录)
乙烯利的定性鉴定

A.1 2-亚硝基-2-甲基脒的制备

称取 13.5 g 盐酸甲胺于 250 mL 烧瓶中,依次加入 67 mL 水、40.2 g 脒,缓慢加热回流 165 min 后,激烈回流 15 min,冷却至室温后,加入 20.2 g 亚硝酸钠,冷却至 0 ℃,得到甲基脒-亚硝酸盐溶液。在 1 L 烧杯中加入 80 g 冰,置于冰盐浴中冷却,缓慢加入 7.2 mL 浓硫酸,边搅拌,边缓慢加入甲基脒-亚硝酸盐溶液,保持温度在 0 ℃以下,约 1 h 加完甲基脒-亚硝酸盐溶液。抽滤得到 2-亚硝基-2-甲基脒固体,用少量冰水洗涤后置于真空干燥器中干燥。

A.2 重氮甲烷饱和溶液的制备

取 10 mL 50% 氢氧化钾水溶液与 5 mL 乙醚于 20 mL 试管中,在通风橱内加入 1 g 2-亚硝基-2-甲基脒,所释放出的重氮甲烷气体用装有 100 mL 乙醚的磨口瓶吸收至乙醚溶液呈深黄色,并有多余的重氮甲烷气泡溢出,即认为达到饱和(以上试验要求在冰水浴中进行)。制得的重氮甲烷乙醚饱和溶液应密封低温保存。

A.3 方法提要

试样用乙醚溶解后用重氮甲烷酯化,使用 HP-5 为填料的毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的乙烯利进行气相色谱分离,保留时间定性。

A.4 试剂和溶液

乙醚;
丙酮;
重氮甲烷乙醚饱和溶液;
乙烯利标样:已知质量分数, $w \geq 98.0\%$ 。

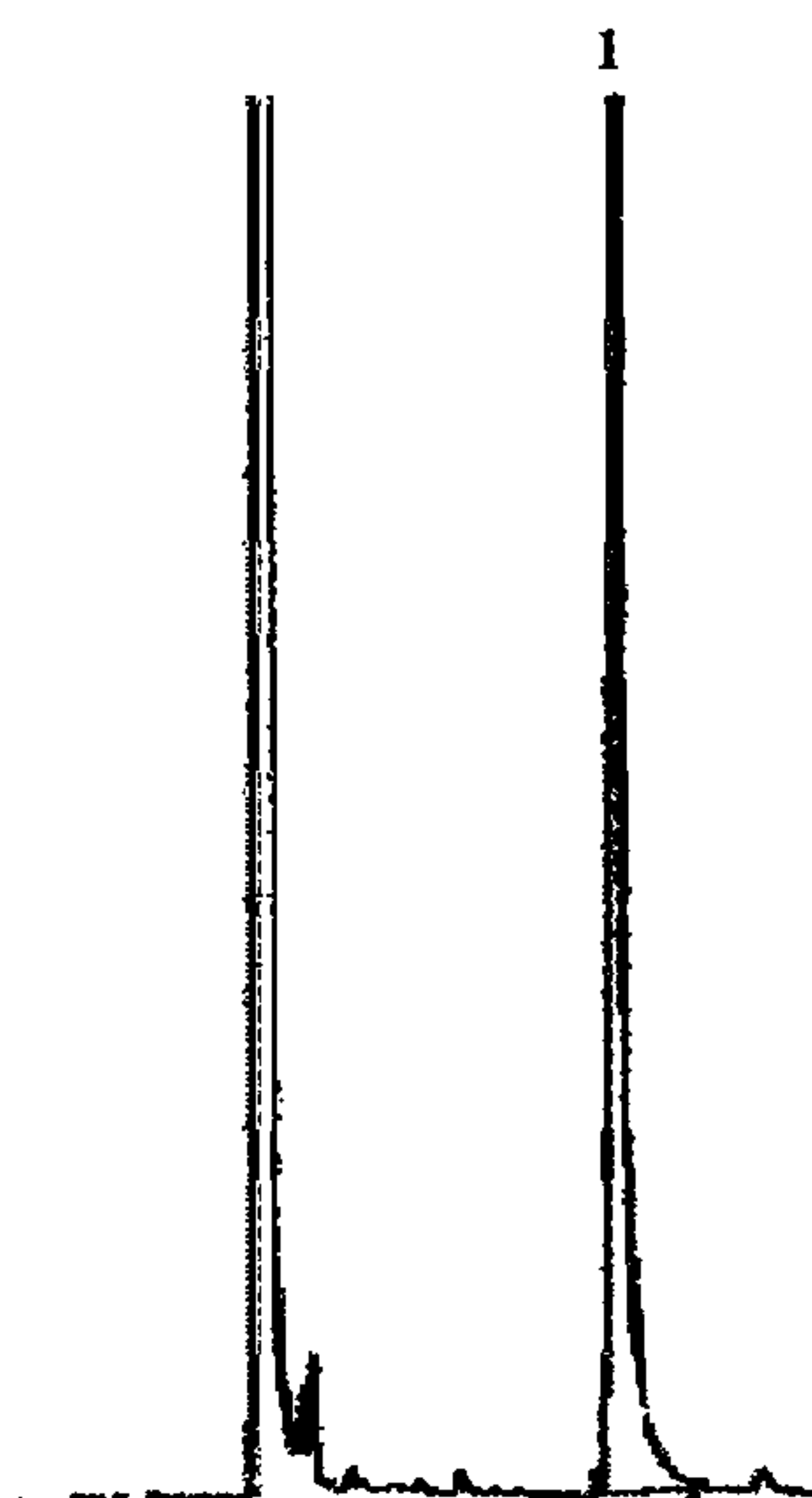
A.5 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;
色谱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 HP-5(5%苯甲基硅酮),膜厚 0.25 μm;
微量进样器:10 μL。

A.6 气相色谱操作条件

温度(℃):柱温 170,气化室 220,检测器室 260;
气体流量(mL/min):载气(N₂) 1.8,氢气 30,空气 300;
进样量:1.0 μL;
保留时间(min):乙烯利甲酯 3.4。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的乙烯利原药甲酯化产物的气相色谱图见图 A.1。



1——乙烯利甲酯。

图 A.1 乙烯利原药甲酯化产物的气相色谱图

A.7 测定步骤

A.7.1 标样溶液的配制

称取乙烯利标样 0.06 g(精确至 0.01 g),置于一具塞玻璃瓶中,加入约 10 mL 饱和重氮甲烷乙醚溶液,保持样品溶液为黄色 15 min,在 50 ℃水浴中除去重氮甲烷和乙醚挥发至近干,用量筒加入 5 mL 丙酮,摇匀。

A.7.2 试样溶液的配制

称取乙烯利原药 0.06 g(精确至 0.01 g),置于一具塞玻璃瓶中,加入约 10 mL 饱和重氮甲烷乙醚溶液,保持样品溶液为黄色 15 min,在 50 ℃水浴中除去重氮甲烷和乙醚挥发至近干,用量筒加入 5 mL 丙酮,摇匀。

A.7.3 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,待相邻两针乙烯利甲酯保留时间相对变化小于 1.0%时,按照标样溶液、试样溶液的顺序进行测定。