

甲 霜 灵 原 药

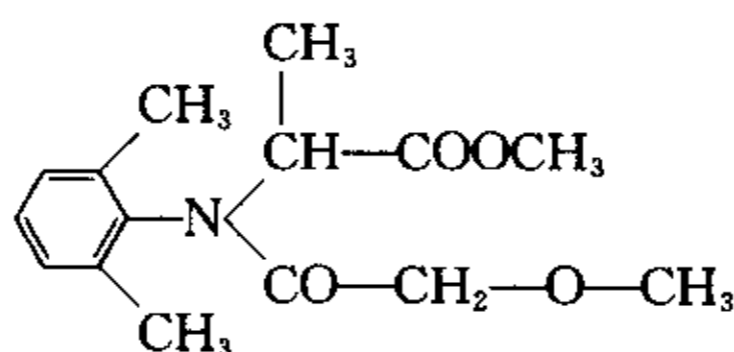
1 主题内容与适用范围

本标准规定了甲霜灵原药的技术要求、检验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。本标准适用于由 N-(2,6-二甲苯基)-氨基丙酸甲酯和甲氧基乙酰氯缩合而成的甲霜灵原药。

有效成分：甲霜灵

化学名称：N-(2,6-二甲苯基)-N-(2-甲氧乙酰基)-DL-氨基丙酸甲酯

结构式：



分子式： $C_{15}H_{21}NO_4$

相对分子质量：279.34(按 1987 年国际相对原子质量)

2 引用标准

- GB 190 危险货物包装标志
- GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- GB 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB 1605 商品农药采样方法

3 技术要求

3.1 外观：黄色至棕色固体。

3.2 甲霜灵原药还应符合下列技术要求：

项 目	指 标	% (m/m)		
		优级品	一级品	合格品
甲霜灵含量	≥	90.0	85.0	80.0
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)	≤	—	0.30	—
丙酮不溶物 ¹⁾	≤	—	0.30	—

注：1) 为型式检验项目。

4 检验方法

4.1 甲霜灵含量的测定

4.1.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以邻苯二甲酸二丁酯作内标物,用氢火焰离子化检测器,在5%环己烷二甲醇丁二酸聚酯柱上,对甲霜灵原药进行分离和测定。

4.1.2 试剂和溶液

甲霜灵标准品:已知含量 $\geq 99.0\%$;

固定液:环己烷二甲醇丁二酸聚酯(进口);

内标物:邻苯二甲酸二丁酯;

载体:Chromosorb W/AW-DMCS,粒径 $180\sim 250\mu\text{m}$ 或上试102白色硅烷化担体,粒径 $180\sim 250\mu\text{m}$;

丙酮(GB 686);

三氯甲烷(GB 682)。

4.1.3 仪器

气相色谱仪:氢火焰离子化检测器;

色谱柱:长 1000mm 、内径 3mm 玻璃柱(或不锈钢柱),内装5%环己烷二甲醇丁二酸聚酯/Chromosorb W/AW-DMCS,粒径 $180\sim 250\mu\text{m}$ (或上试102白色硅烷化担体,粒径 $180\sim 250\mu\text{m}$)填充物;

微量注射器: $1\mu\text{L}$ 。

4.1.4 操作步骤

4.1.4.1 色谱柱的制备

a. 固定液的涂渍:准确称取 0.2g 环己烷二甲醇丁二酸聚酯,溶于 16mL 三氯甲烷中,然后加入 4g Chromosorb W/AW-DMCS,轻轻摇动,使载体完全浸没于三氯甲烷中,待干燥后,放入 100°C 烘箱中烘 1h 。

b. 色谱柱的填充:将洗净干燥的色谱柱入口端接一玻璃漏斗,出口端包以纱布后,通过橡皮管与真空泵连接。开启真空泵,从漏斗端徐徐加入已制备好的填充物,不断轻轻振动色谱柱,待填充物紧密均匀地填满后,取下色谱柱,在柱出、入口端分别塞一小团玻璃棉。

c. 色谱柱的老化:将色谱柱的入口端与气相色谱的汽化室连接,出口端暂不接检测器,以约 $20\text{mL}/\text{min}$ 的流速通载气,于 240°C 柱温下,保持 24h 。降温后,将柱出口端与检测器相连。

4.1.4.2 气相色谱操作条件

温度:

柱室 205°C ;

汽化室 250°C ;

检测室 250°C 。

气体流速:

载气(N_2) $40\text{mL}/\text{min}$;

氢气 $50\text{mL}/\text{min}$;

空气 $500\text{mL}/\text{min}$ 。

记录纸速度:

$4\text{mm}/\text{min}$ 。

进样体积:

$0.2\mu\text{L}$ 。

保留时间:

- 甲霜灵 约 7min;
 内标物 约 5min;
 1号杂质 约 3min;
 2号杂质 约 4min;
 3号杂质 约 10min。

上述操作条件,系在 GC-9A 气相色谱仪上的操作参数。可根据仪器特点,对操作参数作适当的调整,以获最佳效果。

4.1.4.3 标准溶液和试样溶液的制备

标准溶液:称取含甲霜灵 0.12g,精确至 0.000 1g 的标准品,邻苯二甲酸二丁酯 0.10g,精确至 0.000 1g,置于清洁、干燥的具塞玻璃瓶中,用 3mL 丙酮溶解、摇匀、备用。

试样溶液:称取含甲霜灵 0.12g,精确至 0.000 1g 的原药试样,邻苯二甲酸二丁酯 0.10g,精确至 0.000 1g,置于清洁、干燥的具塞玻璃瓶中,用 3mL 丙酮溶解、摇匀、待测。

4.1.4.4 测定

在上述气相色谱条件上,待仪器稳定后,注入数针标准溶液,直至相邻两针的峰面积比基本稳定(变化不大于 1.2%)后,按下列顺序进样分析:

- a. 标准溶液;
- b. 试样溶液;
- c. 试样溶液;
- d. 标准溶液。

4.1.4.5 计算

根据 a、d 两针标准溶液色谱图甲霜灵和内标物的峰面积的平均值,计算出甲霜灵的校正因子 f :

$$f = \frac{m_i \cdot \bar{A}_i \cdot w}{m_s \cdot \bar{A}_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_i, m_s ——分别为标准溶液中甲霜灵和内标物的质量, g;

\bar{A}_i, \bar{A}_s ——分别为两针标准溶液色谱图上甲霜灵和内标物的峰面积的平均值, mm^2 ;

w ——甲霜灵标准品的百分含量。

b、c 两针试样溶液色谱图甲霜灵和内标物的峰面积的平均值,计算出甲霜灵的百分含量 X_1 :

$$X_1 = \frac{f \cdot m_s \cdot \bar{A}_i}{m_i \cdot \bar{A}_s} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: f ——甲霜灵的校正因子;

m_i, m_s ——分别为试样溶液中甲霜灵和内标物的质量, g;

\bar{A}_i, \bar{A}_s ——分别为两针试样溶液色谱图上甲霜灵和内标物的峰面积的平均值, mm^2 。

4.1.4.6 允许差

本方法两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.2 酸度的测定

4.2.1 试剂和溶液

丙酮(GB 686);

氢氧化钠(GB 629)标准溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.02\text{mol/L}$,按 GB 601 进行配制与标定后再稀释之。

溴甲酚绿:1g/L 乙醇溶液,按 GB 603 配制。

4.2.2 测定步骤

称取试样 1g, 精确至 0.000 1g, 置于 250mL 锥形瓶中, 加入 50mL 丙酮, 使试样溶解后, 再加入 50mL 蒸馏水, 摇匀, 加入 5 滴溴甲酚绿指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定至草绿色即为终点。同时做一空白测定。

4.2.3 计算

甲霜灵原药酸度的百分含量 X_2 按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{c \cdot (V_1 - V_2) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中: c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试样消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

m ——甲霜灵原药的称样量, g;

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

4.3 丙酮不溶物的测定

4.3.1 仪器和试剂

G4 玻璃砂芯坩埚;

吸滤瓶: 500mL;

丙酮(GB 686)。

4.3.2 测定步骤

将 G4 砂芯坩埚洗净, 烘干至恒重, 精确至 0.000 1g, 然后, 装在 500mL 吸滤瓶上, 称取 10g 试样, 精确至 0.000 1g, 于 100mL 烧杯中, 加入 50mL 丙酮, 摇动烧杯, 使能溶于丙酮的固体完全溶解后, 全部转移至坩埚中, 在真空下抽滤, 用 100mL 丙酮分三次洗涤坩埚, 抽干, 将坩埚取下, 放入 110℃ 烘箱中烘至恒重, 精确至 0.000 1g。丙酮不溶物百分含量 X_3 按式(4)计算:

$$X_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 ——恒重后的砂芯坩埚质量, g;

m_2 ——恒重后坩埚和丙酮不溶物的总质量, g;

m ——称样量, g。

5 检验规则

5.1 甲霜灵原药应由生产厂质量检验部门进行检验, 生产厂应保证所有出厂的甲霜灵原药都符合本标准要求。每批甲霜灵原药出厂时, 都应附有一定格式的质量证明书。

5.2 用户有权按照标准的各项规定, 核验所收到的甲霜灵原药质量, 是否符合本标准要求。

5.3 取样方法应按 GB 1605 进行, 将所取样品 200g 混合均匀后, 装入两个清洁、干燥具磨口塞的玻璃瓶中。瓶上粘贴标签, 注明生产厂名称、产品名称、批号、取样日期, 一瓶做检验用, 一瓶送交质量监督检验部门贮存, 以备仲裁之用。

5.4 检验结果, 若有的指标不符合本标准要求时, 应重新自两倍量的包装桶中取样检验。重新检验的结果, 即使只有一项指标不符合本标准要求, 则整批甲霜灵原药不能验收。

5.5 当供需双方对产品质量发生争议时, 可由双方协商解决; 或选定仲裁机构, 按本标准规定的方法进

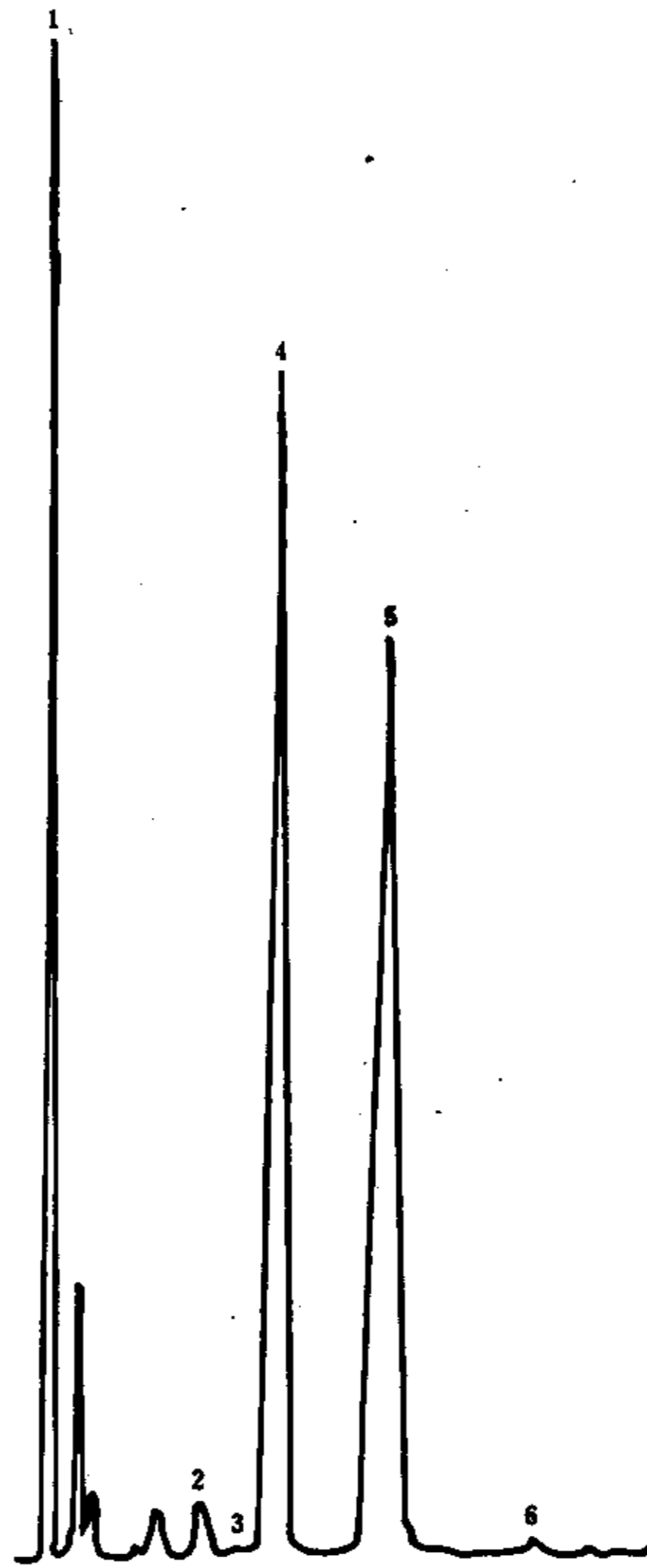


图 1 甲霜灵原药气相色谱图

1—溶剂；2—1号杂质；3—2号杂质；4—内标；5—甲霜灵；6—3号杂质

行仲裁检验。

5.6 丙酮不溶物至少每月检验一次。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 甲霜灵原药用镀锌铁桶包装，每桶净重 50kg。

6.2 包装桶上要有牢固的标志。内容包括：生产厂名称、产品名称、批号、生产日期、净重、产品标准编号、准产证(或生产许可证)编号和符合 GB 190 中规定的“有毒品”标志及产品符合本标准要求的质量证明。

6.3 贮运时，必须严防雨淋、日晒，保持通风良好，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归口。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院负责起草。

本标准主要起草人梁琴英、武铁军、杨蓉珠、毛荣华。