

ICS 65.100
G 25
备案号:10931—2002

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3701—2002

氟乐灵原药

Trifluralin Technical

2002-09-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准的第3章、第5章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准修改采用联合国粮农组织(FAO)农药规格《氟乐灵原药》标准[FAO Specification 183/TC/S(1989)]而制定的。

本标准与 FAO Specification 183/TC/S(1989)的主要差异为:

——增加了丙酮不溶物的控制项目。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

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:东阳市东农化工有限公司。

本标准主要起草人:张丕龙、楼少巍、徐国新、吴昊。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

氟乐灵原药

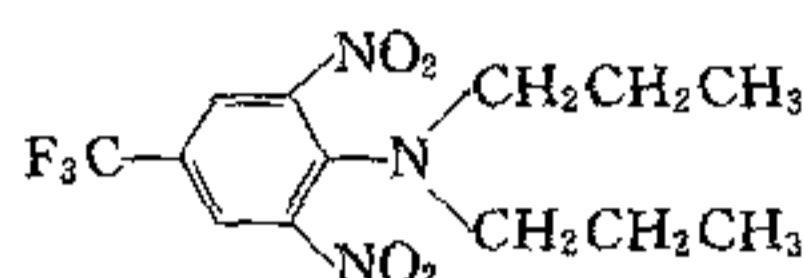
该产品有效成分氟乐灵的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Trifluralin

CIPAC 数字代号：183

化学名称：*N,N*-二丙基-4-三氟甲基-2,6-二硝基苯胺

结构式：



实验式： $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$

相对分子质量：335.3(按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：除草

蒸气压(25℃)： 1.4×10^{-2} Pa

相对密度(22℃)：1.36

闪点(℃)：151(闭口杯)

熔点(℃)：48.5~49.0

沸点(℃, 24Pa)：96~97

溶解度(g/L, 25℃)：水 1.84×10^{-4} (pH5)、 2.21×10^{-4} (pH7)、 1.88×10^{-4} (pH9)，丙酮 400，二甲苯 580，三氟甲烷、乙腈、甲苯、乙酸乙酯 >1000，甲醇 33~40，己烷 50~60

稳定性：52℃以下稳定，pH=3~9(52℃)的水介质中稳定，紫外光照射分解

1 范围

本标准规定了氟乐灵原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由氟乐灵与生产中产生的杂质组成的氟乐灵原药。

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 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 要求

3.1 外观：黄色固体。

3.2 氟乐灵原药控制项目指标应符合表 1 要求。

表 1 氟乐灵原药控制项目指标

项 目	指 标
氟乐灵质量分数, %	≥ 95.0
N,N-二正丙基亚硝酸胺质量分数, mg/kg	≤ 1
丙酮不溶物质量分数 ^a , %	≤ 0.2

^a 丙酮不溶物质量分数试验为抽检项目, 在正常生产情况下, 至少每三个月检验一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“商品原药采样”的方法进行。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

4.2.1 气相色谱法: 本鉴别试验可与氟乐灵质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下, 试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中氟乐灵色谱峰的保留时间, 其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 红外光谱法: 试样与标样在 4 000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹ 波数范围内的红外光谱图应没有明显的差异。氟乐灵标样的红外光谱图见图 1。

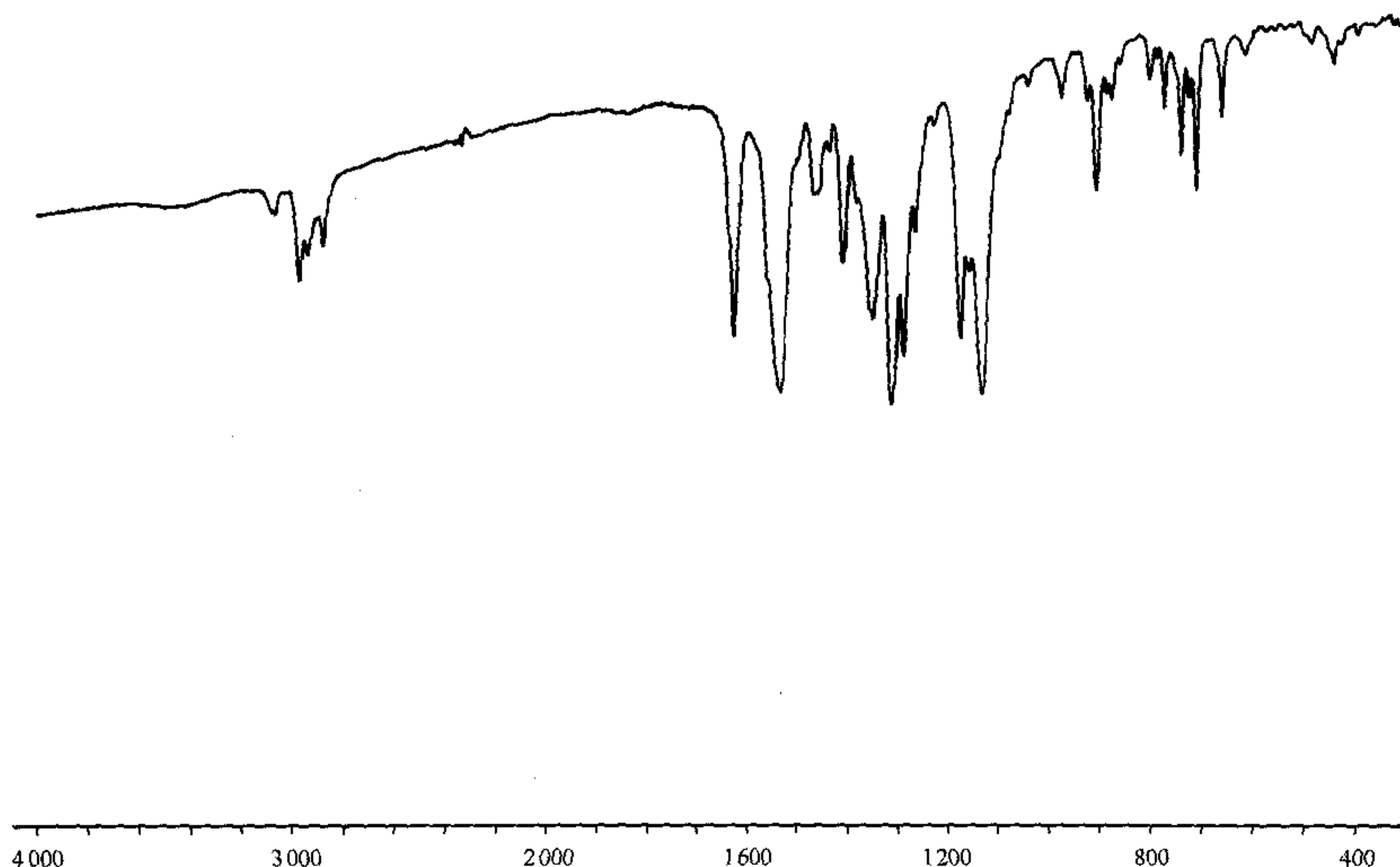


图 1 氟乐灵标样的红外光谱图

4.3 氟乐灵质量分数的测定

4.3.1 方法提要

试样用丙酮溶解, 以邻苯二甲酸二异丁酯为内标物, 使用 5% DC-200 为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器, 对试样中的氟乐灵进行气相色谱分离, 内标法定量。

4.3.2 试剂和溶液

丙酮。

氟乐灵标样：已知质量分数大于等于 99.0%。

内标物：邻苯二甲酸二异丁酯，应没有干扰分析的杂质。

固定液：DC-200。

载体：Chromosorb W/AW DMCS(180 μm ~250 μm)。

内标溶液：称取邻苯二甲酸二异丁酯 0.8 g，置于 250 mL 容量瓶中，加适量丙酮溶解，并稀释至刻度，摇匀。

4.3.3 仪器

气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱：1.5 m \times 3.2 mm(i. d.)玻璃柱。

柱填充物：DC-200 涂渍在 Chromosorb W/AW DMCS(180 μm ~250 μm)上，固定液：(固定液+载体)=5：100。

4.3.4 色谱柱的制备

4.3.4.1 固定液的涂渍

准确称取 0.5 g DC-200 固定液于 250 mL 烧杯中，加入适量(略大于载体体积)丙酮使其完全溶解，倒入 9.5 g 载体，轻轻振动，使之混合均匀并使溶剂挥发近干，再将烧杯放入 80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 2 h，取出放在干燥器中冷却至室温。

4.3.4.2 色谱柱的填充

将一小漏斗接到经洗涤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 0.5 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，通过橡皮管连接到真空泵上，开启真空泵，继续缓缓加入填充物，并不断轻敲柱壁，使其填充的均匀紧密。填充完毕，在入口端也塞一小团玻璃棉，并适当压紧，以保持柱内填充物不被移动。

4.3.4.3 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与气化室相连，出口端暂不接检测器，以 15 mL/min 的流量通入载气(N_2)，分阶段升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，并在此温度下老化 24 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

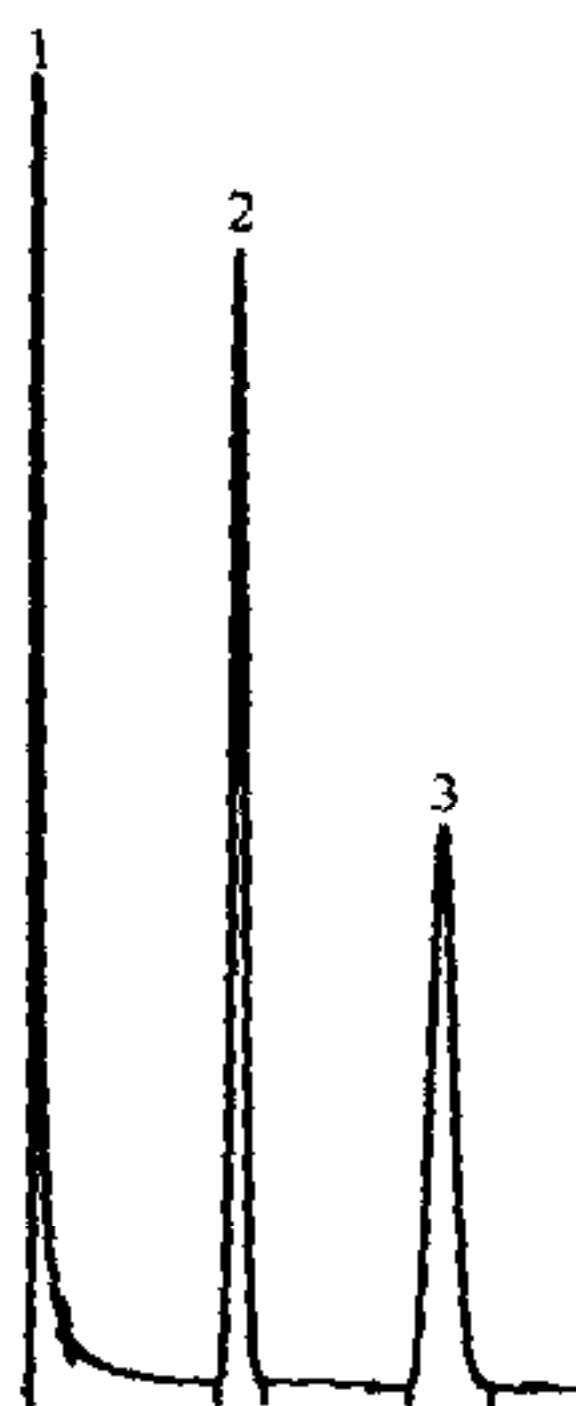
温度($^{\circ}\text{C}$)：柱室 174，气化室 205，检测室 275。

气体流速(mL/min)：载气(N_2)50，氢气 35，空气 350。

进样量(μL)：1.0。

保留时间(min)：氟乐灵 5.7，内标物 11.4。

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。氟乐灵原药的气相色谱图见图 2。



1—溶剂;2—氟乐灵;3—内标物
图 2 氟乐灵原药的气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的配制

称取氟乐灵标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g),置于具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.2 试样溶液的配制

称取含氟乐灵约 0.05 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于具塞玻璃瓶中,用与 4.3.6.1 中使用的同一支移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.3 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,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 1%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样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样溶液中氟乐灵与内标物峰面积之比,分别进行平均。氟乐灵的质量分数 w_1 (%),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

r_1 ——标样溶液中,氟乐灵与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,氟乐灵与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

P ——标样中氟乐灵的质量分数,以%表示。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。取其算术平均值作为测定结果。

4.4 N,N-二正丙基亚硝酸胺质量分数的测定

4.4.1 方法提要

注意:N,N-二正丙基亚硝酸胺是强效致癌物,操作过程中避免接触!

试样用正己烷溶解,置于硅胶柱中用甲苯淋洗,分离出氟乐灵,再用异丙醇洗脱 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺,使用毛细管色谱柱和氮磷检测器,对异丙醇淋洗液中的 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺进行气相色谱分离,外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

正己烷。

甲苯。

异丙醇。

无水乙醇。

N,N-二正丙基亚硝酸胺标样:已知质量分数大于等于 90%。

毛细管石英柱:MEGABORE CARBOWAX,30 m×0.53 mm(i. d.),膜厚 1.2 μm。

硅胶筒:WATERS 51900。

4.4.3 仪器

气相色谱仪:具氮磷检测器。

色谱数据处理机。

玻璃浓缩管:10 mL 带刻度。

KD 蒸馏烧瓶:500 mL。

玻璃注射器:10 mL 带刻度。

冷凝管:球形蒸馏柱。

恒温水浴。

4.4.4 气相色谱操作条件

温度(°C):柱室 140 保持 8 min 后以 40°C/min 升温至 230,气化室 200,检测器室 200。

气体流速(mL/min):载气(He₂)20,氢气 50,空气 500。

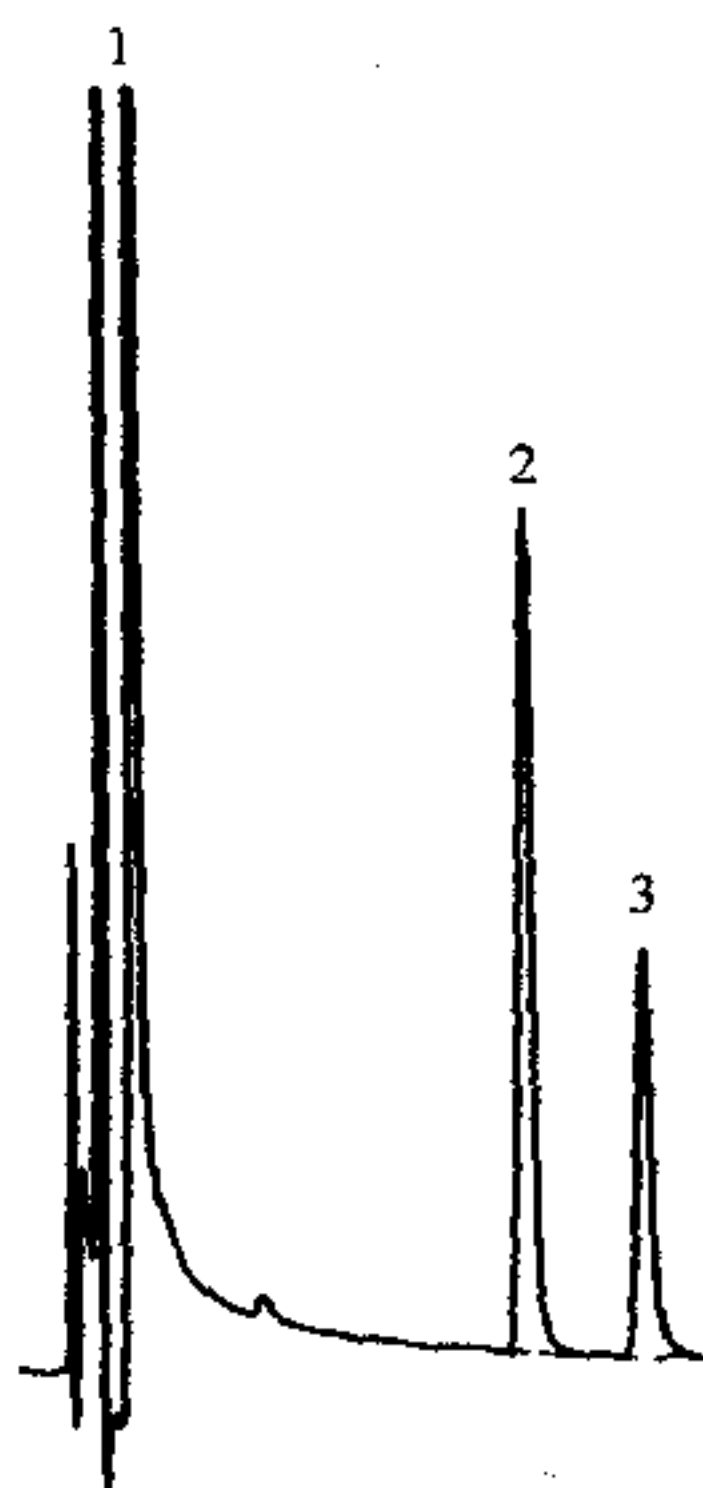
电流(pA):30~40。

进样量(μL):1.0。

保留时间(min):*N,N*-二正丙基亚硝酸胺 4.2。

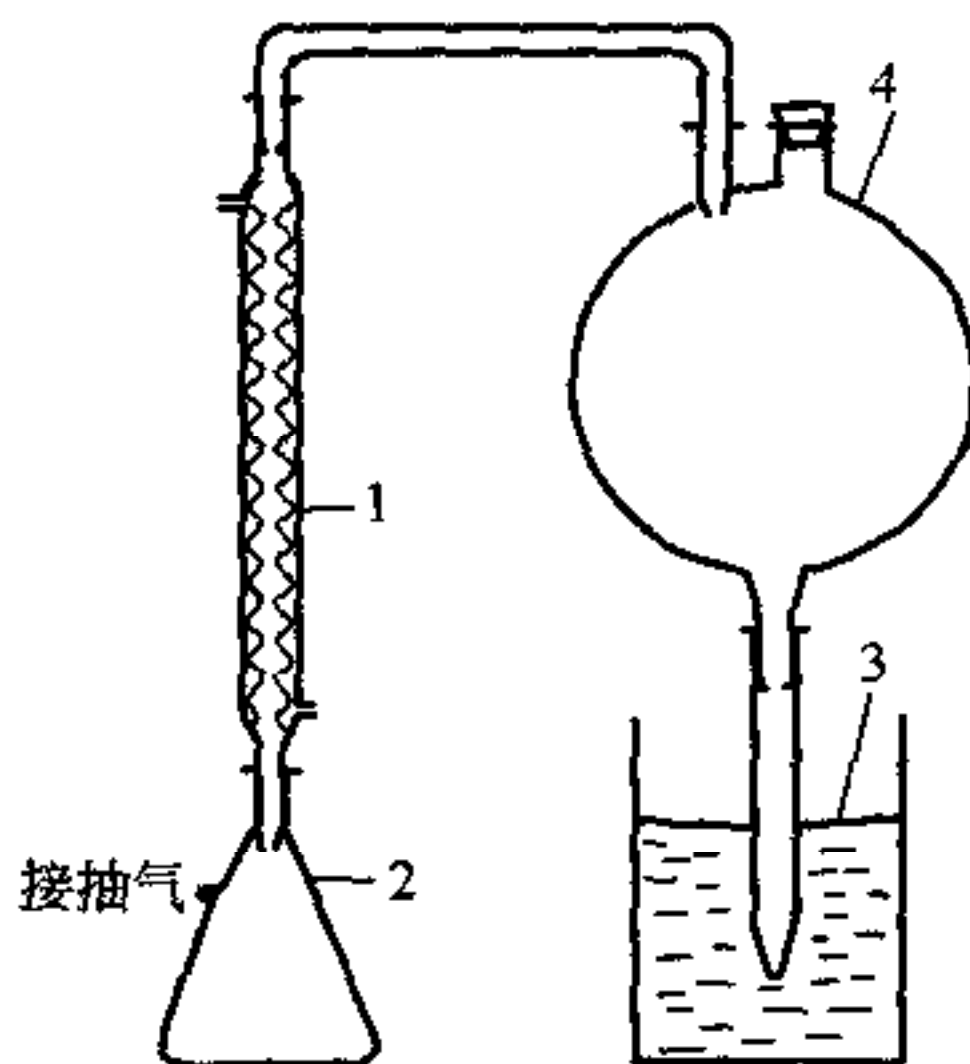
上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。

N,N-二正丙基亚硝酸胺的气相色谱图见图 3。KD 浓缩仪装置图见图 4。



1—溶剂;2—*N,N*-二正丙基亚硝酸胺;3—杂质

图 3 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺的气相色谱图



1—冷凝管;2—锥形瓶;3—恒温水浴;4—KD蒸馏烧瓶

图4 KD浓缩仪装置图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的配制

称取 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺标样 0.005 g(精确至 0.000 02 g),置于 100 mL 容量瓶中,用乙醇稀释至刻度,摇匀。用移液管移取 2 mL 上述溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用乙醇稀释至刻度,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的配制

将硅胶柱与 10 mL 玻璃注射器相连,将玻璃注射器固定于滴定管架上,用 15 mL 正己烷淋洗、平衡硅胶柱。称取试样 0.5 g(精确至 0.000 2 g),置于小烧杯中,加 10 mL 正己烷溶解,转移到注射器中,加压使溶液以 1 mL/min~2 mL/min 的流速通过硅胶柱,弃去流出液。用 2×2 mL 正己烷冲洗注射器内壁和注射器塞,洗液压出硅胶柱,加入 7 mL 甲苯以同样的速度进行压滤,在进行一半时,用 1 mL 甲苯冲洗硅胶柱口外部的氟乐灵,弃去流出液。

加 5 mL 异丙醇以同样的速度,通过硅胶柱,将 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺异丙醇液收集到预先加入 20 mL 乙醇的刻度浓缩管中,在刻度浓缩管中加入二片沸石,与 KD 烧瓶玻璃浓缩仪相连,连接抽气装置,在 85°C 水浴上浓缩至约 9 mL,冷却至室温,补加到 10 mL,混合均匀。

4.4.5.3 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,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 10% 时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

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 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺峰面积,分别进行平均。

N,N-二正丙基亚硝酸胺质量分数 w_2 (mg/kg) 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \times 20 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中,*N,N*-二正丙基亚硝酸胺峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中,*N,N*-二正丙基亚硝酸胺峰面积的平均值;

m_1 ——*N,N*-二正丙基亚硝酸胺标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

P ——标样中 *N,N*-二正丙基亚硝酸胺的质量分数,以%表示;

20——换算系数。

4.5 丙酮不溶物质量分数的测定

4.5.1 仪器和试剂

丙酮。

玻璃砂芯坩埚:G3。

吸滤瓶:500 mL。

恒温箱:105℃±2℃。

4.5.2 测定步骤

将 G3 玻璃砂芯坩埚洗净、烘干至恒重(精确至 0.000 2 g),在烧杯中称取 10 g(精确至 0.1 g)试样,加入 50 mL 丙酮,混合均匀,全部转移到坩埚中,在真空下抽滤,用 60 mL 丙酮分三次洗涤坩埚,再多抽 5 min。将坩埚取下,放在恒温箱中烘至恒重(精确至 0.000 2 g)。

4.5.3 计算

丙酮不溶物的质量分数 w_3 (%),按式(3)计算:

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

式中:

m_0 ——恒重后的砂芯坩埚质量,单位为克(g);

m_1 ——恒重后坩埚和丙酮不溶物的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.6 产品的检验与验收

产品的检验与验收,应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值的处理,采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 氟乐灵原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 氟乐灵原药应用清洁、干燥、坚固、内涂保护层的钢桶包装,每桶净含量为 50 kg、100 kg、200 kg。

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 的规定。

5.4 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:氟乐灵的毒性属低毒。使用本品应带防护手套。防止口鼻吸入,皮肤或身体裸露部位接触本品后,应及时用肥皂和水洗净,发生中毒现象应及时请医生诊治。

5.7 验收期:至交货之日起,一个月内完成验收。