



中华人民共和国国家标准

GB 12685—2006
代替 GB 12685—1990

三环唑原药

Tricyclazole 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

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准代替 GB 12685—1990《三环唑原药》。

本标准与 GB 12685—1990《三环唑原药》的主要差异为:

——三环唑含量分析方法增加液相色谱法并作为仲裁法。

——三环唑含量取消了分等分级,改为 $\geq 95.0\%$ 。

——加热减量取消了分等分级,改为干燥减量 $\leq 1.0\%$ 。

——酸度控制取消了分等分级,改为 $\leq 0.5\%$ 。

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:东阳市东农化工有限公司、常州市丰登农药厂、江苏长青化工集团有限公司、四川省化学工业研究院。

本标准主要起草人:张丕龙、武铁军、楼少巍、徐国新、王银花、于海平、陈茹娟。

本标准于1990年首次发布。本标准为第一次修订。

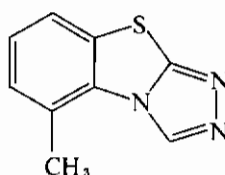
三 环 唑 原 药

该产品有效成分三环唑的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：tricyclazole

化学名称：5-甲基-[1,2,4]-三唑并[3,4-b]苯并噻唑。

结构式：



实验式： $C_9H_7N_3S$ 。

相对分子质量：189.24（按 2001 年国际相对原子质量计）。

生物活性：杀菌。

熔点：(187~188)℃。

沸点：275℃。

蒸气压(25℃)： 2.7×10^{-2} mPa。

溶解度(25℃, g/L)：水 1.6, 三氯甲烷 >500, 甲醇中 5, 丙酮 10.4, 二甲苯 2.1。

稳定性：不易被水和光分解, 对紫外光稳定。

1 范围

本标准规定了三环唑原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由三环唑和生产中产生的杂质组成的三环唑原药。

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 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 组成和外观：本品应由三环唑和相关的生产杂质组成, 应为浅棕黄色至棕红色粉末或灰白色粉末, 无可见的外来物和填加的改性剂。

3.2 三环唑原药应符合表 1 要求。

表 1 三环唑原药质量控制项目指标

项 目	指 标
三环唑质量分数/%	$\geq$ 95.0
干燥减量/%	$\leq$ 1.0
酸度(以 H_2SO_4 计)/%	$\leq$ 0.5

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

4.2.1 液相色谱法——本鉴别试验可与三环唑含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下，试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中三环唑的色谱峰的保留时间，其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 气相色谱法——本鉴别试验可与三环唑含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下，试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中三环唑的色谱峰的保留时间，其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 三环唑质量分数的测定

4.3.1 液相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用流动相溶解，以乙腈+水为流动相，使用 ODS 为填充物的不锈钢柱和紫外检测器，对试样中的三环唑进行反相液相色谱分离和测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

乙腈：色谱纯；

水：二次蒸馏水；

三环唑标样：已知质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

4.3.1.3 仪器

液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器和定量进样阀；

色谱数据处理机或色谱工作站；

色谱柱：200 mm $\times$ 4.6 mm(i. d.) 不锈钢柱，内装 ODS(C18)、粒径为 5 μm 的填充物(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：50 μL 。

4.3.1.4 液相色谱操作条件

流动相：体积比 ϕ (乙腈：水) = 30 : 70；

流动相流量：0.9 mL/min；

柱温：室温(温差变化应不大于 2℃)；

检测波长：250 nm；

进样体积：5 μL ；

保留时间：三环唑 8.7 min。

上述液相色谱操作条件，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。典型的三环唑原药的液相色谱图见图 1。

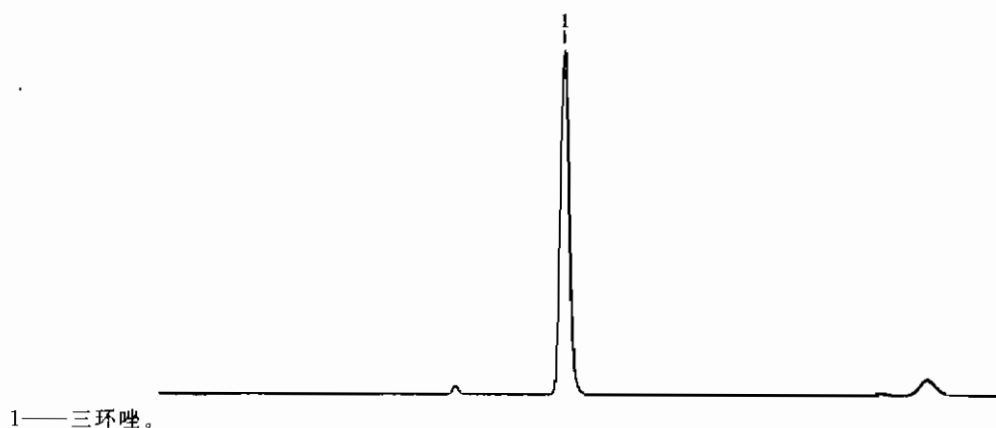


图 1 三环唑原药的液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的配制

称取三环唑标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加入乙腈溶解,定容并摇匀。用液管移取上述溶液 5 mL 置于另一 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释并定容。

4.3.1.5.2 试样溶液的配制

称取含三环唑 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,加入乙腈溶解,定容并摇匀。用称液管移取上述溶液 5 mL 置于另一 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释并定容。

4.3.1.5.3 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,直至相邻两针三环唑峰面积相对变化小于 1.2%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。

4.3.1.6 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三环唑的峰面积分别进行平均。试样中三环唑的质量分数 w_1 (%)按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{A_1 \cdot m_2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中三环唑峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中三环唑峰面积的平均值;

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 ——三环唑标样中三环唑的质量分数,%。

4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.0%,取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 气相色谱法

4.3.2.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以正二十四烷为内标物,使用 SE-30/Gas chrom Q 填充物的色谱柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的三环唑进行气相色谱分离和测定。

4.3.2.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

正二十四烷:不应含有干扰分析的杂质;

内标溶液:称取 4.8 g 正二十四烷,于 1 000 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

三环唑标样:已知质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

4.3.2.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:1 m×3.2 mm (i. d.) 玻璃柱,内填 7% SE-30/Gas chrom Q(或 chromosorb W-HP), 180 μm~250 μm 的填充物;

微量进样器:10 μL。

4.3.2.4 气相色谱操作条件

温度:柱温 240℃,气化室 290℃,检测器室 290℃;

气体流量:载气(N₂)30 mL/min、氢气 40 mL/min、空气 400 mL/min;

进样量:2.0 μL;

保留时间:三环唑 3 min; 内标物 6 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。典型三环唑原药的气相色谱图见图 2。

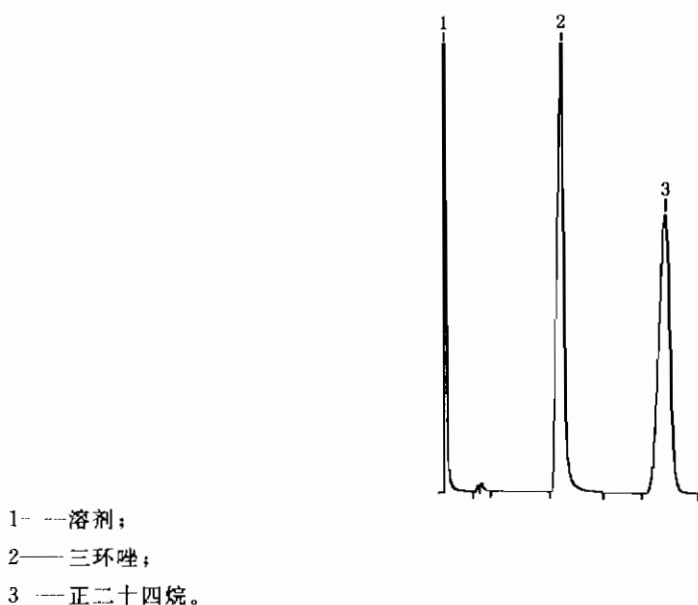


图 2 三环唑原药的气相色谱图

4.3.2.5 测定步骤

4.3.2.5.1 标样溶液的配制

称取三环唑标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于一 25 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 25 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.2.5.2 试样溶液的配制

称取含三环唑 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于一 25 mL 具塞玻璃瓶中,用与 4.3.2.5.1 同一支移液管准确加入 25 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.2.5.3 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,计算各针三环唑与内标物峰面积之比的重复性,待相邻两针三环唑与内标物峰面积比的相对变化小于 1.2%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。

4.3.2.6 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三环唑与内标物峰面积比分别进行平均。试样中三环唑的质量分数 $w_1(\%)$ 按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{\gamma_2 \cdot m_1 \cdot w}{\gamma_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

γ_1 ——标样溶液中,三环唑与内标物峰面积比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中,三环唑与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——三环唑标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中三环唑的质量分数, %。

4.3.2.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.0%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4 干燥减量的测定

4.4.1 仪器与器具

称量瓶:内径 50 mm,高 20 mm;

烘箱:100℃±2℃;

干燥器。

4.4.2 测定步骤

将称量瓶放入 100℃±2℃的烘箱中烘 1.0 h,然后放入干燥器中冷却至室温称量(精确至 0.000 2 g)。重复上述步骤,直至称量瓶恒重为止。在称量瓶中称入 10 g 试样(铺平称量,精确至 0.000 2 g)。将称量瓶放入烘箱中,不加盖烘 1.0 h,盖上盖,取出并放入干燥器内冷却至室温称量(精确至 0.000 2 g)。重复上述操作,直至称量瓶和试样恒重为止。

以质量分数表示的干燥减量 w_2 (%)按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_0 ——称量瓶恒重质量,单位为克(g);

m_1 ——试样和称量瓶质量,单位为克(g);

m_2 ——试样和称量瓶恒重质量,单位为克(g)。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

丙酮;

乙酸;

氢氧化钠标准滴定溶液 $c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制;

缓冲溶液:将 100 mL 120 g/L 乙酸溶液和 100 mL 40 g/L 氢氧化钠溶液混合,用去离子水稀释到 1 000 mL。

4.5.2 仪器

pH 计:准确到 0.01pH,应有温度补偿;

电磁搅拌器;

玻璃电极:使用前应在水中浸泡 24 h;

饱和甘汞电极。

4.5.3 测定步骤

a) 使用上述 pH 计和电极,在 20℃时测定 100 mL 丙酮和 10 mL 缓冲溶液的混合液的 pH 值。

b) 称取试样 1 g(精确至 0.001 g),置于一个 200 mL 烧杯中,加入 100 mL 丙酮和 10 mL 水,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定到 20℃时丙酮-缓冲溶液混合液的 pH 值为终点。

4.5.4 计算

以质量分数表示的酸度 $w_3(\%)$,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{c \cdot V \cdot M}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

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 ——滴定试样溶液,消耗氢氧化钠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);

M ——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 49]$ 。

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 三环唑原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 三环唑原药应用清洁的塑料桶或衬塑铁桶包装,注意不能使其直接接触金属。每桶净含量一般为 50 kg 或 200 kg。

5.3 也可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。

5.4 三环唑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:本品属中等毒性农药,吞噬或吸入均有毒,可经皮肤渗入。使用本品时要戴护镜和胶皮手套以及其他必要的防护衣物。如皮肤、眼睛不慎沾上本品,应立即用大量清水冲洗。误服者立即送医院急救。

5.7 验收期:三环唑原药的验收期为 1 个月。从交货之日起,在 1 个月内完成产品的质量验收,其各项指标均应符合标准要求。