

ICS 65.100.30
G 25



中华人民共和国国家标准

GB 24749—2009

丙环唑原药

Propiconazole 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章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准使用重新起草法修改采用FAO规格408/TC/S/F(1993)《丙环唑原药》(英文版)。

本标准与FAO规格408/TC/S/F(1993)的主要技术性差异如下:

——本标准丙环唑质量分数为不小于95%,FAO规格是不小于880 g/kg。

——本标准控制指标丙酮不溶物为不大于2%,酸度指标为不大于5%,水分指标为不大于0.8%,FAO规格无该项指标。

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:江苏七洲绿色化工股份有限公司、江苏丰登农药有限公司、温州绿佳化工有限公司。

本标准主要起草人:高晓晖、武铁军、胡春红、耿荣伟、王学驹。

丙环唑原药

该产品有效成分丙环唑的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

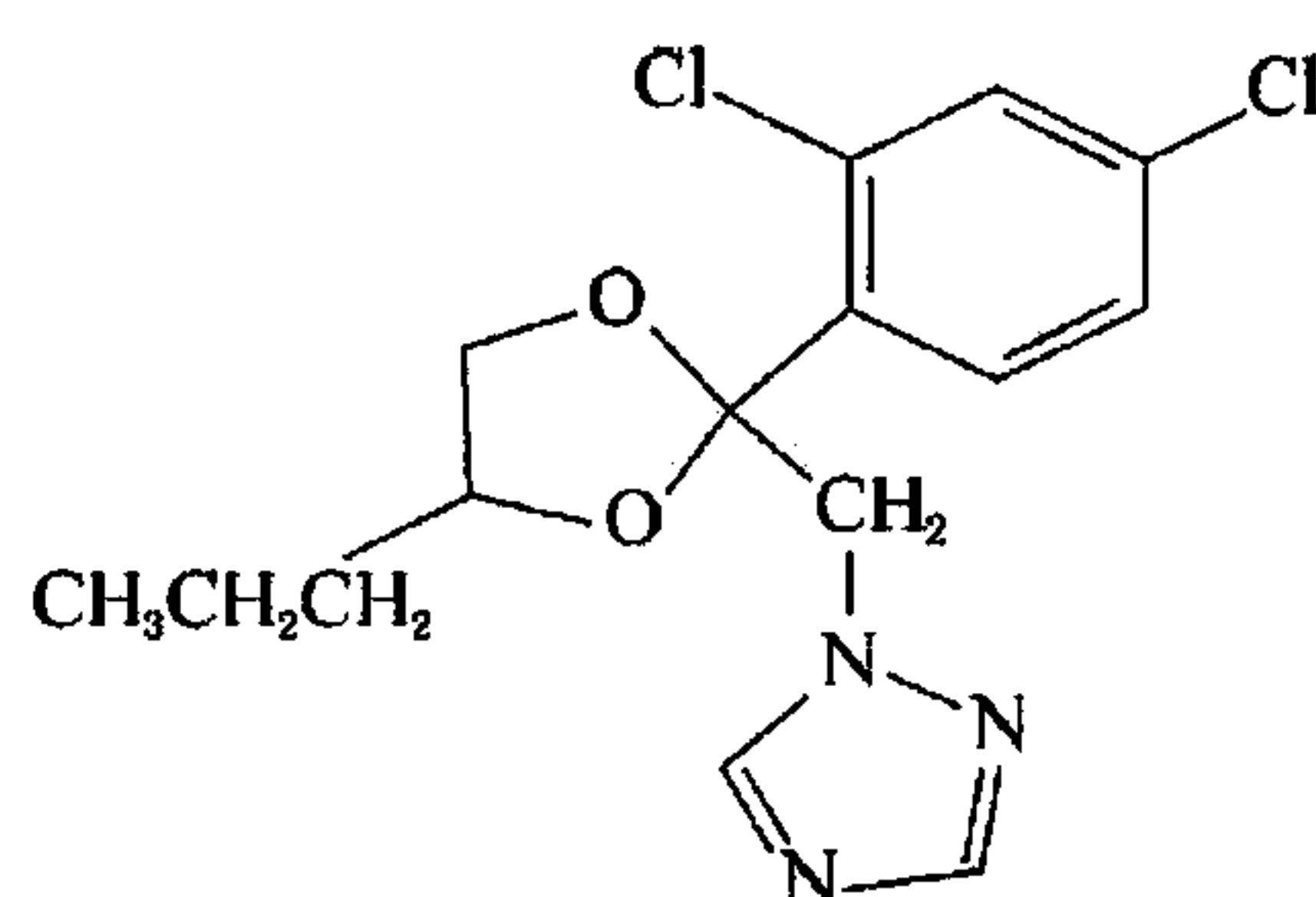
ISO 通用名称：propiconazole

CIPAC 数字代码：408

化学名称：(±)1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑

丙环唑组成：丙环唑由一对立体异构体丙环唑 A 和丙环唑 B 组成

结构式：



实验式： $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$

相对分子质量：342.2(按 2005 国际相对原子质量计)

生物活性：杀菌

沸点：180 °C/13.3 Pa

蒸气压(20 °C)：0.013 mPa

溶解度(20 °C)：水中 110 mg/L, 己烷 60 g/kg, 与丙酮、甲醇、异丙醇互溶

稳定性：320 °C 以下稳定, 对光较稳定, 水解不明显, 在酸性、碱性介质中较稳定, 不腐蚀金属

1 范围

本标准规定了丙环唑原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由丙环唑及其生产中产生的杂质组成的丙环唑原药。

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 1600 农药水分测定方法

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

GB/T 19138 农药丙酮不溶物测定方法

3 要求

3.1 外观

黄色至浅棕色均匀黏稠液体,无可见的悬浮物和沉淀,有时可能会出现结晶。

3.2 技术指标

丙环唑原药应符合表 1 要求。

表 1 丙环唑原药控制项目指标

项 目	指 标
丙环唑质量分数/%	≥ 95.0
丙酮不溶物 ^a /%	≤ 0.2
水分/%	≤ 0.8
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)/%	≤ 0.5

^a 正常生产时,丙酮不溶物每 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

液相色谱法——本鉴别试验可与丙环唑含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某两个色谱峰的保留时间与标样溶液中丙环唑 A 和丙环唑 B 色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

气相色谱法——本鉴别试验可与丙环唑含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某两个色谱峰的保留时间与标样溶液中丙环唑 A 和丙环唑 B 色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

红外光谱法——试样与标样在 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异,丙环唑标样的红外光谱图见图 1。

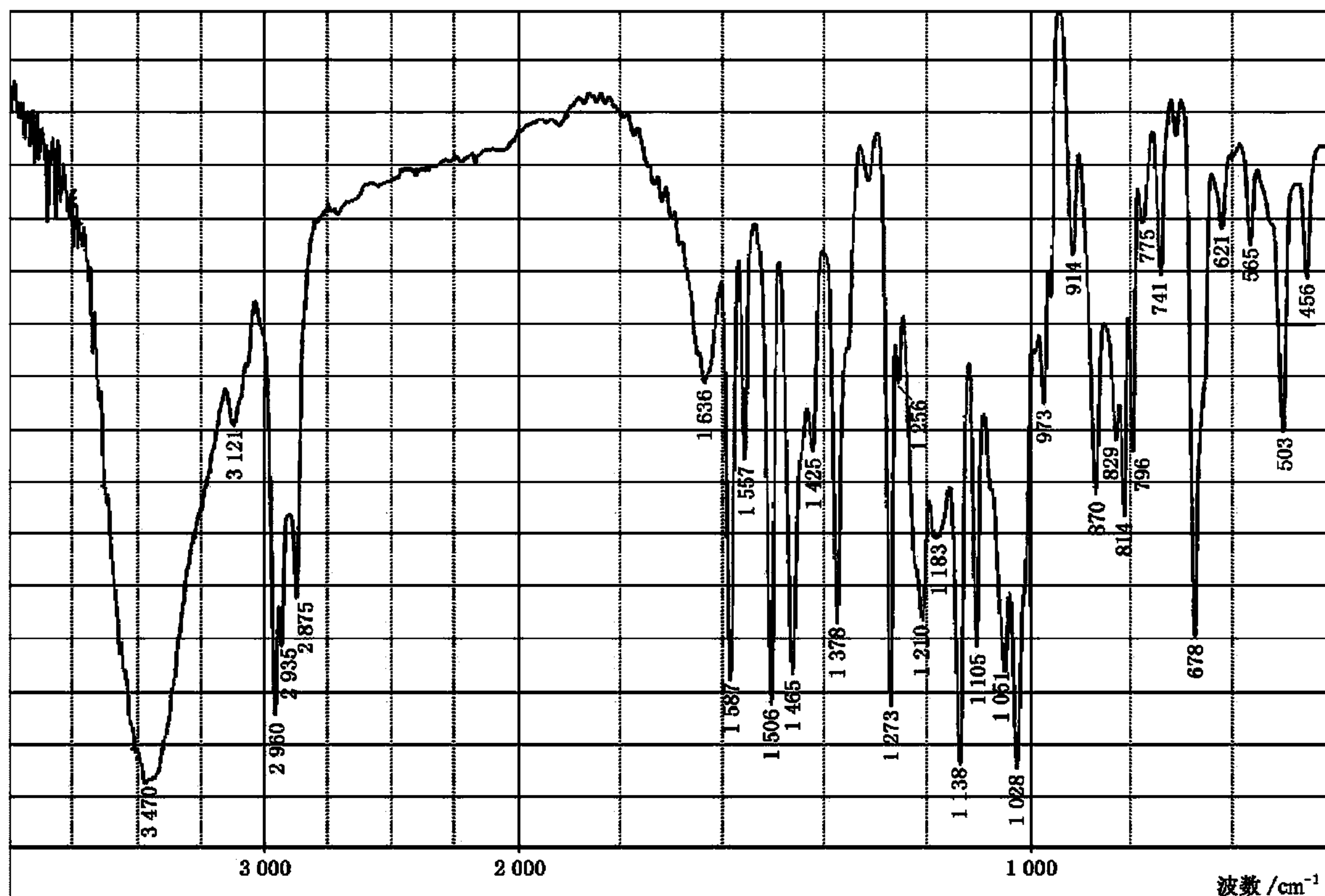


图 1 丙环唑标样红外光谱图

4.3 丙环唑质量分数的测定

4.3.1 气相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二环己酯为内标物,使用 HP-5 为涂壁的毛细柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的丙环唑进行气相色谱分离和测定,内标法定量。

4.3.1.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

丙环唑标样:已知质量分数, $w \geq 98.0\%$;

内标液:邻苯二甲酸二环己酯,应没有干扰分析的杂质;

内标溶液:称取 4.0 g 的邻苯二甲酸二环己酯,置于 500 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.1.3 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 。

4.3.1.4 气相色谱操作条件

温度($^{\circ}\text{C}$):柱温 210,气化室 250,检测器室 280;

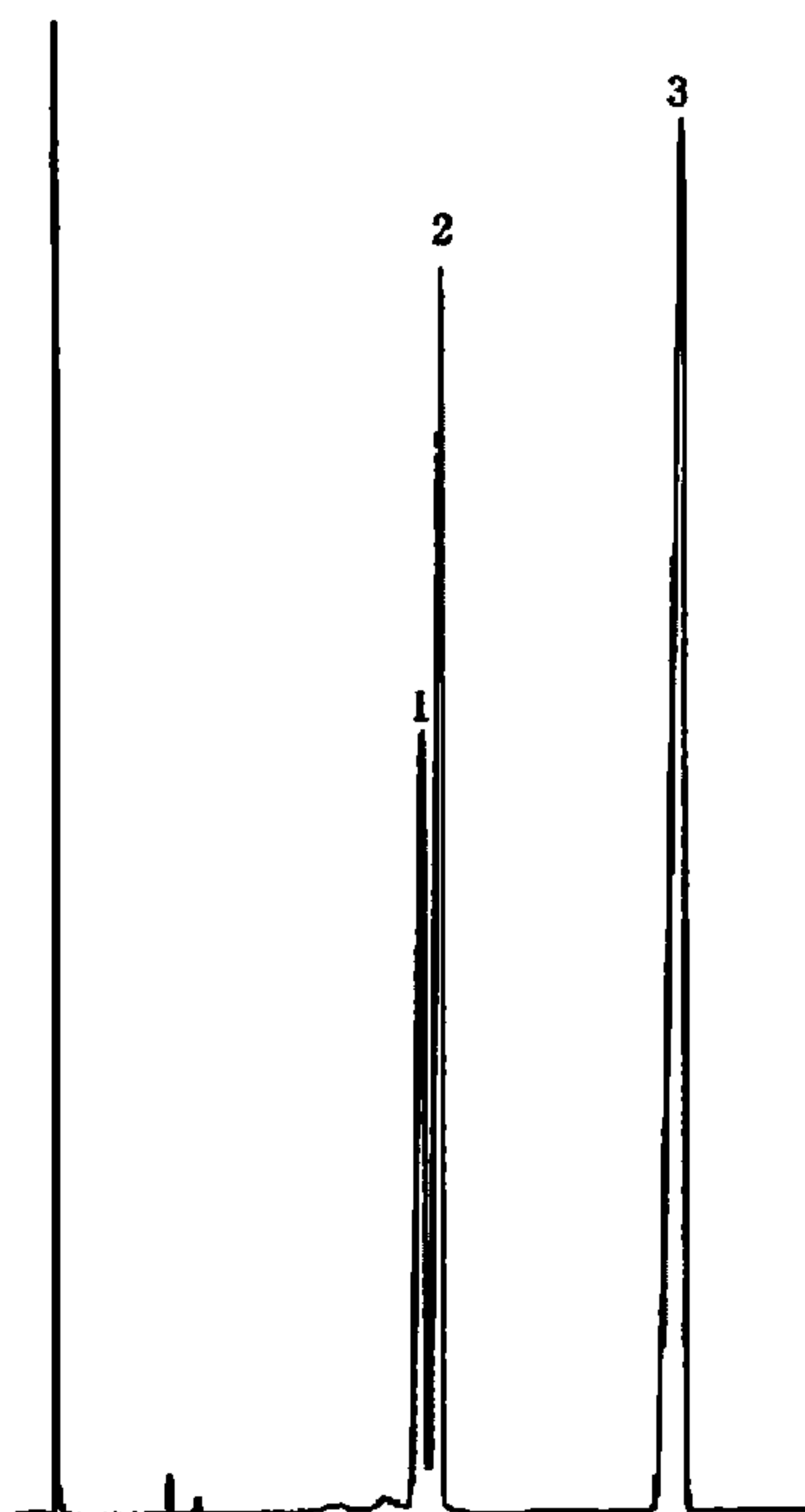
气体流量(mL/min):载气(N_2)2.0,氢气 40,空气 400,补偿气 25;

分流比:20:1;

进样量:1.0 μL ;

保留时间(min):丙环唑 A 9.5,丙环唑 B 9.9,邻苯二甲酸二环己酯 15.4。

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。典型的丙环唑原药与内标物的气相色谱图见图 2。



1——丙环唑 A;

2——丙环唑 B;

3——内标物(邻苯二甲酸二环己酯)。

图 2 丙环唑原药与内标物的气相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的制备

称取丙环唑标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标液,摇匀。

4.3.1.5.2 试样溶液的制备

称取含丙环唑 0.1 g(精确至 0.000 2 g)的试样,置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用 4.3.1.5.1 中使用的同一支移液管准确加入 10 mL 内标液,摇匀。

4.3.1.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针丙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、标样溶液的顺序进行测定。

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丙环唑 A 与丙环唑 B 的峰面积和与内标物峰面积比分别进行平均。试样中丙环唑的质量分数 w_1 (%),按式(1)计算:

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

式中:

r_1 ——标样溶液中,丙环唑 A 与丙环唑 B 的峰面积和与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,丙环唑 A 与丙环唑 B 的峰面积和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);

w ——标样中,丙环唑的质量分数,以%表示。

4.3.1.7 允许差

丙环唑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。

4.3.2 液相色谱法

4.3.2.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以甲醇+水为流动相,使用以 Eclipse XDB C8 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(230 nm),对试样中的丙环唑进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。

4.3.2.2 试剂和溶液

甲醇:色谱级;

水:新蒸二次蒸馏水;

丙环唑标样:已知质量分数, $w \geq 98.0\%$ 。

4.3.2.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器;

色谱数据处理机或工作站;

色谱柱:150 mm×4.6 mm(i. d.)不锈钢柱,内装 Eclipse XDB C8、5 μ m 填充物(或具等同效果的色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μ m;

微量进样器:50 μ L;

定量进样管:5 μ L;

超声波清洗器。

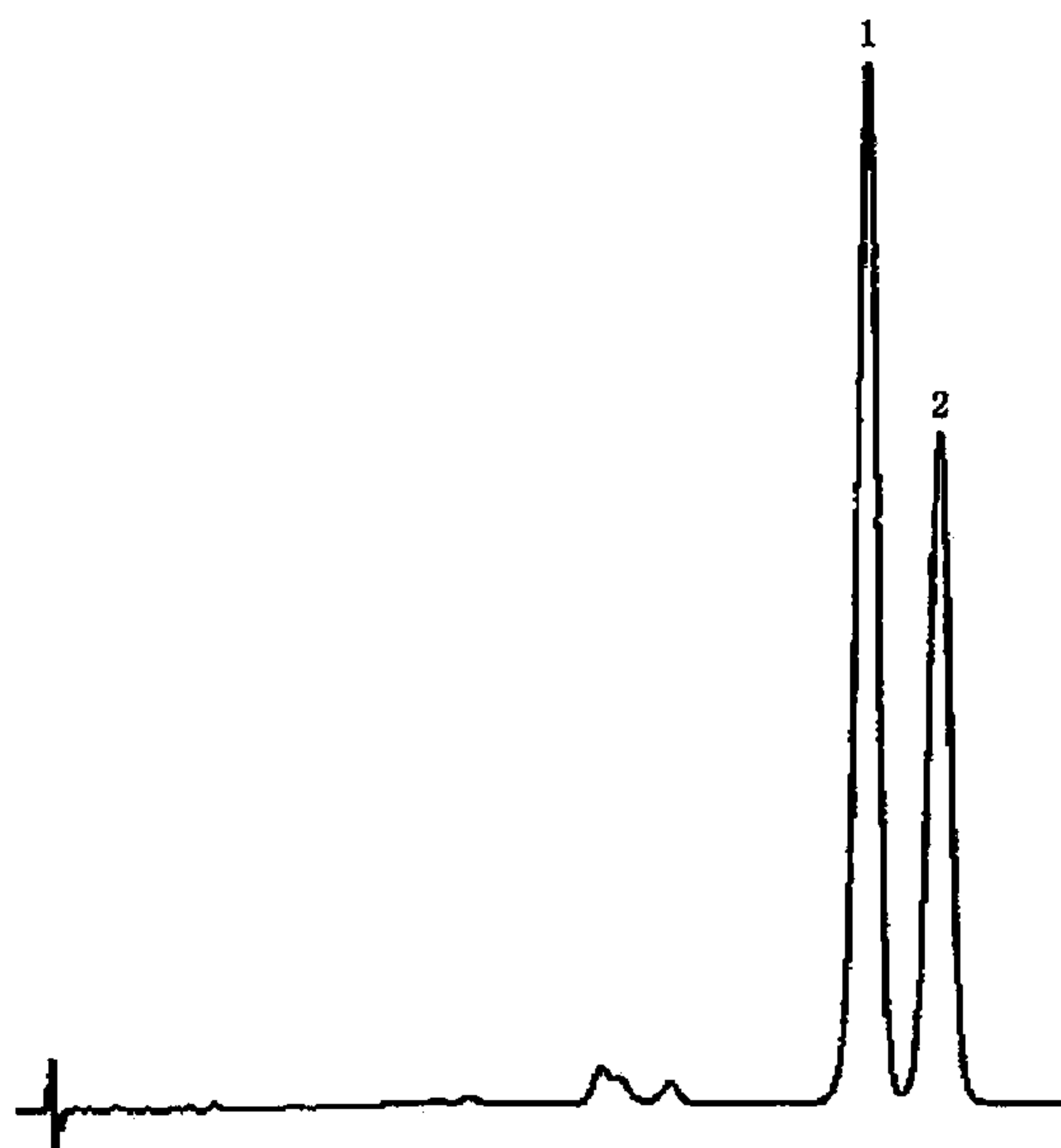
4.3.2.4 高效液相色谱操作条件

流动相: ψ (甲醇:水)=65:35,经滤膜过滤,并进行脱气;

流量:1.0 mL/min;

柱温:室温(温差变化应不大于 2 ℃);
 检测波长:230 nm;
 进样体积:5 μL;
 保留时间:丙环唑 A 11.7 min,丙环唑 B 12.6 min。

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。
 典型的丙环唑原药高效液相色谱图见图 3。



1——丙环唑 A;
 2——丙环唑 B。

图 3 丙环唑原药的高效液相色谱图

4.3.2.5 测定步骤

4.3.2.5.1 标样溶液的制备

称取丙环唑标样 0.06 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.5.2 试样溶液的制备

称取含丙环唑 0.06 g(精确至 0.000 2 g)的试样,置于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针丙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丙环唑 A 与丙环唑 B 峰面积的和进行平均。试样中丙环唑的质量分数 w_2 (%),按式(2)计算:

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

式中:

A_1 ——标样溶液中,丙环唑 A 与丙环唑 B 峰面积和的平均值;

A_2 ——试样溶液中,丙环唑 A 与丙环唑 B 峰面积和的平均值;

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 ——标样中丙环唑的质量分数,以%表示。

4.3.2.7 允许差

丙环唑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 丙酮不溶物的测定

按 GB/T 19138 测定。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600 中“卡尔·费休”法进行。

4.6 酸度的测定

4.6.1 试剂和溶液

95%乙醇;

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

指示液:甲基红乙醇溶液, $\rho(\text{甲基红})=5 \text{ g/L}$ 。

4.6.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.000 2 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 95%乙醇 50 mL,摇动使试样溶解。加入 5 滴指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,溶液由红色变为黄色即为终点。同时做空白测定。

4.6.3 计算

试样的酸度 $w_3(\%)$,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \cdot M}{m \times 1\,000} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

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_1 ——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);

V_0 ——滴定空白溶液,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($\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=49$)。

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 丙环唑原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

5.2 丙环唑原药应用聚乙烯塑料桶或铁桶包装,每桶净含量应不大于 200 kg。根据用户要求或订货协议,也可以采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。

5.3 丙环唑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、饲料混放,避免与皮肤、眼睛接触,防止由口鼻吸入。

5.5 安全:丙环唑属低毒杀菌剂。使用本品应戴好防护手套、口罩,穿干净防护服。使用后应立即用清水和肥皂洗净。如发生中毒现象,应及时去医院治疗。

5.6 验收期:丙环唑原药验收期为 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。