

前 言

本标准是参考了联合国粮农组织(FAO)农药规格《2,4-滴原药》质量规格、相应的国际农药分析合作理事会(CIPAC)分析方法和国内外有关《2,4-滴》技术资料并结合国内生产的实际情况制定的。游离酚和三乙醇胺不溶物的测定方法等同采用了CIPAC方法。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院归口。

本标准主要起草单位:化学工业部沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:大连松辽化工公司。

本标准主要起草人:梅宝贵、袁春风、李秀杰、张代娣。



中华人民共和国化工行业标准

2,4-滴原药

HG 3624—1999

2,4-D Technical

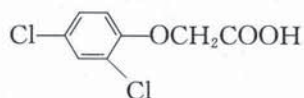
2,4-滴其他名称、结构式和基本物化参数如下:

ISO 通用名称:2,4-D

CIPAC 数字代号:1

化学名称:2,4-二氯苯氧乙酸

结构式:



实验式: C₈H₆Cl₂O₃

相对分子质量: 221.0 (按 1993 年国际相对原子质量计)

生物活性: 具有除草和植物生长调节的效能

熔点: 140.5℃

蒸气压(160℃): 53 Pa

溶解度(g/L, 25℃): 水中为 0.62, 可溶于液碱和醇中, 不溶于石油

稳定性: 对热、光稳定, 不吸湿, 有腐蚀性

1 范围

本标准规定了 2,4-滴原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由 2,4-滴及其生产中产生的杂质组成的 2,4-滴原药。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1983 农药包装通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:87)

GB/T 9008—1988 液相色谱法术语 柱液相气谱法和平面色谱法

3 要求

3.1 外观: 白色至浅褐色粉末或颗粒。

3.2 2,4-滴原药应符合表 1 要求。

表 1 2,4-滴原药控制项目指标

项 目	指 标
2,4-滴含量, %	≥ 96.0
干燥减量, %	≤ 1.5
游离酚(以 2,4-二氯苯酚计), %	≤ 0.3
三乙醇胺不溶物, %	≤ 0.5

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—1979(1989)中“原粉采样”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 250 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 高效液相色谱法:本鉴别试验可与 2,4-滴含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中 2,4-滴色谱峰的保留时间,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 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱图,应没有明显差异(见图 1)。

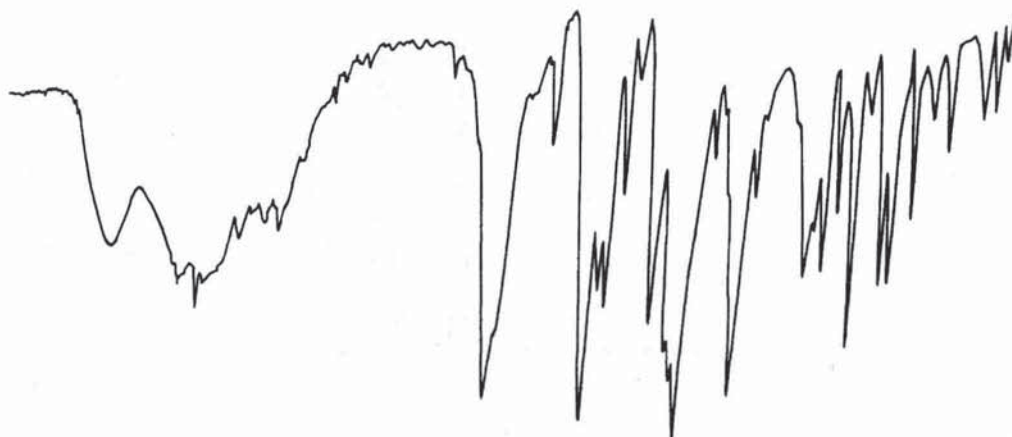


图 1 2,4-滴标样的红外光谱图

4.3 2,4-滴含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以甲醇-水(用磷酸溶液将水 pH 值调至 2.6)为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(225 nm),对试样中的 2,4-滴进行反相高效液相色谱分离,内标(对溴苯酚)法定量。

4.3.2 试剂和溶液

甲醇。

磷酸。

磷酸水溶液:磷酸的体积分数为 10%。

水:新蒸二次蒸馏水。

流动相:甲醇+水=65+35(体积比),其中水用磷酸水溶液调 pH 值至 2.6。流动相经滤膜过滤,并在超声波浴槽中脱气 20 min。

2,4-滴标样:已知含量,大于等于 99.0%。

内标物:对溴苯酚,不含干扰分析的杂质。

内标溶液:称取 6.8 g 对溴苯酚于 1 L 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器、设备

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

色谱柱:300 mm×3.9 mm(id)不锈钢柱,内装 μ Bondapak C₁₈ 填充物,粒径 10 μ m。

色谱数据处理机。

定量进样管:5 μ L。

超声波清洗器。

过滤器:滤膜孔径约为 0.5 μ m。

4.3.4 高效液相色谱操作条件

流动相:甲醇+水=65+35(体积比),其中水用磷酸水溶液调 pH 值至 2.6。

流量:1.0 mL/min。

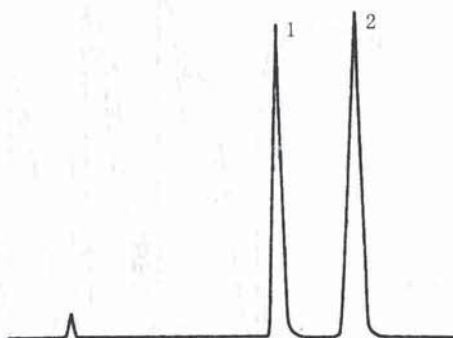
柱温:室温。

检测波长:225 nm。

进样体积:5 μ L。

保留时间:2,4-滴约 7.2 min;对溴苯酚约 5.8 min。

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,以获得最佳效果(见图 2)。



1—对溴苯酚;2—2,4-滴

图 2 2,4-滴高效液相色谱图

4.3.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取 2,4-滴标样 0.05 g(准确至 0.000 2 g),置于 25 mL 容量瓶中,用移液管加入 5 mL 内标溶液,加甲醇稀释至刻度,摇匀。取该溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中用甲醇稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含 2,4-滴 0.05 g(精确至 0.000 2 g)的试样,置于 25 mL 容量瓶中,用与 a)同一支移液管加入 5 mL 内标溶液,加甲醇稀释至刻度,摇匀。取该溶液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中用甲醇稀释至刻度,摇匀。

c) 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,直至相邻两针的 2,4-滴峰面积与对溴苯酚峰面积比变化小于 1.0%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。

4.3.6 计算

将测得的两针试样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚的峰面积比以及试样前后两针标样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚的峰面积比分别进行平均。

以质量百分数表示的 2,4-滴含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： r_1 ——标样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚峰面积比的平均值；

r_2 ——试样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚峰面积比的平均值；

m_1 ——2,4-滴标样的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

P ——标样中 2,4-滴的质量百分数，%。

4.3.7 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差，应不大于 1.2%。

4.4 干燥减量的测定

4.4.1 仪器、设备

烘箱：精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

称量瓶：内径 50 mm，高 20 mm。

干燥器。

4.4.2 测定步骤

将称量瓶放入烘箱中在 105°C 烘 1 h，取出放入干燥器内冷却至室温，称量（精确至 0.000 2 g）。重复上述步骤，直至称量瓶质量恒定为止。在瓶内放置 2 g 试样，铺平，称量（精确至 0.000 2 g）。将称量瓶放入烘箱，不加盖，烘 2 h 后，盖上盖，取出并放入干燥器中冷却至室温，称量。

4.4.3 计算

以质量百分数表示的干燥减量 (X_2) 按式 (2) 计算：

$$X_2 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中： m_2 ——试样和称量瓶烘干前的质量，g；

m_1 ——试样和称量瓶烘干后的质量，g；

m ——试样的质量，g。

4.4.4 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之相对差，应不大于 30%。

4.5 游离酚含量的测定

4.5.1 方法提要

将试样溶于醇氨溶液中，加入 4-氨基安替比林和铁氰化钾溶液显色，测定其吸光度。由校正曲线查出相同吸光度下标样的体积，计算游离酚含量。

4.5.2 试剂和溶液

2,4-二氯苯酚标样：已知含量，大于等于 98.0%。

乙醇。

丙酮。

氨溶液 A： $c(\text{NH}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

氨溶液 B：吸取 90 mL 氨溶液 A，加入 50 mL 乙醇，用水稀释至 1 L，摇匀。

2,4-二氯苯酚溶液：将 100 mg（精确至 0.1 mg）2,4-二氯苯酚溶于 10 mL 丙酮中，用水稀释至 1 L，摇匀。

4-氨基安替比林水溶液：2 g/L，使用时用 20 g/L 贮备液配制（贮备液在暗处可存放 3 个月）。

铁氰化钾水溶液：4 g/L（用时现配）。

4.5.3 仪器、设备

分光光度计。

微量滴定管:2 mL。

具塞量筒:25 mL,7 个。

4.5.4 测定步骤

a) 校正

用微量滴定管依次吸取 0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1.0 mL 和 1.2 mL 酚溶液,放入 7 个具塞量筒中,用氨溶液 B 将其补加到 10 mL,再依次加入 5 mL 氨溶液 A、5 mL 4-氨基安替比林溶液和 5 mL 铁氰化钾溶液。每加一次溶液都需摇匀,最后一次要激烈摇动 1 min,静置 5 min。使用 1 cm 比色皿,以水作参比,测定该溶液在 525 nm 下的吸光度。

吸取 10 mL 氨溶液 B,按上述操作步骤加入各溶液,测定试剂空白的吸光度。

从酚溶液测得的吸光度减去空白值的吸光度 A,对相应的酚溶液的体积作图,得校正曲线。

b) 测定

准确称取试样 0.5 g(精确至 0.000 2 g),置于 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 乙醇使之溶解,加 90 mL 氨溶液 A,用水稀释到 1 L。移取 10 mL 该溶液放入具塞量筒中,依次加入氨溶液 A 5 mL、4-氨基安替比林溶液 5 mL 和铁氰化钾溶液 5 mL。每加一次溶液都需摇匀,最后一次要激烈摇动 1 min,静置 5 min。使用 1 cm 比色皿,以水作参比,测定该溶液在 525 nm 下的吸光度。减去空白吸光度后,由校正曲线查出该吸光度对应于溶液 A 的体积(mL)。

以质量百分数表示的游离酚含量(X_3)按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{V}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中: V——测得试样吸光度对应酚溶液的体积, mL;

m——试样的质量, g。

4.5.5 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之相对差,应不大于 50%。

4.6 三乙醇胺不溶物的测定

4.6.1 试剂和溶液

三乙醇胺水溶液:三乙醇胺的体积分数为 5%。

4.6.2 仪器、设备

量筒: 25 mL。

烧杯: 30 mL。

标准筛: 孔径 106 μm 。

烘箱: 精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

4.6.3 测定步骤

称取试样 1 g(精确至 0.000 2 g),置于烧杯中,加入 16 mL 三乙醇胺水溶液,振摇 2 min 使之溶解,在可溶物全部溶解后,边摇动边把烧杯中的内容物全部转移至标准筛上,用少许水将标准筛上的不溶物全部冲洗到已质量恒定的烧杯中,置烧杯于烘箱中在 105 $^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定后,称量烧杯与不溶物的质量。

4.6.4 计算

以质量百分数表示的三乙醇胺不溶物的含量(X_4)按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_2 ——烧杯与不溶物的质量, g;

m_1 ——烧杯的质量, g;

m——试样的质量, g。

4.6.5 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之相对差,应不大于 50%。

4.7 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。极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 2,4-滴原药的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 中的规定,并应有生产许可证号和商标。

5.2 2,4-滴原药应用编织袋内衬塑料袋或铁桶内衬塑料袋包装,每件净含量应不超过 30 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,但需符合 GB 3796 的有关规定。

5.4 2,4-滴原药包装件应贮存在通用、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:本品为低毒物质,吸入会导致头痛、恶心。接触会使皮肤发红,刺激眼睛,使眼睛发红。误食会导致腹痛、腹泻、头痛、神智不清、呕吐、虚弱。使用本品应带防护手套、口罩,穿干净防护服,戴护目镜。使用后,应立即用肥皂和水洗净。如药液误入眼睛或接触皮肤,应用大量水冲洗。如发生中毒现象,应漱口,用水冲服活性炭浆催吐,并请医生采取抢救措施。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,2,4-滴原药的保证期,从生产日期算起为 2 年。
