

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准的附录A是规范性附录。

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:佳木斯黑龙农药化工股份有限公司。

本标准主要起草人:姜敏怡、李秀杰、董霞。

13%2 甲 4 氯钠水剂

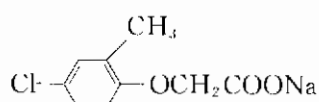
该产品有效成分 2 甲 4 氯钠的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：MCPA-Na

CIPAC 数字代码：2-1

化学名称：4-氯-2-甲基苯氧乙酸钠。

结构式：



实验式： $C_9H_8O_3ClNa$

相对分子质量：222.6(按 2001 国际相对原子质量计)。

生物活性：除草。

熔点：118℃~119℃。

蒸气压(20℃)：0.2 mPa。

溶解度：易溶于水。

稳定性：易吸潮，但 2 甲 4 氯钠不降解，本品具有良好的贮存稳定性。

1 范围

本标准规定了 13%2 甲 4 氯钠水剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由 2 甲 4 氯钠及生产中产生的杂质和水组成的 13%2 甲 4 氯钠水剂。

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 1601 农药 pH 值的测定方法

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 19136 2003 农药热贮稳定性测定方法

GB/T 19137 2003 农药低温稳定性测定方法

3 要求

3.1 组成和外观

本品为 2 甲 4 氯钠溶于水制成的 13%2 甲 4 氯钠水剂，外观为均相液体，无明显的悬浮物和沉淀。

3.2 技术指标

13%2 甲 4 氯钠水剂应符合表 1 要求。

表 1 13%2 甲 4 氯钠水剂控制项目指标

项 目	指 标
2 甲 4 氯钠质量分数/%	13.0 $^{+1.0}_{-0.5}$
游离酚质量分数(以 4-氯邻甲酚计)/% \leq	0.5
pH 值范围	8.0~11.0
稀释稳定性(20 倍)	合格
水不溶物质量分数 ^a /% \leq	0.3
低温稳定性 ^a	合格
热贮稳定性 ^a	合格
^a 正常生产时,水不溶物、低温稳定性和热贮稳定性试验,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“液体制剂采样”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 200 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与 2 甲 4 氯钠含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中 2 甲 4 氯色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 2 甲 4 氯钠质量分数的测定

4.3.1 方法提要

试样用流动相溶解,以乙腈+水(pH2.5)为流动相,使用以 Capcell-Pak C₁₈ 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(229 nm),对试样中的 2 甲 4 氯进行高效液相色谱分离和测定。此方法为液相色谱法(仲裁法)。也可使用气相色谱法测定,见附录 A。

4.3.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

甲醇;

水:新蒸二次蒸馏水;

磷酸溶液: $\phi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 25\%$;

2 甲 4 氯标样:已知 2 甲 4 氯质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

4.3.3 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;

色谱柱:150 mm \times 4.6 mm(i. d.) Capcell-Pak C₁₈ 不锈钢柱;

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm ;

微量进样器:50 μL ;

定量进样管:5 μL ;

超声波清洗器。

4.3.4 高效液相色谱操作条件

流动相:体积比 $\phi(\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}) = 50 : 50$,其中水用磷酸调 pH 值 2.5;

流速:1.0 mL/min;

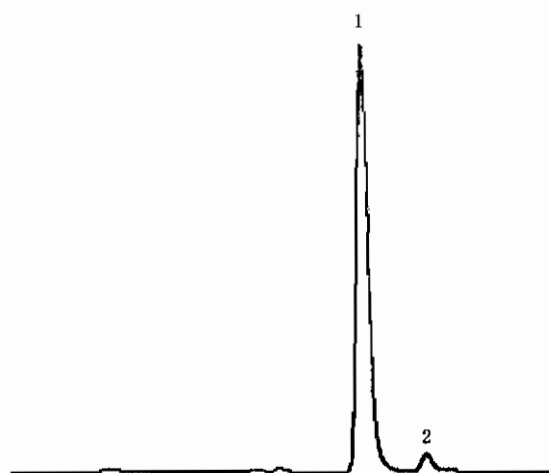
柱温:室温(温差变化应不大于 2℃);

检测波长:229 nm;

进样体积:5 μL;

保留时间:2 甲 4 氯约 5.8 min;4-氯邻甲酚约 6.8 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 13%2 甲 4 氯钠水剂高效液相色谱图见图 1。



1——2 甲 4 氯;
2——4-氯邻甲酚。

图 1 13%2 甲 4 氯钠水剂的高效液相色谱图

4.3.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取 0.1 g 2 甲 4 氯标样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的制备

称取 0.7 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

c) 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 2 甲 4 氯峰面积相对变化小于 1.5%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。

4.3.6 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 2 甲 4 氯峰面积分别进行平均。试样中 2 甲 4 氯的质量分数 w_1 (%),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{A_1 \cdot m_2} \times 1.11 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中,2 甲 4 氯峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中,2 甲 4 氯峰面积的平均值;

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 ——2 甲 4 氯标样的质量分数, %;

1.11——2 甲 4 氯钠与 2 甲 4 氯相对分子质量的比值。

4.3.7 允许差

2 甲 4 氯钠质量分数两次平行测定结果之差, 应不大于 0.5%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.4 游离酚

4.4.1 方法提要

将试样溶于醇氨溶液中, 加入 4-氨基非那宗和六氰络铁酸钾溶液显色, 于波长 520 nm 处测定其吸光度, 由标准曲线查出相同吸光度下标样的体积, 求算游离酚质量分数。

4.4.2 试剂和溶液

4-氯邻甲酚标样: 已知质量分数 $\geq 99.0\%$;

2 甲 4 氯标样: 已知质量分数 $\geq 99.0\%$;

氨溶液: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol/L}$;

乙醇;

丙酮;

溶液 A: 将 100 mg 4-氯邻甲酚溶于 10 mL 丙酮中, 用水稀释至 1 000 mL [$\rho(\text{游离酚}) = 0.1 \text{ mg/mL}$];

溶液 B: 将 0.5 g 2 甲 4 氯标样溶于 50 mL 乙醇中, 加入 90 mL 0.05 mol/L 氨溶液, 用水稀释至 1 000 mL;

4-氨基非那宗溶液: 2 g/L 水溶液, 由 20 g/L 贮备液配制。该贮备液在暗处可以贮存 3 个月。

六氰络铁酸钾溶液: 4 g/L 水溶液, 用时现配。

4.4.3 仪器和设备

紫外分光光度计;

微量滴定管: 2 mL;

具塞比色管: 25 mL, 7 个。

4.4.4 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、1.2 mL 溶液 A, 放入 7 个具塞比色管中, 用溶液 B 分别稀释至 10 mL, 加入 5 mL 4-氨基非那宗溶液, 混合后, 再加入 5 mL 六氰络铁酸钾溶液, 剧烈振摇 1 min, 放置 5~10 min 后, 用 1 cm 比色皿, 以水作参比, 测定该溶液在 520 nm 下的吸光度。

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

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

b) 测定

称取 2 甲 4 氯钠试样 1.5 g (精确至 0.000 2 g), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 加 50 mL 乙醇溶解, 再加 90 mL 氨溶液, 用水稀释至 1 000 mL。用移液管移取 10 mL 该溶液至具塞比色管中, 依次加入 5 mL 氨溶液、5 mL 4-氨基非那宗溶液和 5 mL 六氰络铁酸钾溶液。每加一次都需摇匀, 最后一次激烈摇动 1 min, 静置 5 min。使用 1 cm 比色皿, 以水为参比, 于 520 nm 下测定其吸光度。减去空白值的吸光度后, 由校正曲线查出该吸光度对应于溶液 A 的体积 (mL)。

试样中游离酚的质量分数 $w_2(\%)$ 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{V}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V ——测得试样吸光度对应的体积, 单位为毫升 (mL);

m ——试样的质量, 单位为克 (g)。

4.4.5 允许差

两次平行测定结果之相对差, 应不大于 20%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.5 pH值的测定

样品不经稀释,按 GB/T 1601 进行。

4.6 稀释稳定性的试验

4.6.1 试剂和仪器

标准硬水: $\rho(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$;

量筒:100 mL;

恒温水浴: $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$;

移液管:5 mL。

4.6.2 试验步骤

用移液管吸取 5 mL 试样,置于 100 mL 量筒中,用标准硬水稀释至刻度,混匀。将此量筒放入 $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,静置 1 h。稀释液均一、无析出物为合格。

4.7 水不溶物的测定

4.7.1 方法提要

试样用水溶解,将所有不溶物滤出,干燥并称重。

4.7.2 仪器

称量瓶;

玻璃砂芯坩埚:3#;

吸滤瓶:100 mL;

烘箱: $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

4.7.3 测定步骤

于 105°C 将玻璃砂芯坩埚干燥至恒重(精确至 0.000 2 g),称取 20 g 试样(精确至 0.000 2 g),放入锥形瓶中,用 200 mL 水淋洗,盖上瓶塞,猛烈振摇 5 min。用已恒重的坩埚过滤溶液,再用 75 mL 水分 3 次洗涤锥形瓶,并抽滤。将坩埚置于 105°C 烘箱中干燥至恒重,取出冷至室温,称量。

试样中水不溶物 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_1 ——恒重后坩埚与不溶物的质量,单位为克(g);

m_0 ——恒重后坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.8 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中“乳剂和均相液体制剂”进行。析出固体或油状物的体积不超过 0.3 mL 为合格。

4.9 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中“其他制剂”进行。热贮后,2 甲 4 氯钠质量分数应不低于贮前 2 甲 4 氯钠质量分数的 97%;其余各项指标仍应符合 3.2 的要求。

4.10 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 13%2 甲 4 氯钠水剂的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 13%2 甲 4 氯钠水剂采用清洁、干燥的棕色玻璃瓶或塑料瓶包装,每瓶净含量为 0.5 kg、1.0 kg,外套草套或发泡气垫,紧密排列于纸箱、木箱或钙塑箱,每箱净含量不超过 20 kg。也可以根据用户要

求或订货协议,采用其他形式的包装,但应符合 GB 3796 的规定。

5.3 13%2 甲 4 氯钠水剂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:13%2 甲 4 氯钠水剂属低毒除草剂。如皮肤和眼睛接触药液时,要用大量清水冲洗。冲洗时间不小于 15 min,并请医生诊治;如有误服,应立即催吐。

5.6 保证期:在规定的贮运条件下,13%2 甲 4 氯钠水剂的保证期从生产日期算起为 2 年。

附录 A

(规范性附录)

2 甲 4 氯钠含量的测定

A.1 方法提要

试样用重氮甲烷进行衍生化处理,以邻苯二甲酸二甲酯为内标物,使用 5%阿皮松 L/101 白色硅烷化载体(180~250 μm)为填充物的不锈钢柱和氢火焰离子化检测器,对 2 甲 4 氯甲酯进行气相色谱分离和测定。

A.2 试剂和溶液

盐酸溶液:1+1;

乙醚;

α -亚硝基- α -甲基脲;

氢氧化钾:50%水溶液;

饱和重氮甲烷溶液:取 10 mL 50%氢氧化钾水溶液与 5 mL 乙醚于 20 mL 试管中,在通风橱内,加入 0.5~1 g 的 α -亚硝基- α -甲基脲,所释放出的重氮甲烷气体,用盛有 100 mL 乙醚的磨口瓶吸收至溶液呈黄色(以上试验,要求在冰水浴中进行)。制得的重氮甲烷溶液,应密封低温保存;

2 甲 4 氯标样:已知质量分数 $\geq 99.0\%$;

内标物:邻苯二甲酸二甲酯,不应含有干扰分析的杂质。

A.3 仪器和试剂

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:2 m \times 4 mm(i. d.)不锈钢柱;

柱填充物:阿皮松 L 涂渍在 101 白色硅烷化载体(180~250 μm)上,固定液:(固定液+载体)=5:100。

A.4 色谱操作条件

温度:柱温 180 $^{\circ}\text{C}$ 、气化室 240 $^{\circ}\text{C}$ 、检测器 250 $^{\circ}\text{C}$;

流速:载气(N_2)30 mL/min、氢气 30 mL/min、空气 300 mL/min;

进样体积:1.0 μL ;

保留时间:邻苯二甲酸二甲酯(内标物)约 2.4 min;2 甲 4 氯苯氧乙酸甲酯约 4.2 min。

A.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取 0.1 g 2 甲 4 氯标样和 0.06 g 内标物(精确至 0.000 2 g),置于 25 mL 烧杯中,加 10 mL 乙醚,混匀。取 2 mL 该溶液于一具塞小玻璃瓶中加入过量的重氮甲烷溶液(6 mL)进行酯化后,浓缩至 0.5 mL。

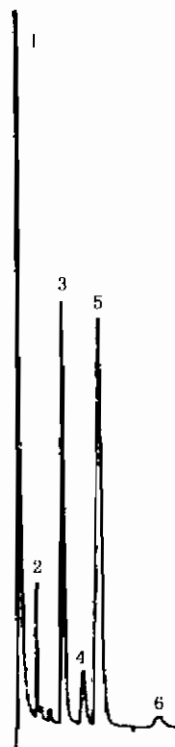
b) 试样溶液的制备

称取 0.7 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 蒸馏水使之全溶,边摇边加入盐酸溶液(1+1),使 2 甲 4 氯钠变成 2 甲 4 氯酸沉淀出来。将烧杯内容物全部移入分液漏斗中,用

20 mL 乙醚 2~3 次冲洗烧杯,洗液也并入分液漏斗中,充分振荡分液漏斗,静置 5~10 min,使其分层。将下部水层分入第二个分液漏斗中,加入 15 mL 乙醚重复上述操作,进行第二次萃取。静置分层后,再将水层分入第三个分液漏斗中,用 10 mL 乙醚进行第三次萃取。弃去水层后,将第二、三个分液漏斗中乙醚层合并于第一个分液漏斗中,用 5 mL 乙醚冲洗第二、三个分液漏斗,洗液也并入第一个分液漏斗中。称取内标物 0.06 g(精确至 0.000 2 g),加入第一个分液漏斗中,摇匀后,取 4 mL 试液于一具塞小玻璃瓶中,在通风橱内,边摇边滴加重氮甲烷饱和溶液 6~8 mL,使试样酯化完全。与标样相同的处理方法,将标样溶液浓缩至 0.5 mL。

c) 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 2 甲 4 氯甲酯与内标物的峰面积比的变化小于 2.0%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。典型图谱见图 A. 1。



- 1 — 溶剂;
- 2 — 2-甲基苯氧乙酸甲酯;
- 3 — 内标物;
- 4 — 6-氯-2-甲基苯氧乙酸甲酯;
- 5 — 2 甲 4 氯甲酯;
- 6 — 4,6-二氯-2-甲基苯氧乙酸甲酯。

图 A. 1 13%2 甲 4 氯钠水剂衍生化后的气相色谱图

A. 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 2 甲 4 氯甲酯与内标物峰面积之比,分别进行平均。试样中 2 甲 4 氯钠的质量分数 w_1 (%)按式(A. 1)计算:

$$w_1 = \frac{\gamma_2 \times m_1 \times w}{\gamma_1 \times m_2} \times 1.11 \dots\dots\dots(A. 1)$$

式中:

γ_1 ——标样溶液中,2甲4氯甲酯与内标物峰面积比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中,2甲4氯甲酯与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——2甲4氯标样的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g);

w ——2甲4氯标样的质量分数,%;

1.11——2甲4氯钠与2甲4氯相对分子质量的比值。
