

团 体 标 准

T/CCPIA 051—2020

2,4-滴二甲胺盐可溶液剂

2,4-D dimethylamine salt soluble concentrate

2020-02-25 发布

2020-02-25 实施

中国农药工业协会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国农药工业协会提出。

本标准由中国农药工业协会归口。

本标准起草单位：山东潍坊润丰化工股份有限公司、安徽久易农业股份有限公司、浙江中山化工集团股份有限公司、东莞市瑞德丰生物科技有限公司、农业农村部农药检定所。

本标准主要起草人：于汶利、刘莹、李志清、王友信、崔丽、段良菊、杨华春、景辉、阳泽宇、杜清如。



CCPIA

2, 4-滴二甲胺盐可溶液剂

1 范围

本标准规定了 2, 4-滴二甲胺盐可溶液剂的要求、试验方法、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本标准适用于由符合标准的 2, 4-滴原药、二甲胺和适宜的助剂加工而成 2, 4-滴二甲胺盐可溶液剂。

注：2, 4-滴二甲胺盐、2, 4-滴及主要杂质 2, 4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1601 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1603—2001 农药乳液稳定性测定方法

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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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

GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

GB/T 32776—2016 农药密度测定方法

3 要求

3.1 外观

应为稳定的均相透明液体，无明显的悬浮物或沉淀。

3.2 技术指标

2, 4-滴二甲胺盐可溶液剂还应符合表 1 要求。

表1 2,4-滴二甲胺盐可溶液剂控制项目指标

| 项 目 | 指 标 | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | 600 g/L | 55% | 720 g/L | 860 g/L |
| 2,4-滴二甲胺盐质量分数 ^a /% | 51.3 ^{+2.5} _{-2.5} | 55.0 ^{+2.5} _{-2.5} | 60.0 ^{+2.5} _{-2.5} | 70.0 ^{+2.5} _{-2.5} |
| 或2,4-滴二甲胺盐质量浓度(20℃)/(g/L) | 600 ⁺²⁵ ₋₂₅ | — | 720 ⁺²⁵ ₋₂₅ | 860 ⁺²⁵ ₋₂₅ |
| 二甲胺离子质量分数 ^b /% | ≥ 8.5 | 9.1 | 10.0 | 11.7 |
| 游离酚质量分数(以2,4-二氯苯酚计)/% | ≤ 0.15 | 0.20 | | |
| pH 范围 | 7.0~10.0 | | | |
| 稀释稳定性(稀释20倍) | 合格 | | | |
| 持久起泡性(1min后泡沫量)/mL | ≤ | 50 | | |
| 低温稳定性 ^b | 合格 | | | |
| 热储稳定性 ^b | 合格 | | | |
| ^a 当质量发生争议时,以2,4-滴二甲胺盐质量分数测定结果为仲裁。 ^b 正常生产时,二甲胺离子质量分数、低温稳定性、热储稳定性试验,每3个月至少测定一次。 | | | | |

4 试验方法

安全提示: 使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中的 5.3.2 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。

4.3 鉴别试验

4.3.1 2,4-滴的鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与 2,4-滴二甲胺盐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。

4.3.2 二甲胺离子的鉴别试验

离子色谱法——本鉴别试验可与二甲胺离子质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中二甲胺离子的色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.4 2,4-滴二甲胺盐质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用甲醇溶解，以甲醇+磷酸水溶液（pH 2.4）为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 285 nm 下对试样中的 2,4-滴二甲胺盐进行反相高效液相色谱分离，以外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

甲醇：色谱纯。

水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

磷酸。

2,4-滴标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

色谱数据处理机或色谱工作站。

色谱柱：150 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μm 填充物（或同等效果的色谱柱）。

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。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相： ψ （甲醇：水）= 60：40，其中水用磷酸调 pH 值至 2.4，经滤膜过滤，并进行脱气。

流量：1.0 mL/min。

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。

检测波长：285 nm。

进样体积：5 μL 。

保留时间：2,4-滴约 5.6 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 2,4-滴二甲胺盐可溶液剂高效液相色谱图见图 1。

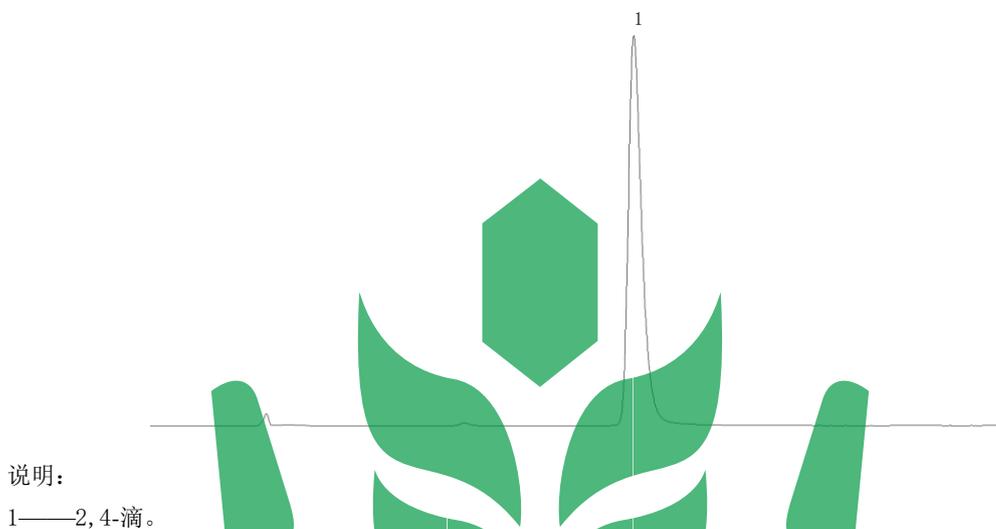


图1 2,4-滴二甲胺盐可溶液剂的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 2,4-滴标样于 25 mL 容量瓶中, 加入适量流动相, 超声波振荡 5 min。冷却至室温, 用流动相定容至刻度, 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。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.1 g (精确至 0.000 1 g) 2,4-滴的试样于 25 mL 容量瓶中, 加入适量流动相, 超声波振荡 5 min。冷却至室温, 用流动相定容至刻度, 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, 过滤。

4.4.5.3 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 2,4-滴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。

4.4.5.4 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的 2,4-滴峰面积分别进行平均, 试样中 2,4-滴二甲胺盐质量分数按式 (1) 计算, 2,4-滴二甲胺盐质量浓度按公式 (2) 计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 m_1 \omega \times 266.12}{A_1 m_2 \times 221.04} \dots\dots\dots (1)$$

$$\rho_1 = \frac{A_2 m_1 \omega \times 266.12 \times \rho \times 10}{A_1 m_2 \times 221.04} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω_1 ——试样中 2,4-滴二甲胺盐的质量分数, 以 % 表示;

A_2 ——试样溶液中2,4-滴峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量，单位为克（g）；

ω ——标样中2,4-滴的质量分数，以%表示；

A_1 ——标样溶液中2,4-滴峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量，单位为克（g）；

ρ_1 ——试样中2,4-滴二甲胺盐的质量浓度，单位为克每升（g/L）；

ρ ——20℃时试样的密度，单位为克每毫升（g/mL）（按 GB/T 32776—2016 中3.1进行测定）；

266.12——2,4-滴二甲胺盐相对分子质量；

221.04——2,4-滴相对分子质量。

4.4.6 允许差

2,4-滴二甲胺盐质量分数两次平行测定结果之差应不大于0.7%，取其算术平均值作为测定结果。

4.5 二甲胺离子质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用水溶解。以甲基磺酸溶液为流动相，使用阳离子分析柱和电导检测器的离子色谱仪对试样中二甲胺离子进行分离，以外标法定量。

4.5.2 试剂和溶液

甲基磺酸：色谱纯。

水：超纯水。

二甲胺盐酸盐标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

4.5.3 仪器

离子色谱仪：具有电导检测器。

色谱数据处理机或色谱工作站。

色谱柱：250 mm×4.6 mm (i.d.) 阳离子分析柱。

过滤器：滤膜孔径约0.22 μm。

定量进样环：10 μL。

超声波清洗器。

4.5.4 离子色谱分析条件

流动相：甲基磺酸水溶液， c （甲基磺酸）=12 mmol/L。

流量：1.0 mL/min。

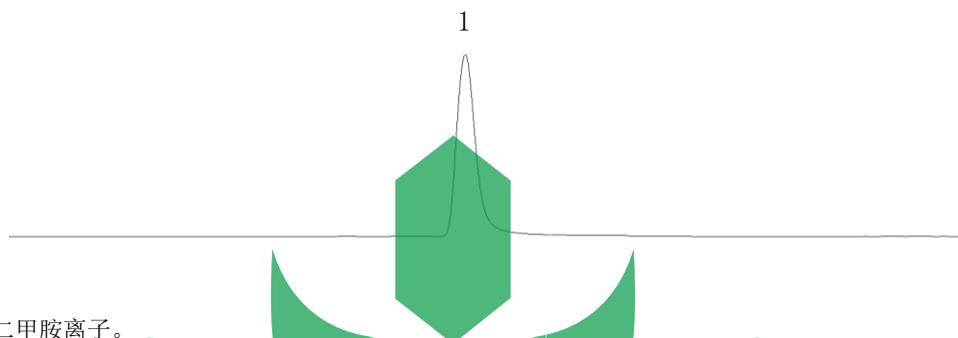
柱温：30℃。

电导池温度：35℃。

进样体积：10 μL。

保留时间：二甲胺离子约8.6 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2,4-滴二甲胺盐可溶液剂中二甲胺离子色谱图见图2。



说明：

1——二甲胺离子。

图2 2,4-滴二甲胺盐可溶液剂中二甲胺离子色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.01 g (精确至 0.000 01 g) 二甲胺盐酸盐标样，置于 100 mL 容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的制备

称取 1.0 g (精确至 0.000 1 g) 试样，置于 100 mL 容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管吸取上述溶液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.5.5.3 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，直至相邻两针二甲胺离子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。

4.5.5.4 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的二甲胺离子峰面积分别进行平均，试样中二甲胺离子质量分数按式 (3) 计算：

$$\omega_2 = \frac{A_2 m_1 \omega \times 20 \times 46.09}{A_1 m_2 \times 81.54} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

ω_2 ——试样中二甲胺离子的质量分数，以 % 表示；

A_2 ——试样溶液中二甲胺离子峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量，单位为克 (g)；

ω ——标样中二甲胺盐酸盐的质量分数，以 % 表示；

A_1 ——标样溶液中二甲胺离子峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量，单位为克 (g)；

20——试样溶液稀释倍数；

46.09——二甲胺离子的相对分子质量；

81.54——二甲胺盐酸盐相对分子质量。

4.5.6 允许差

二甲胺离子质量分数两次平行测定结果之差应不大于 0.2%，取其算术平均值作为测定结果。

4.6 游离酚含量的测定

4.6.1 方法提要

将试样溶于乙醇氨水溶液中，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。

4.6.2 试剂和溶液

2,4-二氯苯酚标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

2,4-滴标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

乙醇。

丙酮。

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

氨溶液 B：将 0.5 g（精确至 0.000 1 g）2,4-滴标样溶于 50 mL 乙醇中，加入 90 mL 氨溶液 A，用水稀释至 1 L，摇匀。

2,4-二氯苯酚标准溶液：将 0.1 g（精确至 0.000 1 g）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： $\rho = 2 \text{ g/L}$ ，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： $\rho = 4 \text{ g/L}$ （用时现配）。

4.6.3 仪器、设备

紫外-可见分光光度计。

移液器。

具塞量筒：25 mL。

4.6.4 测定步骤

4.6.4.1 校正

用移液器依次吸取 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.5 mL、0.6 mL、1.0 mL 2,4-二氯苯酚标准溶液，加入 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-氨基安替比林水溶液和 5 mL 铁氰化钾水溶液。每加一次都需摇匀，最后一次激烈摇动 1 min，再静置 5 min~10 min 后，立即使用 1 cm 比色皿，以水溶液为参比，于 520 nm 下测定其吸光度。

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 2,4-二氯苯酚标准溶液测得的吸光度减去空白值的吸光度，对相应的酚溶液体积做图，得校正曲线。

4.6.4.2 测定

准确称取试样 2.5 g (精确至 0.000 1 g)，置于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 乙醇使之溶解，再加入 9 mL 氨溶液 A，用水稀释到 100 mL。用移液器移取 10 mL 试样溶液于具塞量筒中，再依次加入 5 mL 氨溶液 A、5 mL 4-氨基安替比林水溶液和 5 mL 铁氰化钾水溶液。每加一次都需摇匀，最后一次激烈摇动 1 min，静置 5 min~10 min 后，立即使用 1 cm 比色皿，以水溶液为参比，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 2,4-二氯苯酚标准溶液的体积 (mL)。试样中的游离酚含量按公式 (4) 计算：

$$\omega_3 = \frac{Vm_3\omega'}{m \times 100} \quad (4)$$

式中：

ω_3 ——试样中游离酚质量分数，以%表示；

V ——测得试样吸光度所对应体积，单位为毫升 (mL)；

m_3 ——2,4-二氯苯酚标样的质量，单位为克 (g)；

ω' ——标样中 2,4-二氯苯酚质量分数，以%表示；

m ——试样的质量，单位为克 (g)。

4.6.5 允许差

两次平行测定结果的相对差值应不大于 20%，取其算术平均值作为测定结果。

4.7 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.8 稀释稳定性试验

4.8.1 试剂和仪器

标准硬水： $\rho(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$ (按 GB/T 1603—2001 中 2.2 的方法配制)。

量筒：100 mL。

恒温水浴：30 °C ± 2 °C。

移液管：5 mL。

4.8.2 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 °C ± 2 °C 恒温水浴中，静置 1 h。稀释液均一、无析出物为合格。

4.9 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 进行。

4.10 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中2.1进行。离心管底部离析物的体积不超过0.3 mL为合格。

4.11 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中2.1进行。热储后，2,4-滴二甲胺盐质量分数应不低于储前测得2,4-滴二甲胺盐质量分数的97%，二甲胺离子质量分数、游离酚质量分数、pH值和稀释稳定性符合标准要求为合格。

5 验收和质量保证期

5.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5.2 质量保证期

在规定的储运条件下，2,4-滴二甲胺盐可溶液剂的质量保证期，从生产日期算起为2年。质量保证期内，各项指标均应符合标准要求。

6 标志、标签、包装、储运

6.1 标志、标签和包装

2,4-滴二甲胺盐可溶液剂的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 的规定。

2,4-滴二甲胺盐可溶液剂应用铁桶或塑料桶包装，每桶净含量 25 kg (L)。也可采用带有内塞及瓶盖的玻璃瓶或高黏度聚氨酯瓶包装，每瓶净含量为 100 g (mL)，外用钙塑箱、纸箱、瓦楞纸箱或木箱包装，每箱净含量应不超过 10 kg。也可以根据用户要求和订货协议采用其它形式的包装，但要符合 GB 3796 中的有关规定。

6.2 储运

2,4-滴二甲胺盐可溶液剂包装件应储存在通风、干燥的库房中。储运时，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。

附录 A (资料性附录)

2,4-滴二甲胺盐、2,4-滴及主要杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数

本产品有效成分以二甲胺盐的形式存在。

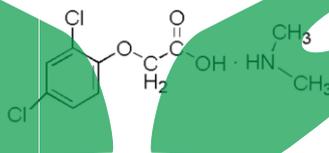
A.1 2,4-滴二甲胺盐的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO通用名称: 2,4-D dimethylamine salt

CAS登录号: 2008-39-1

化学名称: 2,4-二氯苯氧乙酸二甲胺盐

结构式:



实验式: $C_8H_6Cl_2O_3 \cdot C_2H_7N$

相对分子质量: 266.12

生物活性: 除草

熔点: $136\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 142\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度: 水 $> 3.0 \times 10^3\text{ g/L}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), 可溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂, 不溶于石油

稳定性: 常温下稳定, 遇酸分解为 2,4-滴

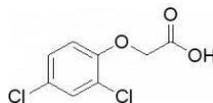
A.2 2,4-滴的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO通用名称: 2,4-D

CIPAC数字代码: 94-75-7

化学名称: 2,4-二氯苯氧乙酸

结构式:



实验式: $C_8H_6Cl_2O_3$

相对分子质量: 221.04

生物活性: 除草

熔点：140.5 °C

溶解度：微溶于水，可溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂，不溶于石油

稳定性：对光、热稳定，不吸湿，有腐蚀性

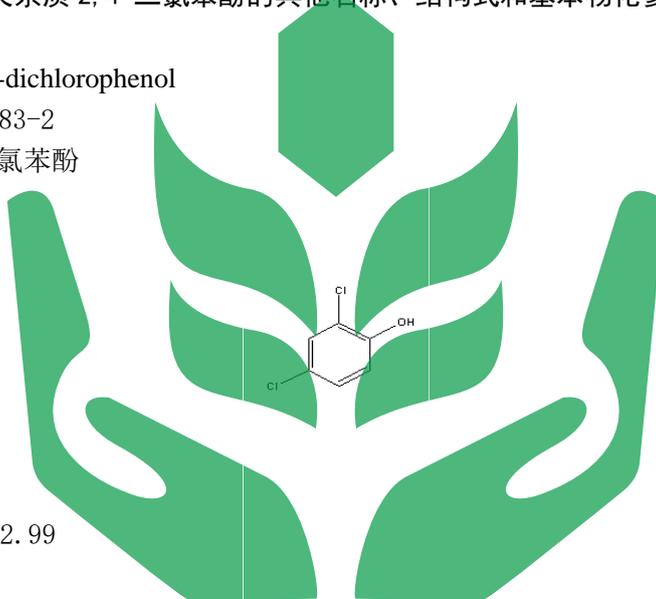
A.3 本产品中主要相关杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO通用名称：2,4-dichlorophenol

CAS登录号：120-83-2

化学名称：2,4-二氯苯酚

结构式：



实验式：C₆H₄Cl₂O

相对分子质量：162.99

生物活性：除草

熔点：42 °C~43 °C

溶解度：溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯和四氯化碳，微溶于水

CCPIA