

团 体 标 准

T/CCPIA 026—2020

丙硫菌唑原药

Prothioconazole technical material

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。

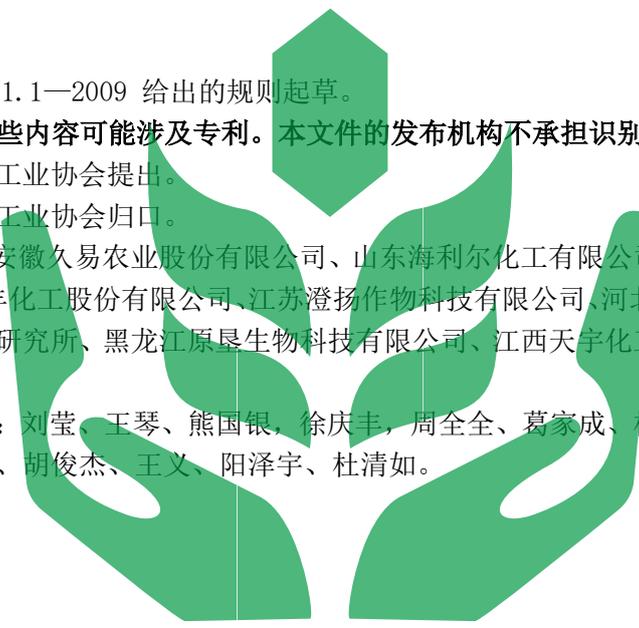
请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

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：安徽久易农业股份有限公司、山东海利尔化工有限公司、浙江中山化工集团股份有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、江苏澄扬作物科技有限公司、河北威远生物化工有限公司、北京大农时代农药技术研究所、黑龙江原垦生物科技有限公司、江西天宇化工有限公司、农业农村部农药检定所。

本标准主要起草人：刘莹、王琴、熊国银、徐庆丰、周全全、葛家成、杨华春、宋恒鑫、黄秀、杨锦蓉、徐欣媛、余世锋、胡俊杰、王义、阳泽宇、杜清如。



CCPIA

丙硫菌唑原药

1 范围

本标准规定了丙硫菌唑原药的要求、试验方法、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。本标准适用于由丙硫菌唑及其生产中产生的杂质组成的丙硫菌唑原药。

注：丙硫菌唑及其相关杂质脱硫丙硫菌唑和甲苯的其他名称、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 1600—2001 农药水分测定方法

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 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 19138 农药丙酮不溶物测定方法

3 要求

3.1 外观

白色至灰白色粉末，无可见的外来杂质。

3.2 技术指标

丙硫菌唑原药还应符合表 1 要求。

表1 丙硫菌唑原药控制项目指标

项 目	指 标
丙硫菌唑质量分数/%	\geq 95.0
脱硫丙硫菌唑质量分数 ^a /%	\leq 0.05
甲苯质量分数 ^a /%	\leq 0.5
水分/%	\leq 0.5
pH 范围	4.5~8.0
丙酮不溶物 ^a /%	\leq 0.5
^a 正常生产时, 脱硫丙硫菌唑质量分数、甲苯质量分数、丙酮不溶物每 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 5.3.1 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。

4.3 鉴别试验

红外光谱法——试样与标样在 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ~ $650\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异，丙硫菌唑标样的红外光谱图见图 1。

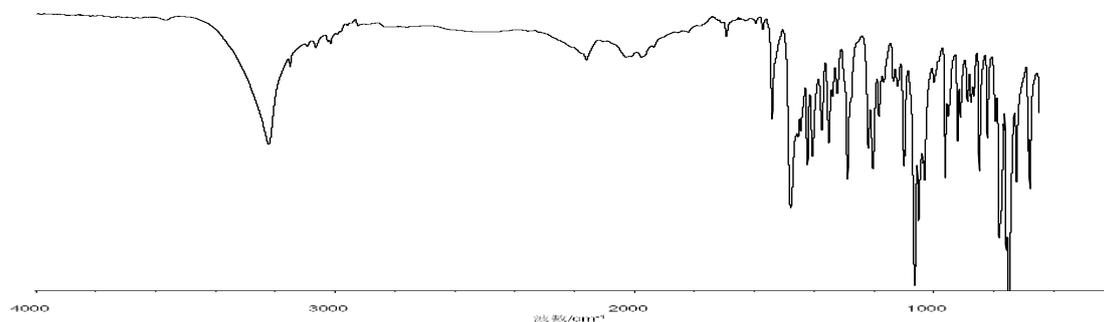


图1 丙硫菌唑标样红外光谱图

高效液相色谱法——本鉴别试验可与丙硫菌唑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丙硫菌唑色谱峰的保留时间，其相对差值应在1.5%以内。

4.4 丙硫菌唑质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+水（0.1%磷酸）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 254 nm 下对试样中的丙硫菌唑进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

乙腈：色谱纯。

磷酸。

水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

丙硫菌唑标样：已知质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

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：250 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 [乙腈：水（0.1%磷酸）]= 75：25，经滤膜过滤，并进行脱气。

流量：1.0 mL/min。

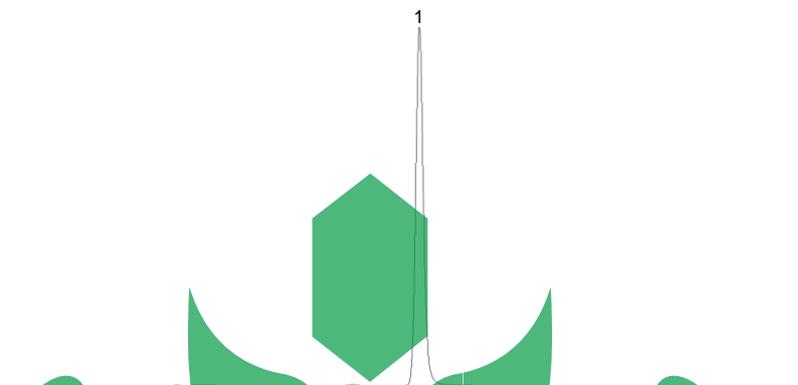
柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。

检测波长：254 nm。

进样体积：5 μL 。

保留时间：丙硫菌唑约 5.1 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。典型的丙硫菌唑原药高效液相色谱图见图 2。



说明:

1——丙硫菌唑。

图2 丙硫菌唑原药的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.05 g (精确至 0.000 1 g) 丙硫菌唑标样于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.05 g (精确至 0.000 1 g) 丙硫菌唑的试样于 100 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

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, 直至相邻两针丙硫菌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。

4.4.5.4 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丙硫菌唑峰面积分别进行平均, 试样中丙硫菌唑质量分数按式 (1) 计算:

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

式中:

ω_1 ——试样中丙硫菌唑的质量分数, 以%表示;

A_2 ——试样溶液中丙硫菌唑峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量, 单位为克 (g);

ω ——标样中丙硫菌唑的质量分数, 以%表示;

A_1 ——标样溶液中丙硫菌唑峰面积的平均值;

m_2 ——试样的质量，单位为克（g）。

4.4.6 允许差

丙硫菌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。

4.5 脱硫丙硫菌唑质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+水为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 210 nm 下对试样中的脱硫丙硫菌唑进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。

4.5.2 试剂和溶液

乙腈：色谱纯。

水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

脱硫丙硫菌唑标样：已知质量分数， $\omega \geq 89.0\%$ 。

4.5.3 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：250 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。

4.5.4 高效液相色谱操作条件

流动相： ψ [乙腈 : 水] = 55 : 45，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：210 nm。

进样体积：5 μL 。

保留时间：脱硫丙硫菌唑约 9.8 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。典型的丙硫菌唑原药中脱硫丙硫菌唑的高效液相色谱图见图 3。

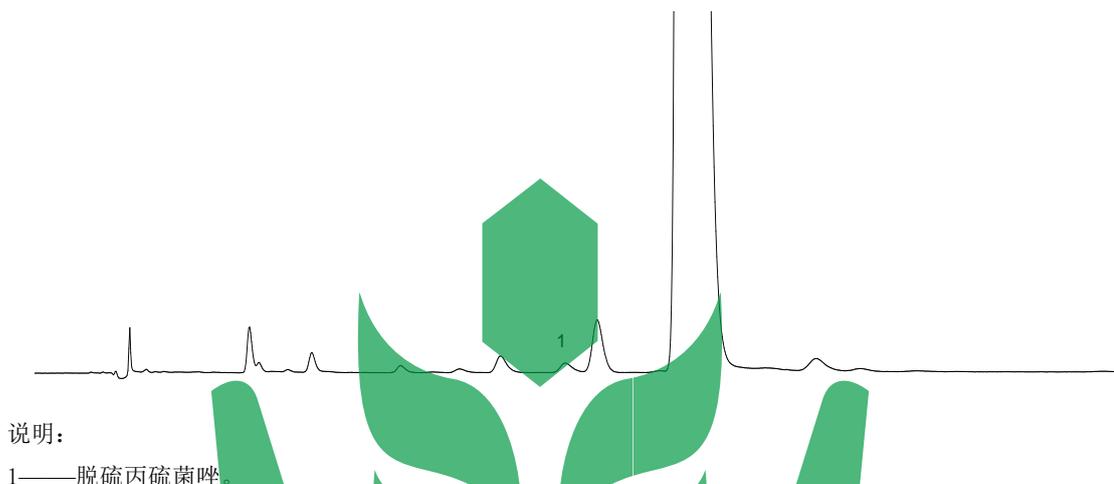


图3 丙硫菌唑原药中脱硫丙硫菌唑的高效液相色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.02 g（精确至 0.000 01 g）脱硫丙硫菌唑标样于 50 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 2 mL 于 100 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的制备

称取 0.25 g（精确至 0.000 1 g）试样于 25 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，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，直至相邻两针脱硫丙硫菌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。

4.5.5.4 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脱硫丙硫菌唑峰面积分别进行平均，试样中脱硫丙硫菌唑质量分数按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2 \times 100} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_2 ——试样中脱硫丙硫菌唑的质量分数，以%表示；

A_2 ——试样溶液中脱硫丙硫菌唑峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量，单位为克（g）；

ω ——标样中脱硫丙硫菌唑的质量分数，以%表示；

A_1 ——标样溶液中脱硫丙硫菌唑峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量，单位为克（g）。

4.5.6 允许差

脱硫丙硫菌唑质量分数两次平行测定结果的相对偏差应不大于 30%，取其算术平均值作为测定结果。

4.6 甲苯质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用丙酮溶解，以乙苯为内标物，使用 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器，对试样中甲苯进行气相色谱分离，内标法定量。

4.6.2 试剂和溶液

丙酮：色谱纯。

甲苯标样：已知质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

内标物：乙苯，应不含有干扰分析的杂质。

内标溶液：称取 0.050 g 的乙苯，置于 1000 mL 容量瓶中，用丙酮溶解并稀释至刻度，摇匀。

4.6.3 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：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 (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：10 μL 。

超声波清洗器。

4.6.4 气相色谱操作条件

温度：色谱柱 80 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 140 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 310 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 min；气化室 250 $^{\circ}\text{C}$ ；检测室 310 $^{\circ}\text{C}$ 。

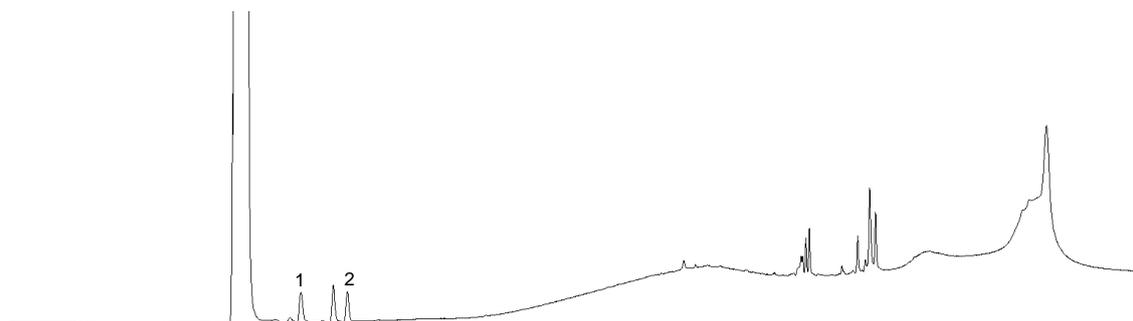
气体流量 (mL/min)：载气 (N_2) 0.5，氢气 35，空气 325，尾吹气 (N_2) 25。

分流比：10:1。

进样量：1.0 μL 。

保留时间：甲苯约 6.7 min；乙苯约 7.7 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。典型的丙硫菌唑原药中甲苯与内标物的气相色谱图见图 4。



说明:

1——甲苯;

2——乙苯。

图4 丙硫菌唑原药中甲苯与内标物的气相色谱图

4.6.5 测定步骤

4.6.5.1 标样溶液的制备

称取0.05 g (精确至0.000 1 g) 甲苯标样于100 mL容量瓶中, 用丙酮溶解并稀释至刻度, 摇匀, 作为A溶液。用移液管移取A溶液10 mL于另一100 mL容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 摇匀, 作为B溶液。最后, 用移液管分别移取B溶液2 mL和内标溶液2 mL至同一10 mL容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 摇匀。

4.6.5.2 试样溶液的制备

称取0.17 g (精确至0.000 1 g) 试样于10 mL容量瓶中, 用4.6.5.1中的同一移液管加入2 mL内标溶液, 用丙酮溶解并稀释至刻度, 摇匀。

4.6.5.3 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, 直至相邻两针甲苯与内标物峰面积比相对变化小于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。

4.6.5.4 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甲苯与内标物峰面积之比分别进行平均, 试样中甲苯质量分数按式(3)计算:

$$\omega_3 = \frac{r_2 \times m_1 \times \omega}{r_1 \times m_2 \times 500} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ω_3 ——试样中甲苯的质量分数, 以%表示;

r_2 ——两针试样溶液中甲苯与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 ——标样的质量, 单位为克(g);

ω ——标样中甲苯的质量分数, 以%表示;

r_1 ——两针标样溶液中甲苯与内标物峰面积之比的平均值;

m_2 ——试样的质量，单位为克（g）；
500——标样稀释倍数。

4.6.6 允许差

甲苯质量分数两次平行测定结果的相对偏差应不大于 30%，取其算术平均值作为测定结果。

4.7 水分的测定

按 GB/T 1600—2001 中 2.1 进行。

4.8 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.9 丙酮不溶物的测定

按 GB/T 19138 进行。

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，丙硫菌唑原药的质量保证期，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

丙硫菌唑原药的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 的规定。

丙硫菌唑原药应用内衬塑料袋的编织袋或纸板桶包装，每袋（桶）净含量 25 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

丙硫菌唑原药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)

丙硫菌唑及其相关杂质脱硫丙硫菌唑和甲苯的其他名称、结构式和基本物化参数

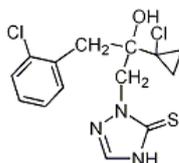
A.1 本产品有效成分丙硫菌唑的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: Prothioconazole

CAS 登录号: 178928-70-6

CIPAC 数字代码: 745

化学名称: 2-[2-(1-氯环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氢-3*H*-1,2,4-三唑-3-硫酮
结构式:



实验式: $C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$

相对分子质量: 344.3

生物活性: 杀菌

熔点: 139.1 °C ~ 144.5 °C

蒸气压 (20 °C): $<4 \times 10^{-4}$ mPa

溶解度 (g/L, 20 °C ~ 25 °C): 水 0.005 (pH 4)、0.3 (pH 8)、2.0 (pH 9), 正庚烷 < 0.1, 二甲苯 8, 正辛醇 58, 异丙醇 87, 乙腈 69, 二甲基亚砜 126, 二氯甲烷 88, 乙酸乙酯、聚乙二醇和丙酮 > 250

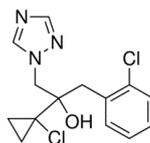
稳定性: 室温下稳定; 在 pH 4~9 的水溶液中稳定; 在水中迅速光解为脱硫丙硫菌唑

A.2 本产品中相关杂质脱硫丙硫菌唑的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称: Prothioconazole-desthio

CAS 登录号: 120983-64-4

化学名称: 2-(1-氯环丙基)-1-(2-氯苯基)-3-(1*H*-1,2,4-三唑) 异丙醇
结构式:



实验式: $C_{14}H_{15}Cl_2N_3O$

相对分子质量: 312.2

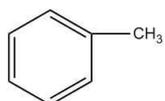
A.3 本产品中相关杂质甲苯的其他名称、结构式和基本物化参数

英文名称: Toluene

CAS登录号: 108-88-3

化学名称: 甲苯

结构式:



实验式: C₇H₈

相对分子质量: 92.1

沸点: 110.6 °C

熔点: -94.9 °C

蒸气压 (30 °C): 4.89 kPa

溶解度: 不溶于水, 可混溶于苯、醇、醚等大多数有机溶剂
