

ICS 65.100.20
CCS G 25

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4383—2023

氨基吡啶酸原药

Picloram technical material

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由农业农村部种植业管理司提出。

本文件由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本文件起草单位：利尔化学股份有限公司、浙江埃森化学有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、山东维尤纳特生物科技有限公司、沈阳沈化院测试技术有限公司。

本文件主要起草人：牛永芳、刘丽红、李兰杰、王友信、袁欣、程柯、曹仲杰、秦丛生。



氨基吡啶酸原药

1 范围

本文件规定了氨基吡啶酸原药的技术要求、试验方法、检验规则、验收和质量保证期,以及标志、标签、包装、储运。

本文件适用于氨基吡啶酸原药产品的质量控制。

注:氨基吡啶酸和相关杂质六氯苯的其他名称、结构式和基本物化参数见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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—2021 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 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 外观

白色至浅黄色固体粉末,无可见外来杂质。

4.2 技术指标

氨基吡啶酸原药应符合表 1 的要求。

表 1 氨基吡啶酸原药技术指标

项 目	指 标
氨基吡啶酸质量分数, %	≥95.0
六氯苯质量分数, %	≤0.005
水分, %	≤1.5
氢氧化钠不溶物, %	≤0.3
pH	2.0~4.0

5 试验方法

警示:使用本文件的人员应有实验室工作的实践经验。本文件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。

5.1 一般规定

本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和蒸馏水。

5.2 取样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.1 进行。用随机数表法确定取样的包装件数。最终取样量应不少于 100 g。

5.3 鉴别试验

5.3.1 红外光谱法

氨基吡啶酸原药与氨基吡啶酸标样在 $4\ 000/\text{cm} \sim 400/\text{cm}$ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。氨基吡啶酸标样红外光谱图见图 1。

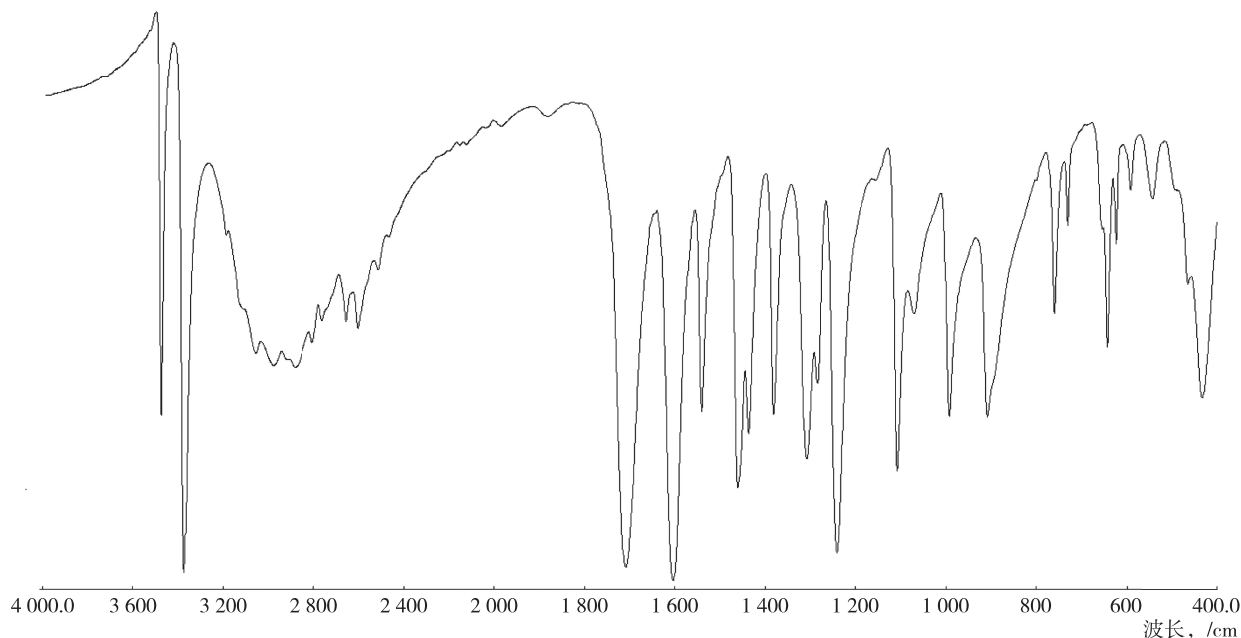


图 1 氨基吡啶酸标样的红外光谱图

5.3.2 液相色谱法

本鉴别试验可与氨基吡啶酸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氨基吡啶酸的色谱峰的保留时间,其相对差应在 1.5% 以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 氨基吡啶酸质量分数的测定

5.5.1 方法提要

试样用乙腈和水溶解,以乙腈+水+冰乙酸为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在波长 240 nm 下对试样中的氨基吡啶酸进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。

5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 乙腈:色谱级。

5.5.2.2 冰乙酸。

5.5.2.3 水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.4 溶样溶液:量取 200 mL 乙腈与 300 mL 水混合,摇匀。

5.5.2.5 氨基吡啶酸标样:已知氨基吡啶酸质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.5.3 仪器

5.5.3.1 高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

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

5.5.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.5.3.4 超声波清洗器。

5.5.4 高效液相色谱操作条件

5.5.4.1 流动相： $\phi_{(\text{乙腈}:\text{水}:\text{冰乙酸})} = 15:83:2$ 。

5.5.4.2 流速：1.0 mL/min。

5.5.4.3 柱温：室温（温度变化应不大于 2 °C）。

5.5.4.4 检测波长：240 nm。

5.5.4.5 进样体积：5 μL 。

5.5.4.6 保留时间：氨氯吡啶酸保留约 6.2 min。

5.5.4.7 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。典型的氨氯吡啶酸原药高效液相色谱图见图 2。

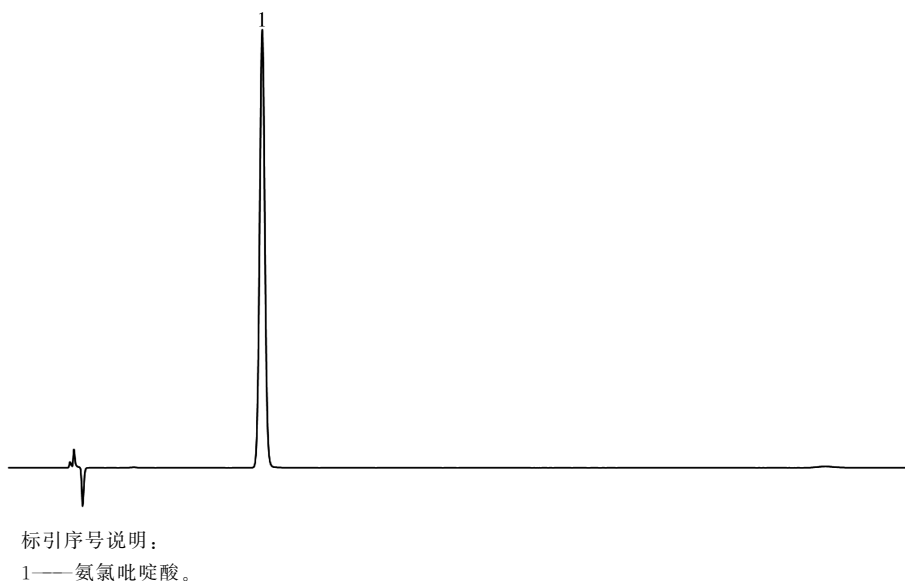


图 2 氨氯吡啶酸原药的高效液相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.05 g（精确至 0.000 1 g）氨氯吡啶酸标样，置于 100 mL 容量瓶中，加入 90 mL 溶样溶液超声振荡 5 min 使之溶解，冷却至室温，用溶样溶液稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取 0.05 g（精确至 0.000 1 g）试样，置于 100 mL 容量瓶中，加入 90 mL 溶样溶液超声振荡 5 min 使之溶解，冷却至室温，用溶样溶液稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.3 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，直至相邻两针氨氯吡啶酸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。

5.5.6 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氨氯吡啶酸峰面积分别进行平均，试样中氨氯吡啶酸的质量分数按公式(1)计算。

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega_{b1}}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_1 —— 氨氯吡啶酸质量分数的数值，单位为百分号（%）；

A_2 —— 试样溶液中，氨氯吡啶酸峰面积的平均值；

m_1 —— 标样质量的数值，单位为克（g）；

ω_{b1} ——标样中氨基吡啶酸质量分数的数值,单位为百分号(%)；

A_1 ——标样溶液中,氨基吡啶酸峰面积的平均值；

m_2 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.5.7 允许差

氨基吡啶酸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。

5.6 六氯苯质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样用乙腈和四氢呋喃溶解,以甲醇+四氢呋喃+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 216 nm 下对试样中的六氯苯进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。方法中六氯苯质量浓度的最低定量限为 0.047 mg/L,样品中六氯苯质量分数的最低定量限为 2.4 mg/kg。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 甲醇:色谱级。

5.6.2.2 四氢呋喃:色谱级。

5.6.2.3 水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.6.2.4 六氯苯标样:已知六氯苯质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

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

5.6.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μ m。

5.6.3.4 超声波清洗器。

5.6.4 高效液相色谱操作条件

5.6.4.1 流动相: ψ (甲醇:水:四氢呋喃)=91:6:3。

5.6.4.2 流速:1.0 mL/min。

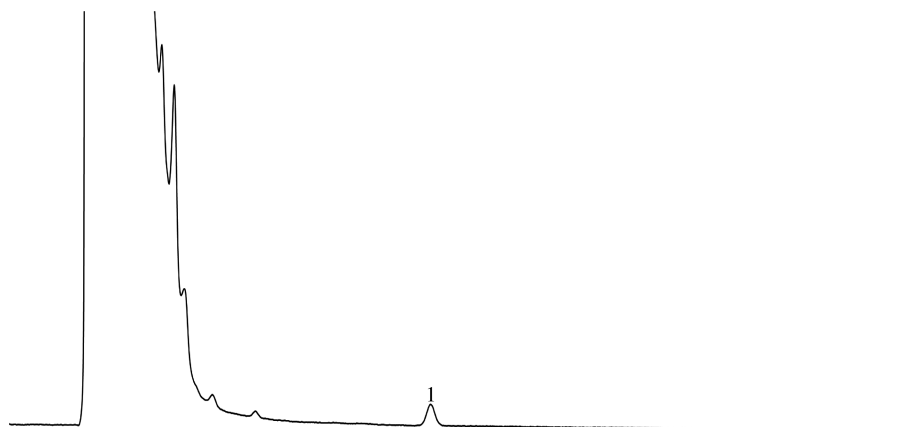
5.6.4.3 柱温:室温(温度变化应不大于 2 $^{\circ}$ C)。

5.6.4.4 检测波长:216 nm。

5.6.4.5 进样体积:10 μ L。

5.6.4.6 保留时间:六氯苯保留约 7.0 min。

5.6.4.7 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。典型的氨基吡啶酸原药的高效液相色谱图(测定六氯苯)见图 3。



标引序号说明:

1—六氯苯。

图 3 氨基吡啶酸原药的高效液相色谱图(测定六氯苯)

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g)六氯苯标样于 100 mL 容量瓶中,加入 80 mL 乙腈超声振荡 5 min 使之溶解,冷却至室温,用乙腈稀释至刻度,摇匀,得标样母液 A。用移液管移取 1.0 mL 标样母液 A 于 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀,得标样母液 B。用移液管移取 1.0 mL 标样母液 B 于 10 mL 容量瓶中,加入 4 mL 四氢呋喃后用乙腈稀释至刻度,摇匀。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)试样于 10 mL 容量瓶中,加入 4 mL 四氢呋喃,然后加入 4 mL 乙腈,超声振荡 5 min 使之溶解,冷却至室温,用乙腈稀释至刻度,摇匀,过滤。

5.6.5.3 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,直至相邻两针六氯苯峰面积相对变化小于 10%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。

5.6.6 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六氯苯峰面积分别进行平均,试样中六氯苯的质量分数按公式(2)计算。

$$\omega_2 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega_{b2}}{A_3 \times m_4 \times n} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω_2 —— 六氯苯质量分数的数值,单位为百分号(%);

A_4 —— 试样溶液中,六氯苯峰面积的平均值;

m_3 —— 标样质量的数值,单位为克(g);

ω_{b2} —— 标样中六氯苯质量分数的数值,单位为百分号(%);

A_3 —— 标样溶液中,六氯苯峰面积的平均值;

m_4 —— 试样质量的数值,单位为克(g);

n —— 稀释因子, $n=5\ 000$ 。

5.6.7 允许差

六氯苯质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于 15%,取其算术平均值作为测定结果。

5.7 水分的测定

按 GB/T 1600—2021 中 4.2 的规定执行。

5.8 氢氧化钠不溶物的测定

5.8.1 试剂和仪器

5.8.1.1 氢氧化钠。

5.8.1.2 氢氧化钠溶液: $\rho_{(\text{NaOH})} = 30\ \text{g/L}$ 。

5.8.1.3 标准具塞磨口锥形烧瓶:250 mL。

5.8.1.4 玻璃砂芯坩埚漏斗 G₃型。

5.8.1.5 锥形抽滤瓶:500 mL。

5.8.1.6 烘箱。

5.8.1.7 加热套。

5.8.1.8 玻璃干燥器。

5.8.2 实验步骤

将玻璃砂芯坩埚漏斗烘干(110 °C 约 2 h)至恒重(精确至 0.000 1 g),放入干燥器中冷却待用。称取 10 g(精确至 0.000 1 g)样品,置于锥形烧瓶中,加入 150 mL 氢氧化钠溶液振摇,尽量使样品溶解。装上回流冷凝器。在加热套中加热至沸腾,自沸腾后开始回流 5 min 后停止加热。装配玻璃砂芯坩埚抽滤装

置,在减压条件下尽快使热溶液快速通过坩埚。用 90 mL 水分 3 次洗涤,抽干后取下玻璃砂芯坩埚,将其放入 110 °C 烘箱中干燥 2 h(使达到恒重)。然后取出放入干燥器中,冷却后称重(精确至 0.000 1 g)。

5.8.3 计算

氢氧化钠不溶物按公式(3)计算。

$$\omega_3 = \frac{m_6 - m_5}{m_7} \times 100 \dots\dots\dots$$

式中:

ω_3 ——氢氧化钠不溶物质量分数的数值,单位为百分号(%);

m_6 ——不溶物与玻璃坩埚漏斗质量的数值,单位为克(g);

m_5 ——玻璃坩埚漏斗质量的数值,单位为克(g);

m_7 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.8.4 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。

5.9 pH 的测定

按 GB/T 1601 的规定执行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

每批产品均应做出厂检验,经检验合格签发合格证后,方可出厂。出厂检验项目为第 4 章技术要求中外观、氨基吡啶酸质量分数、水分、pH。

6.2 型式检验

型式检验项目为第 4 章中的全部项目,在正常连续生产情况下,每 3 个月至少进行一次。有下述情况之一,应进行型式检验:

- a) 原料有较大改变,可能影响产品质量时;
- b) 生产地址、生产设备或生产工艺有较大改变,可能影响产品质量时;
- c) 停产后又恢复生产时;
- d) 国家法定质量监管机构提出型式检验要求时。

6.3 判定规则

按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 判定检验结果是否符合本文件要求。

按第 5 章的检验方法对产品进行出厂检验和型式检验,任一项目不符合第 4 章的技术要求判为该批次产品不合格。

7 验收和质量保证期

7.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

7.2 质量保证期

在 8.2 的储运条件下,从生产日期算起,氨基吡啶酸原药的质量保证期为两年。质量保证期内,各项指标均应符合本文件要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签、包装

氨基吡啶酸原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

氨基吡啶酸原药可采用内衬塑料袋的编织袋包装,也可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。

8.2 储运

氨基吡啉酸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。

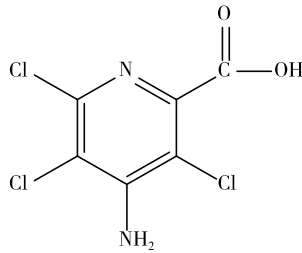
附 录 A

(资料性)

氨基吡啶酸和六氯苯的其他名称、结构式和基本物化参数

A.1 氨基吡啶酸的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

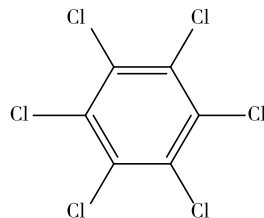
- ISO 通用名称:Picloram;
- CAS 登录号:1918-02-1;
- CIPAC 数字代码:174;
- 化学名称:4-氨基-3,5,6-三氯吡啶-2-羧酸;
- 结构式:



- 分子式: $C_6H_3Cl_3N_2O_2$;
- 相对分子质量:241.5;
- 生物活性:除草;
- 熔点: $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ (熔化前分解);
- 蒸气压($25\text{ }^{\circ}\text{C}$):0.084 mPa;
- 溶解度($25\text{ }^{\circ}\text{C}$):在水中 430 mg/L,在丙酮中 19.8 g/L,在乙醇中 10.5 g/L,在异丙醇中 5.5 g/L,在乙腈中 1.6 g/L,在乙醚中 1.2 g/L,在二氯甲烷中 0.6 g/L,在二硫化碳中 0.05 g/L;
- 稳定性:在酸性和碱性条件下稳定,在热的浓碱溶液中分解。可形成水溶性碱金属盐和胺盐。水溶液中,在紫外光照射下分解, DT_{50} 2.6 d($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

A.2 六氯苯的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

- ISO 通用名称:Hexachlorobenzene;
- CAS 登录号:118-74-1;
- 化学名称:六氯苯;
- 结构式:



- 实验式: C_6Cl_6 ;
- 相对分子质量:284.8。