

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4392—2023

代森联水分散粒剂

Metriam water dispersible granules

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：沈阳沈化院测试技术有限公司、河北双吉化工有限公司、安徽海日农业发展有限公司。

本文件主要起草人：孙洪峰、郑晓成、陈瑞瑞、于亮、吴晓骏、汪星星。



代森联水分散粒剂

1 范围

本文件规定了代森联水分散粒剂的技术要求、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。

本文件适用于代森联水分散粒剂产品的质量控制。

注：代森联和乙撑硫脲的其他名称、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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- 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 5451 农药可湿性粉剂润湿性测定方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 14825—2006 农药悬浮率测定方法
- GB/T 16150—1995 农药粉剂、可湿性粉剂细度测定方法
- GB/T 19136—2021 农药热储稳定性测定方法
- GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法
- GB/T 30360 颗粒状农药粉尘测定方法
- GB/T 32775 农药分散性测定方法
- GB/T 33031 农药水分散粒剂耐磨性测定方法

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

干燥的、能自由流动的固体颗粒。

4.2 技术指标

代森联水分散粒剂应符合表 1 要求。

表 1 代森联水分散粒剂技术指标

项 目	指 标	
	70%规格	60%规格
代森联质量分数,%	70.0 +3.5 -2.5	60.0 +3.5 -2.5

表 1 (续)

项 目	指 标	
	70%规格	60%规格
锌质量分数,%	14.0 ^{+2.5} _{-1.6}	12.0 ^{+2.1} _{-1.4}
砷质量分数,($\mu\text{g/g}$)	≤ 20	
乙撑硫脲(ETU)质量分数,%	≤ 0.5	
水分,%	≤ 3.0	
pH	5.0~8.0	
湿筛试验(通过 75 μm 试验筛),%	≥ 98	
分散性,%	≥ 80	
悬浮率,%	≥ 75	
润湿时间,s	≤ 90	
持久起泡性(1 min 后泡沫量),mL	≤ 60	
耐磨性,%	≥ 85	
粉尘,mg	≤ 30	
热储稳定性	热储后,代森联质量分数应不低于热储前测得质量分数的 95%,ETU 质量分数、pH、湿筛试验、分散性、悬浮率、粉尘和耐磨性仍应符合本文件 d 要求	

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 5.3.3 的规定执行。用随机数表法确定取样的包装件;最终取样量应不少于 600 g。

5.3 鉴别试验

5.3.1 反相高效液相色谱法

本鉴别试验可与代森联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代森联标样溶液中代森联衍生物的色谱峰的保留时间,其相对差应在 1.5% 以内。

5.3.2 双硫脲比色法

5.3.2.1 试剂与仪器

5.3.2.1.1 三氯甲烷。

5.3.2.1.2 冰乙酸。

5.3.2.1.3 双硫脲三氯甲烷溶液: $\omega_{\text{双硫脲}} = 1 \text{ g/kg}$ 。

5.3.2.1.4 双硫脲冰乙酸溶液:取双硫脲三氯甲烷溶液 2 mL,加入冰乙酸 0.25 mL,用三氯甲烷稀释至 10 mL,摇匀。

5.3.2.1.5 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/L}$ 。

5.3.2.1.6 中速定性滤纸。

5.3.2.1.7 毛细管。

5.3.2.2 操作步骤

试验一:称取试样约 0.5 g,加入 2 mL~3 mL 蒸馏水,搅拌,使试样分散均匀。用毛细管将制备好的试样点滴到滤纸上,滴成粉点,放置使其自然晾干。

用毛细管吸取双硫脲冰乙酸溶液,滴至粉点上,粉点中心及外环皆应呈粉红色。

试验二:称取试样约 0.5 g,加入 2 mL~3 mL 三氯甲烷,搅拌,使试样分散均匀。用毛细管将制备好的试样点滴到滤纸上,滴成粉点,放置使其自然晾干。

用毛细管吸取双硫脲三氯甲烷溶液,滴至粉点上,粉点中心及外环皆应呈亮紫色。

试验三:称取试样约 0.5 g,加入 2 mL~3 mL 三氯甲烷,搅拌,使试样分散均匀。用毛细管将制备好的试样点滴到滤纸上,滴成粉点,放置使其自然晾干。

用毛细管吸取氢氧化钠溶液,滴至粉点上,粉点中心应呈白色,外环应无色。

代森联定性应同时满足以上 3 个试验。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

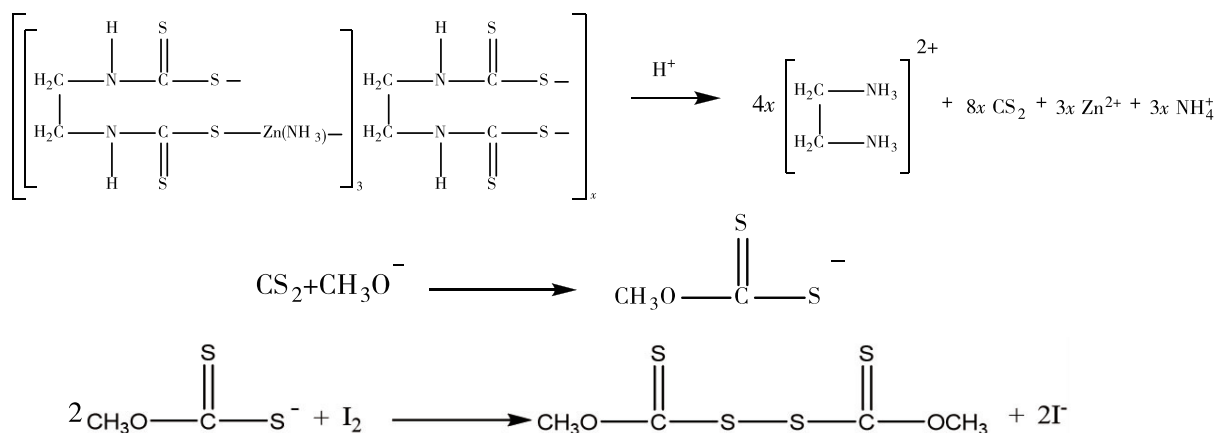
5.5 代森联质量分数的测定

5.5.1 化学法(仲裁法)

5.5.1.1 方法提要

试样于煮沸的氢碘酸-冰乙酸溶液中分解,生成乙二胺盐、二硫化碳及干扰分析的硫化氢气体。先用乙酸铅溶液吸收硫化氢,再用氢氧化钾-甲醇溶液吸收二硫化碳,并生成甲基磺原酸钾,吸收二硫化碳的氢氧化钾-甲醇溶液用乙酸中和后立即以碘标准滴定溶液滴定。

反应式如下:



5.5.1.2 试剂和溶液

5.5.1.2.1 甲醇。

5.5.1.2.2 冰乙酸溶液:体积分数 $\Phi_{(\text{冰乙酸})} = 36\%$ 。

5.5.1.2.3 氢碘酸溶液:体积分数 $\Phi_{(\text{氢碘酸})} = 45\%$ 。

5.5.1.2.4 氢氧化钾-甲醇溶液: $\rho_{(\text{氢氧化钾})} = 110 \text{ g/L}$ 。

5.5.1.2.5 氢碘酸-冰乙酸溶液: $\psi_{(\text{氢碘酸}:\text{冰乙酸})} = 13:87$ (使用前配制)。

5.5.1.2.6 乙酸铅溶液: $\rho_{(\text{乙酸铅})} = 100 \text{ g/L}$ 。

5.5.1.2.7 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物:试验物质按如下方法检查纯度:溶解约 0.5 g 该物于 100 mL 水中,用碘标准滴定溶液滴定,以淀粉为指示剂,1 mL 碘溶液 [$c(1/2\text{I}_2) = 0.1000 \text{ mol/L}$] 相当于 0.02253 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠。

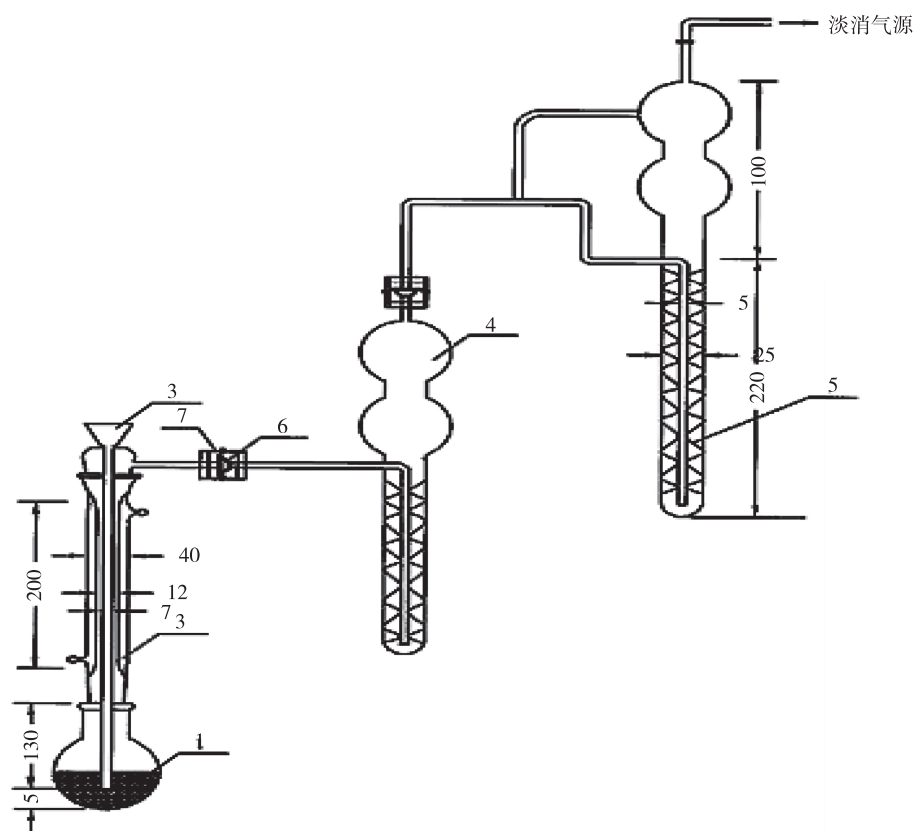
5.5.1.2.8 碘标准滴定溶液: $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制和标定。

5.5.1.2.9 酚酞乙醇溶液: $\rho_{(\text{酚酞})} = 10 \text{ g/L}$,按 GB/T 603 配制。

5.5.1.2.10 淀粉溶液: $\rho_{(\text{淀粉})} = 10 \text{ g/L}$,按 GB/T 603 配制。

5.5.1.3 代森联测定装置及装置回收率的测定

5.5.1.3.1 代森联测定装置



- 标引序号说明：
- 1——150mL 烧瓶；
 - 2——直形冷凝管；
 - 3——长颈漏斗(加酸管)；
 - 4——第一吸收管；
 - 5——第二吸收管；
 - 6——球磨；
 - 7——夹子。

图 1 代森联测定装置

5.5.1.3.2 装置回收率的测定

操作步骤同 5.5.1.4,用二乙基二硫代氨基甲酸钠替代森联样品,用来检查仪器及试剂。装置回收率应在 99%~101%。

5.5.1.4 测定步骤

称取约含代森联样品 0.2 g(精确至 0.000 1 g)的试样置于圆底烧瓶中,第一吸收管加 50 mL 乙酸铅溶液,第二吸收管加 50 mL 氢氧化钾-甲醇溶液。连接代森联测定装置,并检查装置的密封性。打开冷却水,开启抽气源,控制抽气速度(抽气速度控制在加酸管无返液现象,每秒 2 个~6 个气泡),使气泡均匀稳定地通过吸收管。

通过长颈漏斗向圆底烧瓶加 50 mL 氢碘酸-冰乙酸溶液,摇匀。同时立即加热烧瓶,小心控制防止反应液冲出,保持微沸 50 min。停止加热,拆开装置,取下第二吸收管,将内容物用 200 mL 水分 3 次洗入 500 mL 锥形瓶中。以酚酞指示液检查吸收管,洗至管内无内残物,用 36% 冰乙酸中和至酚酞退色,再过量 3 滴~4 滴,立即用碘标准滴定溶液滴定。同时不断摇动,近终点时加 3 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液呈浅灰紫色。同时作空白测定。

5.5.1.5 计算

试样中代森联的质量分数按公式(1)计算。

$$\omega_1 = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times M_1}{m \times 1000 \times 8} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω_1 ——代森联质量分数的数值,单位为百分号(%);
 c ——碘标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 V_1 ——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_0 ——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 M_1 ——代森联摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1=1\ 088.7$);
 m ——试样质量的数值,单位为克(g);
 1000 ——单位换算系数;
 8 ——换算系数。

5.5.1.6 允许差

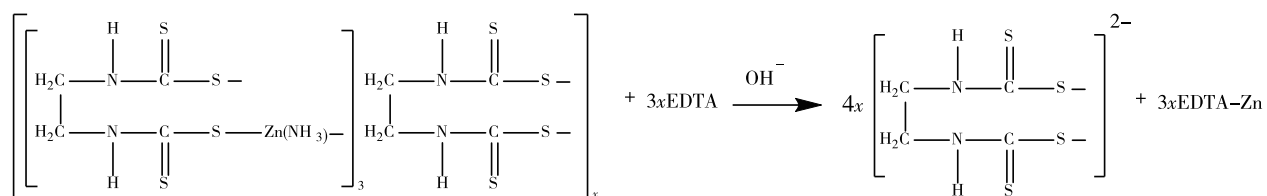
代森联质量分数 2 次平行测定结果之差应不大于 1.0%,取其算术平均值作为测定结果。

5.5.2 高效液相色谱法

5.5.2.1 方法提要

代森联中的锌离子与螯合剂乙二胺四乙酸二钠(EDTA)在碱性条件下形成络合物和水溶性的乙撑双硫代氨基甲酸负离子(简称代森联衍生物)。以甲醇和缓冲液为流动相,使用 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在波长 282 nm 下对试样中代森联衍生物进行液相色谱分离,外标法定量。

代森联衍生化过程反应方程式如下:



5.5.2.2 试剂和溶液

5.5.2.2.1 甲醇:色谱纯。

5.5.2.2.2 四丁基硫酸氢铵。

5.5.2.2.3 乙二胺四乙酸二钠。

5.5.2.2.4 磷酸氢二钠。

5.5.2.2.5 亚硫酸钠。

5.5.2.2.6 氢氧化钠。

5.5.2.2.7 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=50\text{ g/L}$ 。

5.5.2.2.8 代森联标样:已知代森联质量分数, $\omega \geq 90.0\%$ 。

5.5.2.2.9 缓冲溶液 A:分别称取 3.40 g 四丁基硫酸氢铵、3.72 g 乙二胺四乙酸二钠、1.42 g 磷酸氢二钠溶于 1 000 mL 水中,用氢氧化钠溶液调 $\text{pH}=10$,超声混匀后用滤膜过滤后,备用。

5.5.2.2.10 缓冲溶液 B:分别称取 7.44 g 乙二胺四乙酸二钠、1.42 g 磷酸氢二钠溶于 1 000 mL 水中,用氢氧化钠溶液调 $\text{pH}=12.5$,再加入 3 g 亚硫酸钠,溶解并混合均匀后放置冰箱中(至少 50 min),备用。

5.5.2.3 仪器

5.5.2.3.1 高效色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

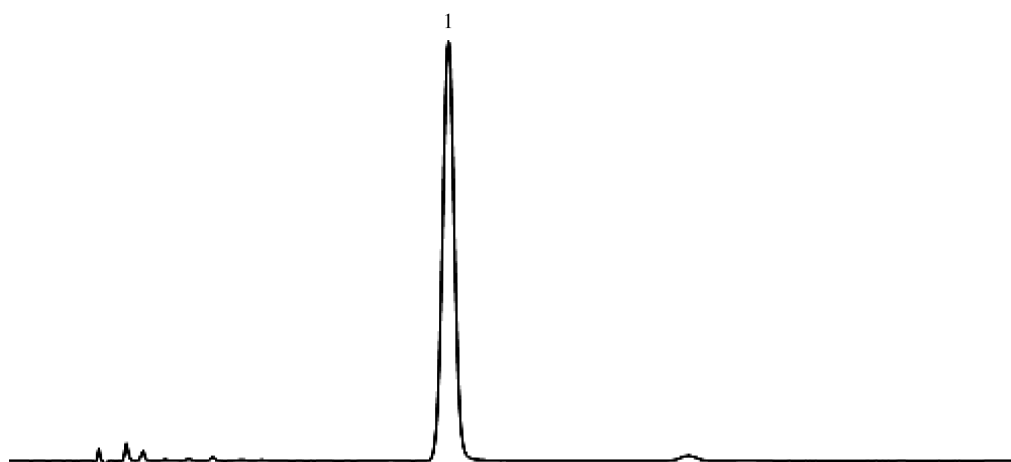
5.5.2.3.2 色谱柱:150 mm \times 4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具同等效果的色谱柱)。

5.5.2.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.5.2.3.4 超声波清洗器。

5.5.2.4 液相色谱操作条件

- 5.5.2.4.1 流动相： $\phi_{(\text{甲醇}:\text{缓冲溶液A})} = 30 : 70$ 。
- 5.5.2.4.2 流速：1.0 mL/min。
- 5.5.2.4.3 柱温：室温(温度变化应不大于 2 ℃)。
- 5.5.2.4.4 进样体积：5 μL 。
- 5.5.2.4.5 检测波长：282 nm。
- 5.5.2.4.6 保留时间：代森联衍生物约 7.0 min。
- 5.5.2.4.7 上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。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。典型的衍生化后的代森联水分散粒剂的高效液相色谱图见图 2。



标引序号说明：
1——代森联衍生物。

图 2 衍生化后的代森联水分散粒剂的高效液相色谱图

5.5.2.5 测定步骤

5.5.2.5.1 标样溶液的制备

称取含 0.04 g(精确至 0.000 1 g) 代森联的标样，置于 100 mL 容量瓶中，振摇下加入 80 mL 缓冲溶液 B，在超声波中超声 10 min(超声波水浴中加冰块，使超声温度不高于 20 ℃)，用缓冲溶液 B 稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 5 mL 上述溶液于 50 mL 容量瓶中，用缓冲溶液 B 稀释至刻度，摇匀，用滤膜过滤备用。

5.5.2.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.04g(精确至 0.000 1 g) 代森联的试样，置于 100 mL 容量瓶中，振摇下加入 80 mL 缓冲溶液 B，在超声波中超声 10 min(超声波水浴中加冰块，使超声温度不高于 20 ℃)，用缓冲溶液 B 稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 5 mL 上述溶液于 50 mL 容量瓶中，用缓冲溶液 B 稀释至刻度，摇匀，用滤膜过滤备用。

5.5.2.5.3 测定

在上述色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针代森联衍生物的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分析测定。

5.5.2.6 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代森联衍生物的峰面积分别进行平均，试样中代森联的质量分数按公式(2)计算。

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega_{b1}}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_1 ——代森联质量分数的数值，单位为百分号(%)；

A_2 ——试样溶液中代森联衍生物峰面积的平均值；

m_1 ——标样质量的数值,单位为克(g)；

ω_{b1} ——标样中代森联质量分数的数值,单位为百分号(%)；

A_1 ——标样溶液中代森联衍生物峰面积的平均值；

m_2 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.5.2.7 允许差

代森联质量分数 2 次平行测定结果之差应不大于 1.0%，取其算术平均值作为测定结果。

5.6 锌质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样经乙二胺四乙酸二钠溶液溶解,导入原子吸收光谱仪中,火焰原子化后,测定锌特征吸收光谱下的吸光度,用锌标准溶液测定的工作曲线定量。锌质量分数测定也可用化学法,具体分析方法见附录 B 中的 B.1。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 乙二胺四乙酸二钠。

5.6.2.2 乙二胺四乙酸二钠溶液:称取 7.44 g 乙二胺四乙酸二钠溶于 1 000 mL 水中。

5.6.2.3 锌标准溶液: $\rho_{Zn}=1\ 000\ \mu\text{g/mL}$ 。冷藏保存。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 原子吸收光谱仪。

5.6.3.2 锌空心阴极灯。

5.6.4 测定步骤

5.6.4.1 试样溶液的制备

称取含 0.045 g(精确至 0.000 1 g)代森联的试样于 100 mL 容量瓶中,加入 80 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液超声波振荡 5 min,用乙二胺四乙酸二钠溶液定容至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 0.5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用乙二胺四乙酸二钠溶液稀释至刻度,摇匀。

同时按相同方法制备一不加代森联试样的空白溶液,测定时作为空白参比溶液。

5.6.4.2 标准曲线的测定

5.6.4.2.1 标准储备溶液的制备

锌标准储备溶液: $\rho_{Zn}=10\ \mu\text{g/mL}$ 。吸收 0.5 mL 锌标准溶液于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.6.4.2.2 标准工作溶液的配制

分别移取 0 mL、0.5 mL、0.8 mL、1.5 mL、3.0 mL、5.0 mL 锌标准储备溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,相应的锌标准溶液的质量浓度分别为 0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.16 $\mu\text{g/mL}$ 、0.30 $\mu\text{g/mL}$ 、0.60 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

5.6.4.2.3 标准曲线的测定

待仪器稳定并调节零点后,以不加锌的标准溶液为参比溶液,于波长 213.9 nm 下测定锌各标准工作溶液的吸光度。以质量浓度为横坐标、相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

5.6.5 测定

在与标准曲线测定相同的条件下,测得试样溶液的吸光度,在标准曲线上查出相应的质量浓度。

5.6.6 计算

在标准曲线上查出锌的质量浓度,试样中锌的质量分数按公式(3)计算。

$$\omega_2 = \frac{V_2 \times \rho \times n}{m_3 \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- ω_2 ——试样中锌质量分数的数值,单位为百分号(%) ;
- V_2 ——试样定容体积的数值,单位为毫升(mL) ;
- ρ ——标准曲线上查得锌的质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$) ;
- n ——样品的稀释倍数, $n=100$;
- m_3 ——试样质量的数值,单位为克(g) 。

5.6.7 允许差

锌质量分数 2 次平行测定结果之相对差应不大于 5%,取其算术平均值作为测定结果。

5.7 砷质量分数的测定

5.7.1 方法提要

试样用酸消解后制备成水溶液,用原子荧光光谱仪测定该溶液中砷元素的含量,其定量限为 0.01 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。砷质量分数的测定也可采用化学法,具体操作见 B.2。

5.7.2 试剂和溶液

- 5.7.2.1 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3)=0.2\text{ mol/L}$ 。
- 5.7.2.2 高氯酸。
- 5.7.2.3 盐酸: $\omega(\text{HCl})=36.0\%\sim 38.0\%$ 。
- 5.7.2.4 混酸: $\psi(\text{HClO}_4\text{HNO}_3)=1:3$ 。
- 5.7.2.5 盐酸溶液: $\psi(\text{HClH}_2\text{O})=1:9$ 。
- 5.7.2.6 双氧水。
- 5.7.2.7 抗坏血酸。
- 5.7.2.8 硫脲。
- 5.7.2.9 抗坏血酸-硫脲混合溶液:称取 10 g 抗坏血酸和 10 g 硫脲用 100 mL 水溶解。
- 5.7.2.10 砷标准溶液: $\rho(\text{As})=1.0\text{ mg/mL}$,密封冷藏。
- 5.7.2.11 硼氢化钾。
- 5.7.2.12 氢氧化钠。
- 5.7.2.13 高纯氩气。

5.7.3 仪器

- 5.7.3.1 原子荧光光谱仪。
- 5.7.3.2 砷空心阴极灯。
- 5.7.3.2 电热板。

5.7.4 原子荧光光谱操作条件

- 5.7.4.1 光电倍增管负高压:260 V。
- 5.7.4.2 灯电流:80 mA。
- 5.7.4.3 载气流量:600 mL/min。
- 5.7.4.4 辅气流量:800 mL/min。
- 5.7.4.5 泵转速:100 r/min。
- 5.7.4.5.1 积分时间:5 s。

5.7.5 测定步骤

5.7.5.1 标样溶液的制备

5.7.5.1.1 砷标准储备液的配制

用移液管吸取砷标准溶液 1 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液定容。配成 1.0 mg/L 的标准储备液。冰箱冷藏保存,有效期一个月。

5.7.5.1.2 砷标准工作溶液的配制

在 0 μg/L~10 μg/L 的浓度范围内配制 6 档不同浓度的标准工作溶液。

分别吸取一定量的 1 mg/L 的砷标准储备液 0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL 于 6 个 50 mL 容量瓶中,分别加入盐酸溶液 25 mL,再加入抗坏血酸-硫脲混合液 5 mL,用水定容至 50 mL。室温放置 2 h 以上,相应的砷标准工作溶液的质量浓度分别为 0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、6.0 μg/L、8.0 μg/L、10.0 μg/L。

5.7.5.2 试样溶液的制备

5.7.5.2.1 试样溶液的消解

称取试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g),置于 150 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硝酸,将锥形瓶放在电热板上缓慢加热,直至黄烟基本消失;稍冷后加入 10 mL 混酸,在加热器上大火加热,至试样完全消解而得到透明的溶液(有时需酌情补加混酸);稍冷后加入 10 mL 水,加热至沸且冒白烟,再保持数分钟以驱除残余的混酸,冷却至室温。

5.7.5.2.2 试样测定溶液的配制

把制得的消解溶液全部转移到 50 mL 容量瓶中(若溶液出现浑浊、沉淀或机械性杂质,则需要过滤),用水定容到 50 mL。

当试样中砷的质量分数小于 2.5 μg/g 时,取定容后的消解液 20 mL,置于 50 mL 容量瓶中,加入抗坏血酸-硫脲混合液 5 mL,然后用盐酸溶液定容到 50 mL,室温放置 2 h 以上。

当试样中砷的质量分数在 2.5 μg/g~10 μg/g,取定容后的消解液 5 mL,置于 50 mL 容量瓶中,加入抗坏血酸-硫脲混合液 5 mL,再加入盐酸溶液 25 mL,并用水定容到 50 mL,室温放置 2 h 以上。

当试样中砷的质量分数大于 10 μg/g 时,取定容后的消解液 0.5 mL,置于 50 mL 容量瓶中,加入抗坏血酸-硫脲混合液 5 mL,再加入盐酸溶液 25 mL,并用水定容到 50 mL,室温放置 2 h 以上。

同时按相同方法制备一空白溶液。

5.7.6 测定

待原子荧光光谱仪稳定后,依次测定各标准溶液的荧光强度,并绘制出标准曲线。然后测定空白溶液和试样溶液的荧光强度。

5.7.7 计算

试样中砷的质量分数按公式(4)计算。

$$\omega_3 = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V_5}{m_2 \times 1000} \times \frac{V_4}{V_3} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ω_3 ——试样中砷质量分数的数值,单位为微克每克(μg/g);

ρ_2 ——试样溶液的荧光强度在标准曲线上所对应的砷质量浓度的数值,单位为微克每升(μg/L);

ρ_0 ——空白溶液的荧光强度在标准曲线上所对应的砷质量浓度的数值,单位为微克每升(μg/L);

V_5 ——消解后试样测定溶液体积的数值,单位为毫升(mL), $V_5 = 50$ mL;

m_2 ——试样质量的数值,单位为克(g);

V_4 ——消解后试样体积的数值,单位为毫升(mL), $V_4 = 50$ mL;

V_3 ——消解后移取试样体积的数值,单位为毫升(mL);

1000 ——单位换算系数。

5.7.8 允许差

砷质量分数 2 次平行测定结果之相对差应不大于 10%,取其算术平均值作为测定结果。

5.8 乙撑硫脲(ETU)质量分数的测定

5.8.1 方法提要

试样用甲醇溶液溶解,以甲醇+水为流动相,使用 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在波长 233 nm 下对试样中 ETU 进行反相高效液相色谱分离,外标法定量(方法中 ETU 质量浓度最低定量限为 4×10^{-5} mg/mL,样品中 ETU 质量分数最低定量限为 0.001%)

5.8.2 试剂和溶液

- 5.8.2.1 甲醇:色谱纯。
- 5.8.2.2 甲醇溶液: $\phi_{(\text{甲醇}:\text{水})} = 40 : 60$ 。
- 5.8.2.3 水:超纯水或新蒸二次蒸馏水。
- 5.8.2.4 ETU 标样:已知 ETU 质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.8.3 仪器

- 5.8.3.1 高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。
- 5.8.3.2 色谱柱:250 mm \times 4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具同等效果的色谱柱)。
- 5.8.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。
- 5.8.3.4 超声波清洗器。

5.8.4 高效液相色谱操作条件

- 5.8.4.1 流动相洗脱条件见表 2。

表 2 流动相洗脱条件

时间, min	甲醇, %	水, %
0	7	93
4	7	93
7	30	70
10	30	70
11	7	93
18	7	93

- 5.8.3.2 流速:1.0 mL/min。
- 5.8.3.3 柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$)。
- 5.8.3.4 检测波长:233 nm。
- 5.8.3.5 进样体积:5 μL 。
- 5.8.3.6 保留时间:ETU 约 3.0 min。
- 5.8.3.7 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。典型的代森联水分散粒剂高效液相色谱图(测定 ETU)见图 3。

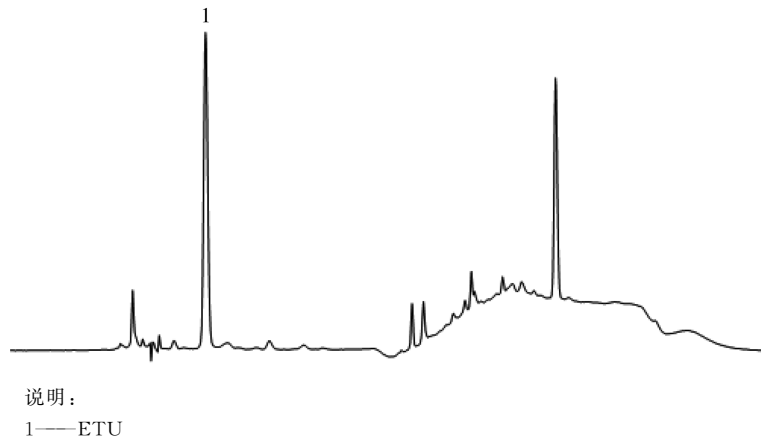


图 3 代森联水分散粒剂高效液相色谱图(测定 ETU)

5.8.5 测定步骤

5.8.5.1 标样溶液的制备

称取 0.01 g(精确至 0.000 1 g) ETU 标样于 50 mL 容量瓶中,加入 40 mL 甲醇溶液超声波振荡 3 min,冷却至室温,用甲醇溶液稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 1 mL 于 25 mL 容量瓶中,用

甲醇溶液稀释至刻度,摇匀。

5.8.5.2 试样溶液的制备

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)代森联试样于 50 mL 容量瓶中,加入 40 mL 甲醇溶液超声波振荡 3 min,冷却至室温,用甲醇溶液稀释至刻度,摇匀。

5.8.6 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 ETU 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。

5.8.7 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 ETU 峰面积分别进行平均。试样中 ETU 的质量分数按公式(5)计算。

$$\omega_4 = \frac{A_4 \times m_5 \times \omega_{b2}}{A_3 \times m_6 \times n_1} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ω_4 ——ETU 质量分数的数值,单位为百分号(%);

A_4 ——试样溶液中 ETU 峰面积的平均值;

m_5 ——ETU 标样质量的数值,单位为克(g);

ω_{b2} ——ETU 标样质量分数的数值,单位为百分号(%);

A_3 ——标样溶液中 ETU 峰面积的平均值;

m_6 ——试样质量的数值,单位为克(g);

n_1 ——标样的稀释倍数, $n_1 = 25$ 。

5.8.8 允许差

ETU 质量分数 2 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。

5.9 水分的测定

5.9.1 共沸蒸馏法(仲裁法)

按 GB/T 1600—2021 中 4.3 的规定执行。

5.9.2 卤素水分测定仪法

5.9.2.1 仪器

5.9.2.1.1 卤素水分测定仪。

5.9.2.1.2 铝箔盘。

5.9.2.1.3 镊子。

5.9.2.2 操作条件

5.9.2.2.1 温度:(105±0.5)℃。

5.9.2.2.2 加热时间:15 min。

5.9.2.3 测定步骤

接通仪器电源,设置操作条件、开始自我校正。校正完毕后放入干燥恒重的铝箔盘,待仪器天平读数稳定后,按回零键。

将 5 g(精确至 0.001 g)试样均匀铺平于铝箔盘中,厚度在 1 mm 左右。打开加热键,仪器开始运行,运行结束后仪器所显示的数值,即为试样中水分。

5.9.2.4 允许差

2 次平行测定结果之相对差应不大于 8.0%,取其算术平均值作为测定结果。

5.10 pH 的测定

按 GB/T 1601 的规定执行。

5.11 湿筛试验

按 GB/T 16150—1995 中 2.2 的规定执行。

5.12 分散性的测定

按 GB/T 32775 的规定执行。

5.13 悬浮率的测定

5.13.1 化学法

按 GB/T 14825—2006 中 4.1 进行。称取含 0.5 g(精确至 0.000 1 g)代森联的试样。将剩余的 1/10 悬浮液转移至事先垫有定量滤纸的 G₂ 漏斗中过滤,并用少许水冲洗后,将滤饼连同滤纸一起放入圆底烧瓶中,按照 5.5.1 的方法测定代森联质量,按公式(6)计算其悬浮率。

$$\omega_5 = \frac{m_7 \times \omega_1 - c \times (V_5 - V_4) \times M_1 \div 80}{m_7 \times \omega_1} \times 111.1 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- ω_5 ——悬浮率的数值,单位为百分号(%);
- m_7 ——试样质量的数值,单位为克(g);
- ω_1 ——试样中代森联质量分数的数值,单位为百分号(%);
- c ——碘标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_5 ——滴定试样溶液消耗碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_4 ——滴定空白溶液消耗碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- M_1 ——代森联的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 1\ 088.6$);
- 80 ——换算系数;
- 111.1 ——测定体积与总体积的换算体系。

5.13.2 高效液相色谱法

按 GB/T 14825—2006 中 4.1 进行。称取含 0.5 g(精确至 0.000 1 g)代森联的试样。用 60 mL 缓冲溶液 B 将量筒内剩余的 25 mL 悬浮液及沉淀物全部转移至 100 mL 容量瓶中,用缓冲溶液 B 定容至刻度,在超声波(冰水浴)下振荡 10 min,摇匀,过滤。按 5.5.2 的方法测定代森联质量,按公式(7)计算其悬浮率。

$$\omega_5 = \frac{m_7 \times \omega_1 - (A_6 \times m_8 \times \omega_{b1}) \div A_5}{m_7 \times \omega_1} \times 111.1 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- ω_5 ——悬浮率的数值,单位为百分号(%);
- m_7 ——试样质量的数值,单位为克(g);
- ω_1 ——试样中代森联质量分数的数值,单位为百分号(%);
- A_6 ——试样溶液中代森联衍生物峰面积的平均值;
- m_8 ——代森联标样质量的数值,单位为克(g);
- ω_{b1} ——标样中代森联质量分数的数值,单位为百分号(%);
- A_5 ——标样溶液中代森联衍生物峰面积的平均值;
- 111.1 ——测定体积与总体积的换算系数。

5.14 润湿时间的测定

按 GB/T 5451 的规定执行。

5.15 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 的规定执行。

5.16 粉尘的测定

按 GB/T 30360 的规定执行。

5.17 耐磨性的测定

按 GB/T 33031 的规定执行。

5.18 热储稳定性

按 GB/T 19136—2021 中 4.4.1 的规定执行。热储时,样品应密封储存,热储前后质量变化率应不大于 1.0%。

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、代森联质量分数、水分、pH、温筛试验、分散性、悬浮率、润湿时间、持久起泡性、耐磨性粉尘。

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 1 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的要求。

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,代森联水分散粒剂的质量保证期从生产日期算起为 2 年。质量保证期内,各项指标均应符合本文件的要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签、包装

代森联水分散粒剂的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定;代森联水分散粒剂的包装采用干燥的塑料瓶包装,每瓶净含量 50 g、100 g、500 g、外包装用纸箱、瓦楞纸板箱或钙塑箱,每箱净重 10 kg。也可根据用户要求或订货协议采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。

8.2 储运

代森联水分散粒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)

代森联和乙撑硫脲的其他名称、结构式和基本物化参数

A.1 代森联

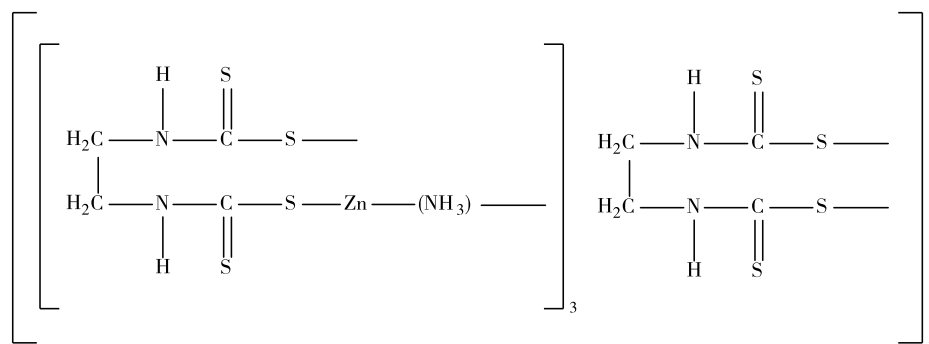
代森联的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO 通用名称:Metriam;

——CAS 登录号:9006-42-2;

——化学名称:乙撑双二硫代氨基甲酸锌氨合物与 1,2-亚乙基秋兰姆二硫化物的聚合物;

——结构式:



——分子式: $(C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3)_x$;

——相对分子质量: $(1\ 088.7)_x$;

——生物活性:杀菌;

——沸点:低于沸点时分解;

——蒸汽压(20 °C):小于 1×10^{-2} mPa;

——溶解性:难溶于水,不溶于大多数有机溶剂,但能溶于吡啶中;

——稳定性:在紫外线下、强酸、强碱条件下不稳定。热稳定性差。

A.2 乙撑硫脲

乙撑硫脲的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

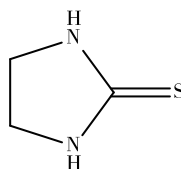
——ISO 通用名称:Ethylenethiourea;

——乙撑硫脲其他名称:ETU;

——CAS 登录号:96-45-7;

——化学名称:四氢咪唑-2-硫酮;

——结构式:



——分子式: $C_3H_6SN_2$;

——相对分子质量:102.2;

——熔点(℃):197.8~199.2;

——溶解度:易溶于水(20℃,19 g/L),溶于乙醇、甲醇、乙二醇和吡啶等极性溶剂,不溶于丙酮、醚、苯、氯仿、石油醚等。

附 录 B

(资料性附录)

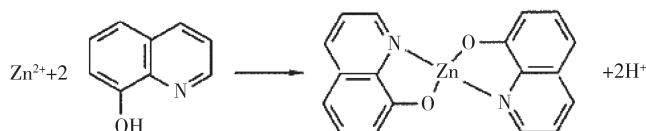
化学法测定代森联中锌、砷质量分数

B.1 化学法测定锌质量分数

B.1.1 方法提要

试样以浓硝酸分解后,用氢氧化钠溶液中和,在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中加入 8-羟基喹啉进行沉淀,用玻璃砂芯漏斗过滤后恒重。

反应式如下:



B.1.5 试剂和溶液

B.1.2.1 硝酸。

B.1.2.2 抗坏血酸。

B.1.2.3 氢氧化钠溶液 I : $\rho_{(\text{NaOH})} = 80 \text{ g/L}$ 。

B.1.2.4 氢氧化钠溶液 II : $\rho_{(\text{NaOH})} = 400 \text{ g/L}$ 。

B.1.2.5 8-羟基喹啉乙醇溶液 : $\rho_{(8\text{-羟基喹啉})} = 10 \text{ g/L}$ 。

B.1.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 136 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于适量水,加 108 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL。

B.1.3 仪器

B.1.3.1 玻璃砂芯漏斗:G₂、G₄。

B.1.3.2 恒温水浴。

B.1.3.3 电热板。

B.1.3.4 烘箱。

B.1.4 测定步骤

称取约含 0.02 g(精确至 0.000 1 g)锌的的试样,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 20 mL 浓硝酸,缓慢加热至无棕色气体产生,防止暴沸,冷却,加 50 mL 水。将溶液用 G₂ 漏斗过滤至 500 mL 烧杯中,用 150 mL 水分 5 次洗涤,加 0.5 g 抗坏血酸,溶解后用氢氧化钠溶液 II 中和至 pH≈2,再用氢氧化钠溶液 I 中和至 pH≈4,加入 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,加热至 80 ℃,边搅动边加入 15 mL 8-羟基喹啉溶液,在 80 ℃ 下保持 25 min,并不时搅动,用恒重的 G₄ 漏斗过滤,每次用 10 mL 热水,搅动沉淀洗涤 7 次,于 110 ℃~115 ℃ 烘箱烘至恒重。

B.1.5 计算

试样中锌质量分数按公式(B.1)计算。

$$\omega_2 = \frac{m_{10} \times M_2}{m_9 \times M_3} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω_2 —— 锌质量分数的数值,单位为百分号(%);

m_9 ——试样质量的数值,单位为克(g);

m_{10} ——沉淀物的质量的数值,单位为克(g);

M_2 ——锌的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 65.38$);

M_3 ——8-羟基喹啉锌摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 353.71$)。

B.1.6 允许差

锌质量分数 2 次平行测定结果之相对差不大于 5%,取其算术平均值作为测定结果。

B.2 化学法测定砷质量分数

B.2.1 方法提要

在酸性介质中,用锌还原砷,生成砷化氢,导入二乙基二硫代氨基甲酸银[Ag(DDTC)]吡啶溶液中,生成紫红色的可溶性胶态银,在吸收波长 540 nm 处,对其进行吸光度的测量。

生成胶态银的反应式: $\text{AsH}_3 + 6\text{Ag}(\text{DDTC}) \rightleftharpoons 6\text{Ag} + 3\text{H}(\text{DDTC}) + \text{As}(\text{DDTC})_3$

B.2.2 试剂和溶液

B.2.2.1 硝酸。

B.2.2.2 抗坏血酸。

B.2.2.3 盐酸。

B.2.2.4 盐酸溶液: $\psi_{(\text{盐酸}:\text{水})} = 75:25$ 。

B.2.2.5 锌粒:粒径为 0.5 mm~1 mm。

B.2.2.6 二乙基二硫代氨基甲酸银[Ag(DDTC)]吡啶溶液: $\rho_{[\text{Ag}(\text{DDTC})]} = 5 \text{ g/L}$ (储于密闭棕色玻璃瓶中,避光照射,有效期为 2 周)。

B.2.2.7 碘化钾溶液: $\rho_{(\text{KI})} = 150 \text{ g/L}$ 。

B.2.2.8 氯化亚锡盐酸溶液: $\rho_{(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 400 \text{ g/L}$,按 GB/T 603 配制。

B.2.2.9 氢氧化钠溶液: $\rho_{(\text{NaOH})} = 50 \text{ g/L}$ 。

B.2.2.10 乙酸铅溶液: $\rho_{(\text{乙酸铅})} = 200 \text{ g/L}$ 。

B.2.2.11 三氧化二砷:优级纯,烘至恒重保存于硫酸干燥器中。

B.2.2.12 砷标准溶液 A:准确称取 0.132 0 g 三氧化二砷,置于 100 mL 烧杯中,用 2 mL 氢氧化钠溶液溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀[此溶液 $\rho_{(\text{As})} = 100 \mu\text{g/mL}$]。

B.2.2.13 砷标准溶液 B:吸取 25.0 mL A 溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀[此溶液 $\rho_{(\text{As})} = 2.50 \mu\text{g/mL}$]。此溶液使用时现配。

B.2.2.14 乙酸铅脱脂棉:脱脂棉于乙酸铅溶液中浸透,取出在室温下晾干,保存在密闭容器中。

B.2.3 仪器

B.2.3.1 测定砷的所有玻璃仪器,必须用浓硫酸-重铬酸钾洗液洗涤,再以水清洗干净,干燥备用。

B.2.3.2 分光光度计:具有 540 nm 波长。

B.2.3.3 定砷仪:15 球定砷仪装置(如图 B.1 所示),或其他经试验证明,在规定的检验条件下,能给出相同结果的定砷仪。

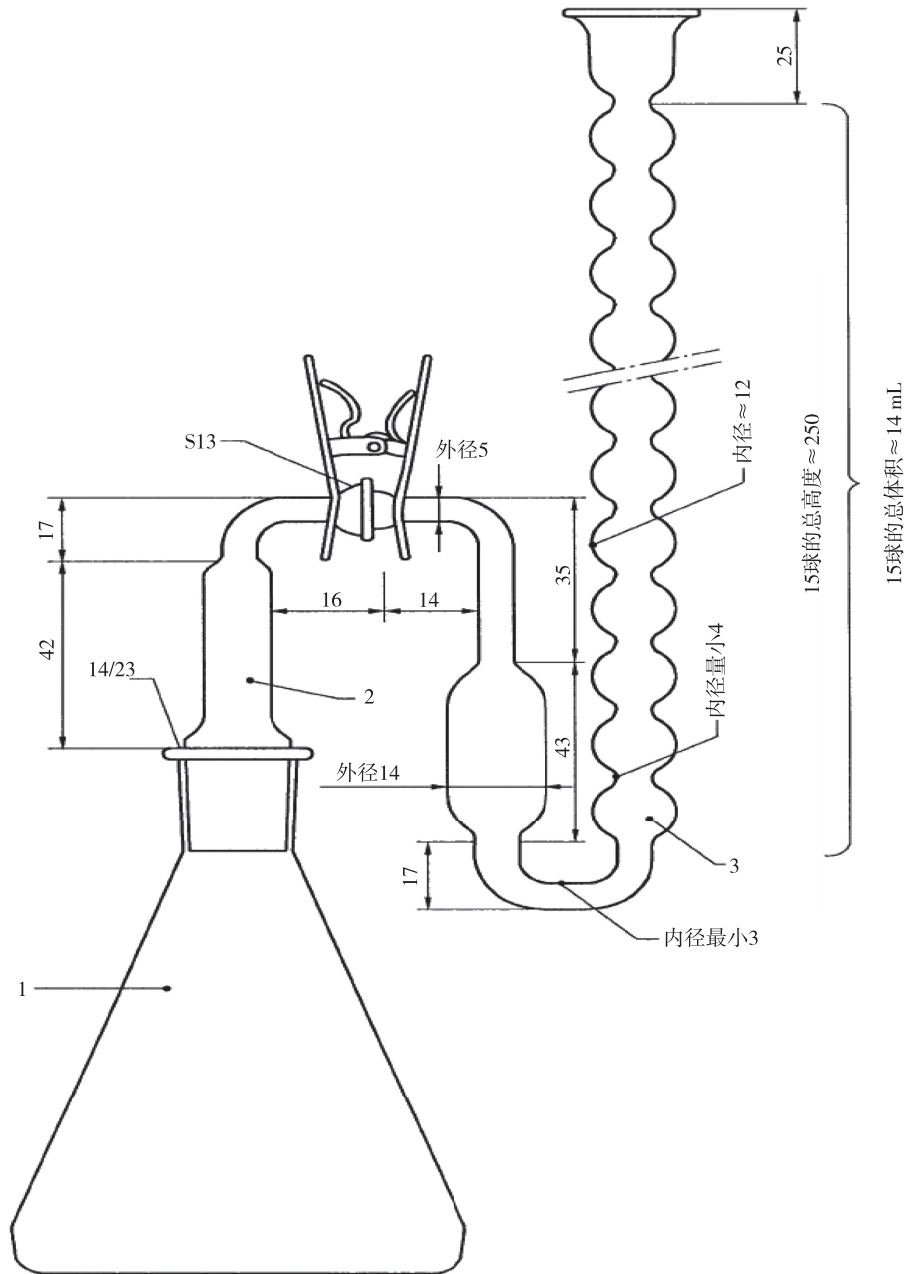
B.2.4 测定步骤

B.2.4.1 试液的制备

称取 5 g(精确至 0.000 1 g)试样置于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸和 10 mL 硝酸,盖上表面皿,在电热板上煮沸 30 min 后,移开表面皿继续加热,使酸溶液蒸发至干,以赶尽硝酸。冷却后,加入 50 mL 盐酸溶液,加热溶解,用水完全洗入 200 mL 容量瓶中,冷却后用水稀释至刻度,摇匀。

B.2.4.2 工作曲线的绘制

B.2.4.2.1 标准显色溶液的制备



标引序号说明：

- 1——100 mL 锥形瓶,用于发生砷化氢。
- 2——连接管,用于捕集硫化氢。
- 3——15 球吸收器,吸收砷化氢。

图 B.1 15 球定砷仪装置

分别吸取砷标准储备液 B 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL 于 6 个 100 mL 锥形瓶中,相应砷的质量分别为 0 μg 、2.5 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 、15.0 μg 、20.0 μg ,于各锥形瓶中加 10 mL 盐酸和一定量水,使体积约为 40 mL,此时,溶液酸度 $c(\text{HCl})=3 \text{ mol/L}$ 。然后再加 2 mL 碘化钾溶液和 2 mL 氯化亚锡盐酸溶液,摇匀,放置 15 min。

在连接管末端装入少量乙酸铅脱脂棉,用于吸收反应时逸出的硫化氢。移取 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液于 15 球吸收器中,将连接管接在吸收器上。

称量 5 g 锌粒加入锥形瓶中迅速连接好仪器,使反应进行约 45 min,拆下吸收器,充分摇匀生成的紫红色胶银。

B.2.4.2.2 标准显色溶液的测定

在 540 nm 波长下,以水为参比,测定各标准显色溶液的吸光度,在测定的同时做空白试验。

B.2.4.2.3 工作曲线的绘制

以砷质量为横坐标、测得各标准显色溶液的吸光度值减去空白吸光度值为纵坐标绘制工作曲线。

B.2.4.2.4 测定

吸取 25 mL 试液于 100 mL 锥形瓶中,加 10 mL 盐酸和一定量水,使体积约为 40 mL,然后加入 1 g 抗坏血酸,2 mL 碘化钾溶液和 2 mL 氯化亚锡盐酸溶液,摇匀,放置 15 min。

在连接管末端装入少量乙酸铅脱脂棉,用于吸收反应时逸出的硫化氢。移取 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸银吡啶溶液于 15 球吸收器中,将连接管接在吸收器上。

称量 5 g 锌粒加入锥形瓶中迅速连接好仪器,使反应进行约 45 min,拆下吸收器,充分摇匀生成的紫红色胶银。在 540 nm 波长下,以水为参比,测定试液的吸光度,在测定的同时做空白试验。

B.2.5 计算

在工作曲线上查出砷的质量,试样中砷的质量分数按公式(B.2)计算。

$$\omega_7 = \frac{m_{12} \times n_2}{m_{11}} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

ω_7 ——砷质量分数的数值,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

m_{12} ——测得试验中砷质量的数值,单位为微克(μg);

m_{11} ——试样质量的数值,单位为克(g);

n_2 ——测定时试液总体积与所取试液体积之比, $n_2=8$ 。

B.2.6 允许差

两次平行测定结果之相对差应不大于 10%,取其算术平均值作为测定结果。