

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4387—2023

苯醚甲环唑微乳剂

Difenoconazole microemulsions

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。

本文件代替 HG/T 4462—2012《苯醚甲环唑微乳剂》，与 HG/T 4462—2012 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了 25% 和 30% 规格(见 4.2)；
- 删除了透明温度范围控制项目和指标(见 HG/T 4462—2012 的 3.2)；
- 更改了苯醚甲环唑质量分数的测定方法(见 5.5, HG/T 4462—2012 的 4.4)；
- 增加了检验规则(见第 6 章)。

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、沈阳化工研究院有限公司、利民化学有限责任公司、杭州宇龙化工有限公司。

本文件主要起草人：刘莹、赵晨灿、黎娜、许梅、潘丽英。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2012 年首次发布为 HG/T 4462—2012；
- 本次为首次修订。



苯醚甲环唑微乳剂

1 范围

本文件规定了苯醚甲环唑微乳剂的技术要求、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。

本文件适用于苯醚甲环唑微乳剂产品的质量控制。

注:苯醚甲环唑的其他名称、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 1601 农药 pH 值测定方法
- GB/T 1603 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
- GB4838 农药乳油包装
- GB/T8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 19136—2021 农药热储稳定性测定方法
- 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 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

透明或半透明均相液体,无可见的悬浮物和沉淀。

4.2 技术指标

苯醚甲环唑微乳剂应分别符合表 1 的要求。

表 1 苯醚甲环唑微乳剂技术指标

项 目	指 标			
	10%规格	20%规格	25%规格	30%规格
苯醚甲环唑质量分数 ^a ,%	10.0 ^{+1.0} _{-1.0}	20.0 ^{+1.2} _{-1.2}	25.0 ^{+1.5} _{-1.5}	30.0 ^{+1.5} _{-1.5}
苯醚甲环唑质量浓度 ^a (20℃),g/L	100 ⁺¹⁰ ₋₁₀	200 ⁺¹² ₋₁₂	250 ⁺¹⁵ ₋₁₅	300 ⁺¹⁵ ₋₁₅
pH	4.0~7.0			
乳液稳定性(稀释 200 倍)	上无浮油、下无沉淀			
持久起泡性(1 min 后泡沫量),mL	≤30			
低温稳定性	析出固体或油状物的体积不超过 0.3 mL			

表 1（续）

项 目	指 标			
	10%规格	20%规格	25%规格	30%规格
热储稳定性	热储后,苯醚甲环唑质量分数应不低于热储前的 95%,pH 和乳液稳定性仍应符合本文件要求			
* 当以质量分数和以质量浓度表示的结果不能同时满足本文件时,按质量分数的结果判定产品是否合格。				

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 5.3.2 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 200 g。

5.3 鉴别试验

5.3.1 气相色谱法

本鉴别试验可与苯醚甲环唑质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某两个色谱峰的保留时间与苯醚甲环唑标样溶液中顺式和反式苯醚甲环唑色谱峰的保留时间,其相对差分别应在 1.5%以内。

5.3.2 正相高效液相色谱法

本鉴别试验可与苯醚甲环唑质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某两个色谱峰的保留时间与苯醚甲环唑标样溶液中顺式和反式苯醚甲环唑色谱峰的保留时间,其相对差分别应在 1.5%以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 苯醚甲环唑质量分数的测定

5.5.1 气相色谱法(仲裁法)

5.5.1.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以 1,3,5-三苯基苯为内标物,使用(5%苯基)甲基聚硅氧烷涂壁的石英毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的苯醚甲环唑进行气相色谱分离,内标法定量。

5.5.1.2 试剂和溶液

5.5.1.2.1 丙酮。

5.5.1.2.2 苯醚甲环唑标样:已知苯醚甲环唑质量分数, $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.5.1.2.3 内标物:1,3,5-三苯基苯,应没有干扰分析的杂质。

5.5.1.2.4 内标溶液:称取 1,3,5-三苯基苯 2.5 g,置于 1 000 mL 容量瓶中,加适量丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

5.5.1.3 仪器

5.5.1.3.1 气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

5.5.1.3.2 色谱柱:30 m×0.32 mm(i. d.)毛细管柱,内壁涂(5%苯基)甲基聚硅氧烷,膜厚 0.25 μm(或具同等效果的色谱柱)。

5.5.1.3.3 超声波清洗器。

5.5.1.4 气相色谱操作条件

5.5.1.4.1 柱温:150 ℃保持 1 min,以 10 ℃/min 速率升至 280 ℃,保持 20 min。

5.5.1.4.2 气化室:250 ℃。

5.5.1.4.3 检测器室:300 ℃。

5.5.1.4.4 气体流量(mL/min):载气(N₂)1.5,氢气 40,空气 300。

5.5.1.4.5 分流比:50:1。

5.5.1.4.6 进样体积:1.0 μL。

5.5.1.4.7 保留时间:内标物保留约 17.0 min,反式苯醚甲环唑保留约 17.9 min,顺式苯醚甲环唑保留约 18.1 min。

5.5.1.4.8 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。典型的苯醚甲环唑微乳剂与内标物的气相色谱图见图 1。

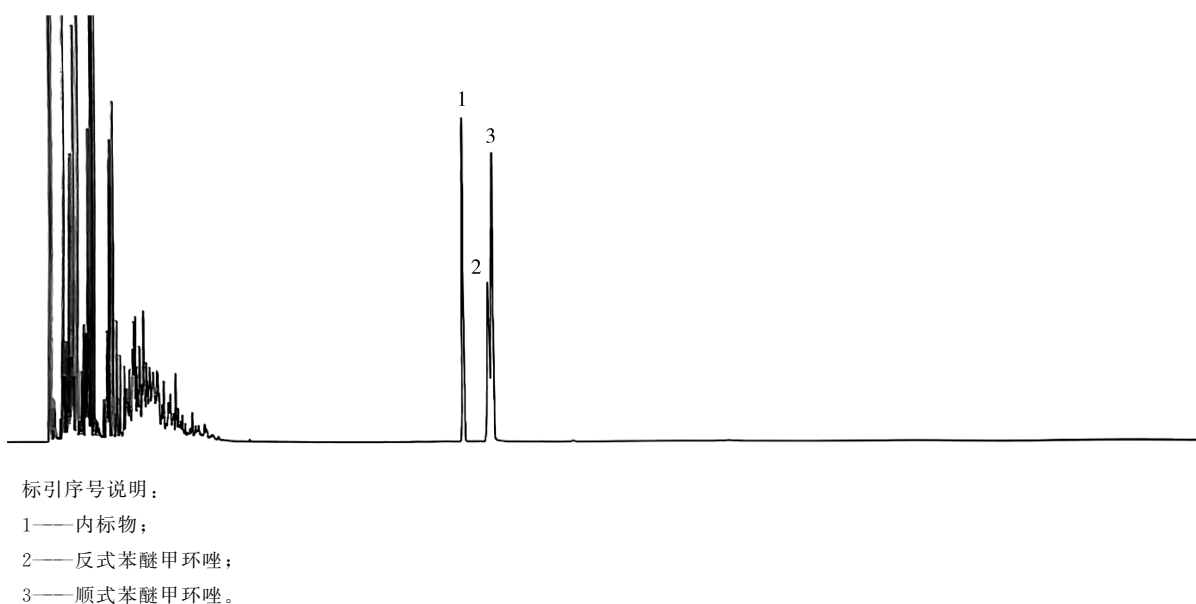


图 1 苯醚甲环唑微乳剂与内标物的气相色谱图

5.5.1.5 测定步骤

5.5.1.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)苯醚甲环唑标样,置于一具塞玻璃瓶中,用移液管加入 10 mL 内标溶液,超声 3 min,摇匀。

5.5.1.5.2 试样溶液的制备

称取含苯醚甲环唑 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的微乳剂试样,置于一具塞玻璃瓶中,用 5.5.1.5.1 中的移液管加入 10 mL 内标溶液,超声 3 min,摇匀。

5.5.1.6 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,直至相邻两针苯醚甲环唑与内标物峰面积比的相对变化小于 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。

5.5.1.7 计算

将测得的两针试样溶液及试样前后两针标样溶液中苯醚甲环唑与内标物的峰面积比分别进行平均。试样中苯醚甲环唑的质量分数按式(1)计算,质量浓度按公式(2)计算。

$$\omega_1 = \frac{r_2 \times m_1 \times \omega_{b1}}{r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\rho_1 = \omega_1 \times \rho \times 10 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ω_1 —— 苯醚甲环唑质量分数的数值,单位为百分号(%);
- r_2 —— 试样溶液中,顺式苯醚甲环唑与反式苯醚甲环唑峰面积之和与内标物的峰面积比的平均值;
- m_1 —— 苯醚甲环唑标样质量的数值,单位为克(g);
- ω_{b1} —— 标样中苯醚甲环唑质量分数的数值,单位为百分号(%);
- r_1 —— 标样溶液中,顺式苯醚甲环唑与反式苯醚甲环唑峰面积之和与内标物的峰面积比的平均值;
- m_2 —— 试样质量的数值,单位为克(g);
- ρ_1 —— 20℃时试样中苯醚甲环唑质量浓度的数值,单位为克每升(g/L);
- ρ —— 20℃时试样密度的数值,单位为克每毫升(g/mL)(按 GB/T 32776—2016 中 3.1 或 3.2 的规定执行)。

5.5.1.8 允许差

苯醚甲环唑质量分数两次平行测定结果之差,10%苯醚甲环唑微乳剂应不大于 0.3%,20%苯醚甲环唑微乳剂应不大于 0.4%,25%苯醚甲环唑微乳剂应不大于 0.5%,30%苯醚甲环唑微乳剂应不大于 0.6%。分别取其算术平均值作为测定结果。

5.5.2 正相高效液相色谱法

5.5.2.1 方法提要

试样用正己烷和异丙醇溶解,以正己烷+异丙醇为流动相,使用硅胶为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在 236 nm 下对试样中的苯醚甲环唑进行正相高效液相色谱分离,外标法定量。

5.5.2.2 试剂和溶液

5.5.2.2.1 异丙醇:色谱纯。

5.5.2.2.2 正己烷:色谱纯。

5.5.2.2.3 苯醚甲环唑标样:已知顺式和反式苯醚甲环唑质量分数,苯醚甲环唑质量分数 $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.5.2.3 仪器

5.5.2.3.1 高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

5.5.2.3.2 色谱柱:250 mm×4.6 mm(i.d.)不锈钢柱,内装硅胶、5 μ m 填充物(或具同等效果的色谱柱)。

5.5.2.3.3 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: $\phi_{(\text{正己烷;异丙醇})} = 90:10$ 。

5.5.2.4.2 流速:1.5 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 检测波长:236 nm。

5.5.2.4.5 进样体积:5 μ L。

5.5.2.4.6 保留时间:顺式苯醚甲环唑保留约 8.9 min,反式苯醚甲环唑保留约 11.8 min。

5.5.2.4.7 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。典型的苯醚甲环唑微乳剂的正相高效液相色谱图见图 2。

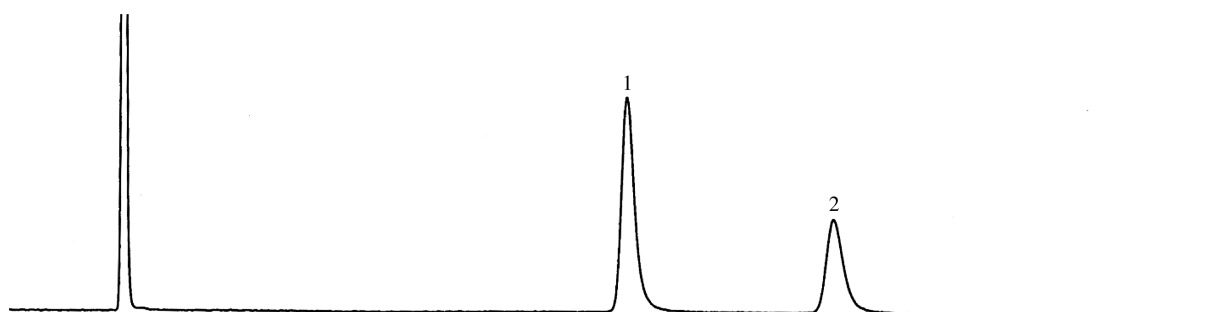
5.5.2.5 测定步骤

5.5.2.5.1 标样溶液的制备

称取 0.05 g(精确至 0.000 1 g)苯醚甲环唑标样,置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 异丙醇,振摇使之溶解,用正己烷稀释至刻度,摇匀。

5.5.2.5.2 试样溶液的制备

称取含苯醚甲环唑 0.05 g(精确至 0.000 1 g)的试样,置于 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 异丙醇,振摇使之溶解,用正己烷稀释至刻度,摇匀。



标引序号说明：

1——顺式苯醚甲环唑；

2——反式苯醚甲环唑。

图2 苯醚甲环唑微乳剂的正相高效液相色谱图

5.5.2.6 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,直至相邻两针顺式和反式苯醚甲环唑峰面积的相对变化均小于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。

5.5.2.7 计算

将测得的两针试样溶液及试样前后两针标样溶液中顺式和反式苯醚甲环唑的峰面积分别进行平均。试样中苯醚甲环唑的质量分数按公式(3)计算,质量浓度公按(4)计算。

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_3 \times \omega_{b2}}{A_1 \times m_4} + \frac{A_4 \times m_3 \times \omega_{b3}}{A_3 \times m_4} \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho_1 = \omega_1 \times \rho \times 10 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

A_2 ——两针试样溶液中,顺式苯醚甲环唑峰面积的平均值；

m_3 ——苯醚甲环唑标样质量的数值,单位为克(g)；

ω_{b2} ——标样中顺式苯醚甲环唑质量分数的数值,单位为百分号(%)；

A_1 ——两针标样溶液中,顺式苯醚甲环唑峰面积的平均值；

m_4 ——试样质量的数值,单位为克(g)；

A_4 ——两针试样溶液中,反式苯醚甲环唑峰面积的平均值；

ω_{b3} ——标样中反式苯醚甲环唑质量分数的数值,单位为百分号(%)；

A_3 ——两针标样溶液中,反式苯醚甲环唑峰面积的平均值；

ρ_1 ——20℃时试样中苯醚甲环唑质量浓度的数值,单位为克每升(g/L)；

ρ ——20℃时试样密度的数值,单位为克每毫升(g/mL)(按 GB/T 32776—2016 中 3.1 或 3.2 的规定执行)。

5.5.2.8 允许差

苯醚甲环唑质量分数两次平行测定结果之差,10%苯醚甲环唑微乳剂应不大于0.3%,20%苯醚甲环唑微乳剂应不大于0.4%,25%苯醚甲环唑微乳剂应不大于0.5%,30%苯醚甲环唑微乳剂应不大于0.6%。分别取其算术平均值作为测定结果。

5.6 pH的测定

按 GB/T 1601 的规定执行。

5.7 乳液稳定性试验

按 GB/T 1603 的规定执行。

5.8 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 的规定执行。

5.9 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中 2.1 的规定执行。

5.10 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2021 中 4.4.1 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 章技术要求外观、苯醚甲环唑质量分数、苯醚甲环唑质量浓度、pH、乳液稳定性、持久起泡性。

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) 国家法定质量监督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,苯醚甲环唑微乳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要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签、包装

苯醚甲环唑微乳剂的标志、标签、包装应符合 GB 4838 的规定;苯醚甲环唑微乳剂的包装可采用清洁、干燥的聚酯瓶包装,外用瓦楞纸箱包装;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 4838 的规定。

8.2 储运

苯醚甲环唑微乳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)

苯醚甲环唑的其他名称、结构式和基本物化参数

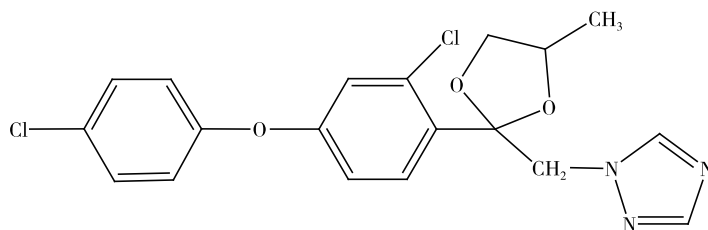
苯醚甲环唑的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO 通用名称：Difenoconazole；

——CAS 登录号：[119446-68-3]；

——化学名称：(顺反)-3-氯-4-[4-甲基-2-(1*H*-1,2,4-三唑-1-基甲基)-1,3-二噁戊烷-2-基]苯基-4-氯苯基醚；

——结构式：



——分子式： $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$ ；

——相对分子质量：406.3；

——生物活性：杀菌；

——熔点： $82\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 83\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；

——蒸气压($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)： $3.3 \times 10^{-5}\text{ mPa}$ ；

——溶解度($20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)：在水中 15.0 mg/L。在丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇、甲苯中大于 500 g/L，在正己烷中 3 g/L，在正辛醇中 110 g/L；

——稳定性： $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下稳定，不易水解。