

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4555—2025

苯菌灵原药

Benomyl technical material

2025-01-09 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：沈化测试技术(南通)有限公司、安徽丰乐农化有限责任公司、沈阳沈化院测试技术有限公司。

本文件主要起草人：刘利霞、黄亮、王岱峰、董雪梅、谷玉、王宇颖。



苯菌灵原药

1 范围

本文件规定了苯菌灵原药的技术要求、检验规则、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运，描述了苯菌灵原药的试验方法。

本文件适用于苯菌灵原药产品的质量控制。

注：苯菌灵、2,3-二氨基吩噻、2-氨基-3-羟基吩噻的其他名称、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

白色至灰白色固体粉末。

4.2 技术指标

苯菌灵原药应符合表 1 的要求。

表 1 苯菌灵原药技术指标

项 目	指 标
苯菌灵质量分数，%	≥95.0
2,3-二氨基吩噻（简称 DAP）质量分数，mg/kg	≤0.5
2-氨基-3-羟基吩噻（简称 HAP）质量分数，mg/kg	≤0.5
水分，%	≤0.3
丁酮不溶物，%	≤0.2
pH	4.0～7.0

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 的规定执行。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

试样与苯菌灵标样在 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。苯菌灵标样红外光谱图见图 1。

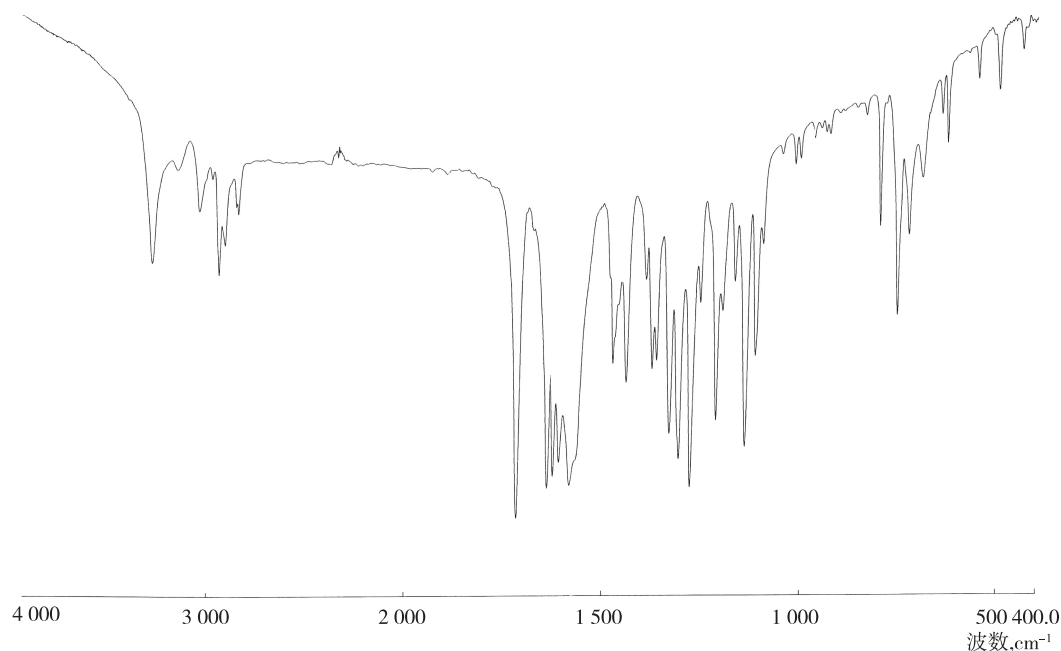


图 1 苯菌灵标样的红外光谱图

5.3.2 液相色谱法

5.3.2.1 方法提要

试样用冰箱中冷冻 2 h 以上的乙腈溶解,以乙腈+乙酸水溶液为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(280 nm),对试样中的苯菌灵进行高效液相色谱分离并鉴别。

5.3.2.2 试剂和溶液

5.3.2.2.1 乙腈:色谱级。

5.3.2.2.2 水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.3.2.2.3 冰乙酸。

5.3.2.2.4 乙腈: -18°C 保存 2h。

5.3.2.2.5 冰乙酸水溶液: $\varphi_{(\text{冰乙酸})} = 2\%$ 。

5.3.2.2.6 苯菌灵标样:已知苯菌灵质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

5.3.2.3 仪器

5.3.2.3.1 高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

5.3.2.3.2 色谱柱:250 mm×4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具等同效果的色谱柱)。

5.3.2.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.3.2.3.4 定量进样管:5 μL 。

5.3.2.3.5 超声波清洗器。

5.3.2.4 高效液相色谱操作条件

5.3.2.4.1 流动相: $\phi_{(\text{乙腈:冰乙酸水溶液})} = 70:30$ 。

5.3.2.4.2 流速:1.0 mL/min。

5.3.2.4.3 柱温:室温(温度变化应不大于 2°C)。

5.3.2.4.4 检测波长:280 nm。

5.3.2.4.5 进样体积:5 μ L。

5.3.2.4.6 保留时间:多菌灵约 4.5 min,苯菌灵约 11.6 min。

5.3.2.4.7 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。典型的苯菌灵原药高效液相色谱图见图 2。

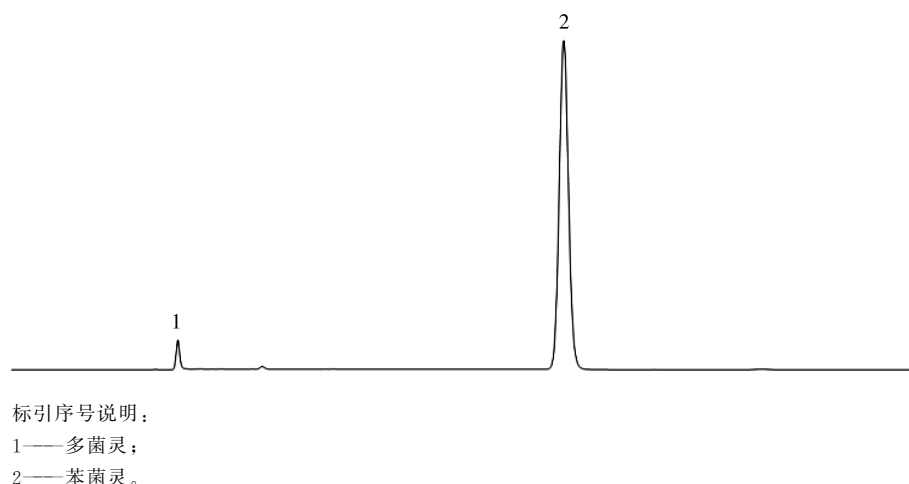


图 2 苯菌灵原药高效液相色谱图

5.3.2.5 测定步骤

5.3.2.5.1 标样溶液的制备

称取 0.02 g(精确至 0.000 01 g)苯菌灵标样,置于 50 mL 容量瓶中,加入 50 mL -18°C 的乙腈溶液,摇匀,立即进样。

5.3.2.5.2 试样溶液的制备

称取含苯菌灵 0.02 g(精确至 0.000 01 g)的试样,置于 50 mL 容量瓶中,加入 50 mL -18°C 的乙腈溶液,摇匀,立即进样。

5.3.2.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,按标样溶液、试样溶液顺序进样,进样时间应在溶样后 1 min 内完成。试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中苯菌灵的色谱峰的保留时间,其相对差应在 1.5% 以内。

5.4 外观

采用目测法测定。

5.5 苯菌灵质量分数

5.5.1 方法提要

试样用含 3% 异氰酸正丁酯的乙腈溶解,以乙腈+乙酸水溶液为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(280 nm),对试样中的苯菌灵进行高效液相色谱分离,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 水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.3 冰乙酸。

5.5.2.4 异氰酸正丁酯。

5.5.2.5 冰乙酸水溶液: $\varphi_{(\text{冰乙酸})} = 2\%$ 。

5.5.2.6 异氰酸正丁酯乙腈溶液: $\psi_{(\text{乙腈}:\text{异氰酸正丁酯})} = 97:3$ 。

5.5.2.7 苯菌灵标样:已知苯菌灵质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

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:250 mm×4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C₁₈、5 mm 填充物(或具等同效果的色谱柱)。

5.5.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 mm。

5.5.3.4 定量进样管:5 mL。

5.5.3.5 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: ϕ (乙腈:冰乙酸水溶液)=70:30。

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℃)。

5.5.4.4 检测波长:280 nm。

5.5.4.5 进样体积:5 mL。

5.5.4.6 保留时间:苯菌灵约 6.2 min。

5.5.4.7 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。典型的苯菌灵原药高效液相色谱图见图 3。

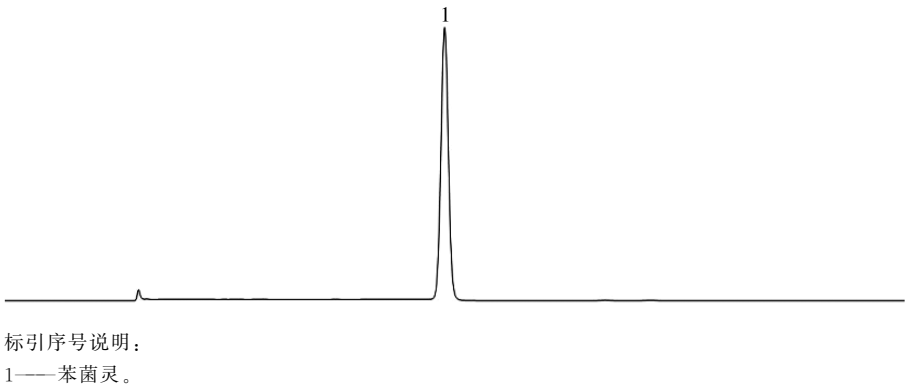


图 3 苯菌灵原药高效液相色谱图(测定苯菌灵)

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.02 g(精确至 0.000 01 g)苯菌灵标样,置于 50 mL 容量瓶中,加入 30 mL 异氰酸正丁酯乙腈溶液,超声振荡 5 min,冷却至室温,用异氰酸正丁酯乙腈溶液稀释至刻度,摇匀。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取含苯菌灵 0.02 g(精确至 0.000 01 g)的试样,置于 50 mL 容量瓶中,加入 30 mL 异氰酸正丁酯乙腈溶液,超声振荡 5 min,冷却至室温,用异氰酸正丁酯乙腈溶液稀释至刻度,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,直至相邻两针苯菌灵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。

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苯菌灵峰面积分别进行平均,试样中苯菌灵的质量分数按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times w_{b1}}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_1 ——苯菌灵质量分数的数值,单位为百分号(%);
- A_2 ——试样溶液中苯菌灵峰面积的平均值;
- m_1 ——标样质量的数值,单位为克(g);
- w_{b1} ——标样中苯菌灵质量分数的数值,单位为百分号(%);
- A_1 ——标样溶液中苯菌灵峰面积的平均值;

m_2 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.5.7 允许差

苯菌灵质量分数 2 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 DAP 和 HAP 质量分数

5.6.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以乙腈+缓冲盐溶液为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在波长 453 nm 下,对试样中的 DAP 和 HAP 进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。方法中 DAP、HAP 的定量限为 1.2×10^{-5} mg/L,样品中 DAP、HAP 定量限为 0.3 mg/kg。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 乙腈:色谱级。

5.6.2.2 甲醇:色谱级。

5.6.2.3 磷酸二氢钾。

5.6.2.4 磷酸氢二钠。

5.6.2.5 水:新蒸二次蒸馏水。

5.6.2.6 磷酸二氢钾溶液: $\rho_{(KH_2PO_4)} = 0.5$ g/L。

5.6.2.7 磷酸氢二钠溶液: $\rho_{(Na_2HPO_4)} = 0.9$ g/L。

5.6.2.8 缓冲盐溶液: $\psi_{(\text{磷酸二氢钾溶液}:\text{磷酸氢二钠溶液})} = 1:1$ 。

5.6.2.9 DAP 标样:已知质量分数, $w \geq 95.0\%$ 。

5.6.2.10 HAP 标样:已知质量分数, $w \geq 98.0\%$ 。

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 色谱数据处理机或色谱工作站。

5.6.3.3 色谱柱:250 mm $\times$ 4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μ m 填充物(或具等同效果的色谱柱)。

5.6.3.4 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μ m。

5.6.3.5 定量进样管:50 μ L。

5.6.3.6 离心机。

5.6.3.7 超声波清洗器。

5.6.4 液相色谱操作条件

5.6.4.1 流动相: $\psi(\text{乙腈}:\text{缓冲盐溶液}) = 20:80$,经滤膜过滤,并进行脱气;

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:453 nm;

5.6.4.5 进样体积:50 μ L;

5.6.4.6 保留时间:DAP 约 8.2 min; HAP 约 4.6 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 DAP 和 HAP 标样的高效液相色谱图见图 4;苯菌灵原药的高效液相色谱图(测定 DAP 和 HAP)见图 5。

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

5.6.5.1.1 DAP 标样溶液的制备

称取 DAP 标样 0.005 g(精确至 0.000 1 g)于 50 mL 棕色容量瓶中,加入 50 mL 甲醇,在超声波下振荡 5 min 使其溶解,用甲醇稀释至刻度,摇匀(标样溶液 I)。

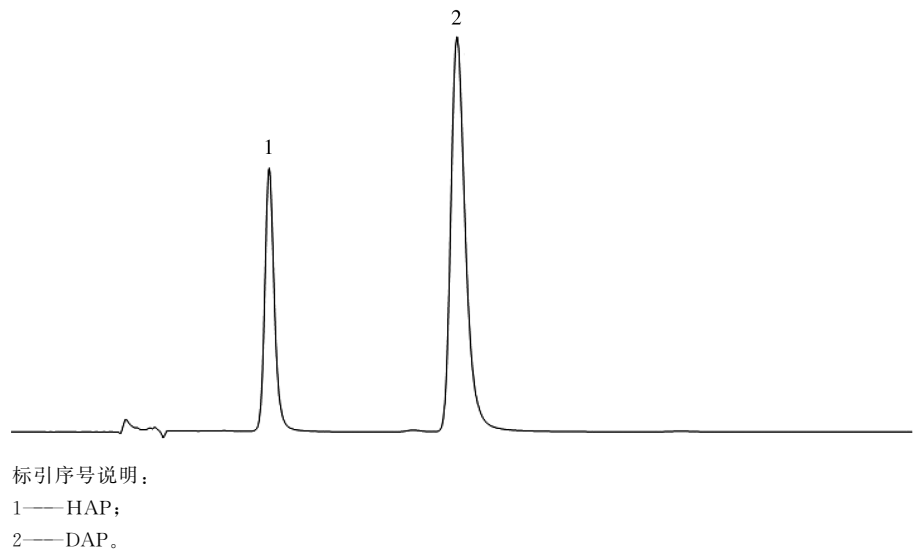


图4 DAP和HAP标样的高效液相色谱图

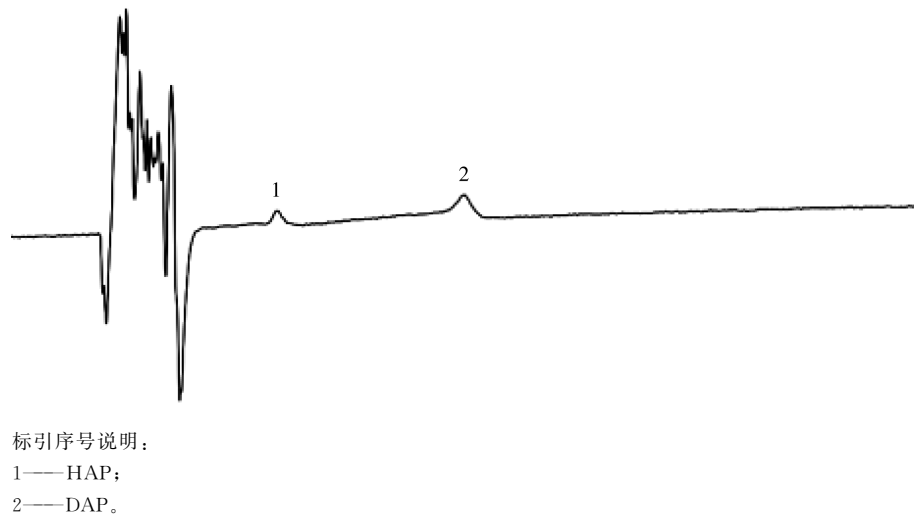


图5 苯菌灵原药的高效液相色谱图(测定DAP和HAP)

5.6.5.1.2 HAP 标样溶液的制备

称取 HAP 标样 0.005g(精确至 0.000 1 g)于 50 mL 棕色容量瓶中,加入 50 mL 甲醇,在超声波下振荡 5 min 使其溶解,用甲醇稀释至刻度,摇匀(标样溶液Ⅱ)。

5.6.5.2 DAP 标样和 HAP 标样混合溶液的制备

分别移取 2 mL 标样溶液Ⅰ和 2 mL 标样溶液Ⅱ于 50 mL 棕色容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀(标样溶液Ⅲ)。

5.6.5.3 试样溶液的制备

称取 2.0 g(精确至 0.000 1 g)苯菌灵试样于 100 mL 容量瓶中,用移液管移入 50 mL 甲醇于容量瓶中,在超声波下振荡 5 min,摇匀,放置至室温。再以 10 000 r/min 离心 5 min,取上清液过滤。

5.6.5.4 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Ⅲ,直至相邻两针 DAP(HAP)峰面积相对变化小于 10%后,按照标样溶液Ⅲ、试样溶液、试样溶液、标样溶液Ⅲ的顺序进行测定。

5.6.5.5 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液Ⅲ中 DAP(HAP)峰面积分别进行平均。试样中的 DAP(HAP)质量分数按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{A_4 \times m_3 \times w_{b2}}{A_3 \times m_4 \times 25} \times 10^4 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_2 ——试样中 DAP(HAP)质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_3 ——标样溶液中 DAP(HAP)峰面积的平均值;

A_4 ——试样溶液中 DAP(HAP)峰面积的平均值;

m_3 ——标样质量的数值,单位为克(g);

m_4 ——试样质量的数值,单位为克(g);

w_{b2} ——标样中 DAP(HAP)质量分数的数值,单位为百分号(%);

25 ——稀释倍数。

5.6.6 允许差

DAP(HAP)质量分数 2 次平行测定结果之相对差应不大于 30%,分别取其算术平均值作为测定结果。

5.7 水分

按 GB/T 1600—2021 中 4.2 的规定执行。

5.8 丁酮不溶物

5.8.1 试剂与仪器

5.8.1.1 丁酮。

5.8.1.2 三角瓶:250 mL。

5.8.1.3 玻璃砂芯坩埚漏斗 G₃型。

5.8.1.4 锥形抽滤瓶:500 mL。

5.8.1.5 烘箱。

5.8.1.6 玻璃干燥器。

5.8.2 测定步骤

将玻璃砂芯坩埚漏斗烘干(110 ℃约 1 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 样品(精确至 0.000 1 g),置于三角瓶中,加入 200 mL 丁酮振摇。然后装上回流冷凝器,在热水浴中加热至沸腾,自沸腾开始回流 5 min 后停止加热。装配砂芯坩埚漏斗抽滤装置,在减压条件下尽快使热溶液通过漏斗。用 60 mL 丁酮分 3 次洗涤,抽干后取下玻璃砂芯坩埚漏斗,将其放入 110 ℃烘箱中干燥 30 min,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

丁酮不溶物按公式(3)计算。

$$w_3 = \frac{m_5 - m_0}{m_6} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w_3 ——丁酮不溶物质量分数的数值,单位为百分号(%);

m_5 ——不溶物与玻璃坩埚漏斗质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——玻璃坩埚漏斗质量的数值,单位为克(g);

m_6 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.8.4 允许差

2 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

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。出厂检验项目为外观、苯菌灵质量分数、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的要求。

出厂检验和型式检验中,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 的要求。

7.2 质量保证期

在 8.2 的储运条件下,苯菌灵原药的质量保证期从生产日期算起为 2 年。质量保证期内,各项指标均应符合本文件的要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签、包装

苯菌灵原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的要求;苯菌灵原药采用清洁、干燥内衬塑料袋的编织袋或内衬保护层的铁桶或纸板桶包装,也可根据用户要求或订货协议可采用其他形式的包装,但应符合 GB 3796 的要求。

8.2 储运

苯菌灵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)

苯菌灵、2,3-二氨基吩嗪、2-氨基-3-羟基吩嗪的其他名称、结构式和基本物化参数

A.1 苯菌灵

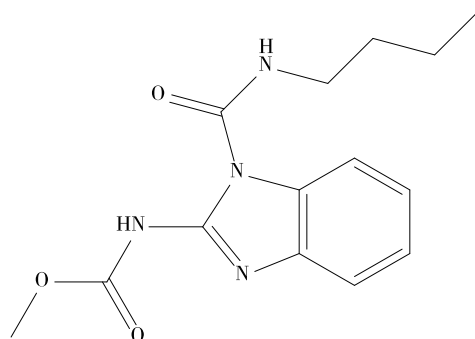
苯菌灵的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO 通用名称: Benomyl;

——CAS 登录号: 17804-35-2;

——化学名称: *N*-(1-正丁氨基甲酰基-2-苯并咪唑基)氨基甲酸甲酯;

——结构式:



——实验式: $C_{14}H_{18}N_4O_3$;

——相对分子质量: 290.3;

——生物活性: 杀菌;

——熔点: 140 °C;

——蒸气压(25 °C): 小于 0.005 mPa;

——溶解度(20 °C ~ 25 °C): 水中 1.9 mg/L (pH 9), 2.9 mg/L (pH 7), 3.6 mg/L (pH 5); 丙酮中 14 g/L, 三氯甲烷中 138 g/L, *N,N*-二甲基甲酰胺中 50 g/L, 乙醇中 3.2 g/L, 庚烷中 0.27 g/L, 二甲苯中 8.6 g/L。

——稳定性: 水解(25 °C) DT_{50} 3.5 h (pH 5), DT_{50} 1.5 h (pH 7), DT_{50} 小于 1 h (pH 9), 在一些溶剂中, 分解成多菌灵和异硫氰酸甲酯。

A.2 2,3-二氨基吩嗪

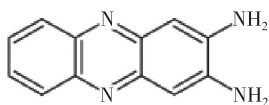
2,3-二氨基吩嗪的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——英文名称: 2,3-diaminophenazine;

——CAS 登记号: 655-86-7;

——化学名称: 2,3-二氨基吩嗪;

——结构式:



——实验式: $C_{12}H_{10}N_4$;

——相对分子质量:210.23。

A.3 2-氨基-3-羟基吩嗪

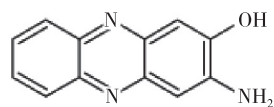
2-氨基-3-羟基吩嗪的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

——英文名称:2-amino-3-hydroxyphenazine;

——CAS 登记号:4569-77-1;

——化学名称:2-氨基-3-羟基吩嗪;

——结构式:



——实验式: $C_{12}H_9N_3O$;

——相对分子质量:211.22。
