

ICS 65.100
G 25

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3291~3297—2001

农 药
(2001)

2002-01-24 发布

2002-07-01 实施

国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准的第3章、第5章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准是对强制性化工行业标准 HG 3296—1989《三乙膦酸铝原药》修订而成。

本标准与 HG 3296—1989 的主要技术差异为:

——增加了亚磷酸盐和干燥减量控制项目,删除酸度和水分控制项目。

——增加了鉴别试验。

——三乙膦酸铝的分析方法等效采用国际农药分析协作委员会 CIPAC 384/TC/M/-(1993)方法。

——增加了亚磷酸盐和干燥减量测定方法,删掉酸度和水分测定方法。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 3296—1989。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:山东大成农药股份有限公司、镇江江南化工厂。

本标准主要起草人:张丕龙、管艳坤、王宝杰、纪庆放。

本标准于1989年首次发布为专业标准,1999年转化为强制性化工行业标准,并重新编号为 HG 3296—1989。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

三乙磷酸铝原药

代替 HG 3296—1989

Fosetyl-aluminium Technical

该产品有效成分三乙磷酸铝的其他名称、结构和基本物化参数如下：

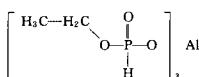
ISO通用名称：Fosetyl-aluminium(fosetyl-Al)

中文通用名称：三乙磷酸铝

CIPAC 数字代号：384

化学名称：三(乙基膦酸)铝

结构式：



实验式： $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlO}_9\text{P}_3$

相对分子质量：354.11(按 1997 年国际相对原子质量)

生物活性：杀菌

熔点： $>200^\circ\text{C}$ 分解

蒸气压(25°C)： $<10^{-5}\text{Pa}$

溶解度(20°C , g/L)：水中 120；甲醇中 920；甲基乙二醇中 45；乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷中小于 5×10^{-3}

稳定性：在一般贮存条件下稳定

1 范围

本标准规定了三乙磷酸铝原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于各种工艺生产的三乙磷酸铝原药。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准滴定溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1999 农药包装通则

3 要求

3.1 外观：白色晶状粉末。

3.2 三乙磷酸铝原药应符合表 1 要求。

表 1 三乙磷酸铝原药控制项目指标

%

项 目	指 标	
	一级品	合格品
三乙磷酸铝含量	≥ 95.0	87.0
干燥减量	≤ 1.0	2.0
亚磷酸盐(以亚磷酸铝计)含量	≤ 1.0	

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—1995“原粉采样”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 200 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 液相色谱法

使用具有电导检测器和离子交换色谱柱的液相色谱仪,在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中三乙磷酸铝的色谱峰保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

操作条件:

试样溶液:称量约含三乙磷酸铝 0.1 g 的试样于 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 水,在超声波水浴中超声 30 min,冷却至室温,用流动相定容。分析前用 0.2 μm 过滤器过滤。

标样溶液:称量三乙磷酸铝标样 0.1 g 于 100 mL 容量瓶中,其他同试样溶液操作。

流动相:称量 0.1425 g NaHCO₃ 和 0.1908 g Na₂CO₃,加水至 1 L。

液相色谱仪:具有离子交换色谱柱和电导检测器。

色谱柱:Star-on A 300,5 μm,100 mm×4.6 mm(i. d.),装有预柱。

超声波水浴。

过滤器:0.2 μm 孔径。

流速:0.8 mL/min。

温度:室温。

抑制剂:电子抑制或化学抑制方式 [$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.025 \text{ mol/L}$,流速为 4 mL/min 的硫酸抑制]。

进样:10 μL。

保留时间:约 8 min。

4.2.2 红外光谱法

分别制备试样和标样与 KBr 的压片(三乙磷酸铝试样或标样 1 mg 和 KBr 350 mg),从 4 000~400 cm⁻¹扫描压片,试样和标样的红外光谱应没有明显的差异(见图 1)。

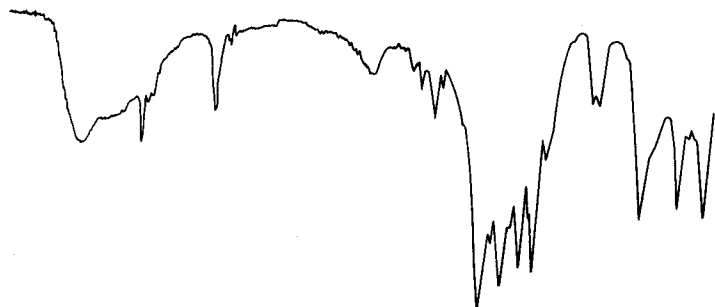


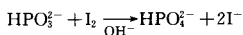
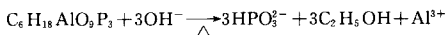
图1 三乙磷酸铝红外标准谱图

4.3 三乙磷酸铝含量测定

4.3.1 方法提要

三乙磷酸铝在氢氧化钠溶液中加热碱解,生成的亚磷酸盐被碘氧化,过量的碘用硫代硫酸钠回滴。

反应方程式:



4.3.2 试剂和溶液

乙酸。

碘化钾。

磷酸溶液:80%。

硫酸溶液: $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{ mol/L}$ 。

氢氧化钠 A 溶液: $c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。

氢氧化钠 B 溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

碘标准溶液: $c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制。

硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制。

酚酞指示剂:1 g/L,按 GB/T 603 配制。

淀粉指示剂:0.5 g/L(新鲜配制),按 GB/T 603 配制。

缓冲溶液: $\text{pH}=7.3\pm 0.2$,称量 100 g 氢氧化钠(精确至 0.000 2 g)溶解于 1.8 L 水中,加磷酸溶液中和至 $\text{pH}=8$,冷却至室温后,在 pH 计控制下滴加磷酸溶液至 $\text{pH}=7.3\pm 0.2$,加入 30 g 碘化钾和碘标准溶液 20 mL,溶解后用水稀释至 2 L。暗处室温保存,使用之前滴加硫代硫酸钠标准滴定溶液至无色。

4.3.3 仪器

具有玻璃电极的电位滴定仪。

超声波水浴。

pH 计。

恒温水浴。

可调电热套:1 200W。

球形冷凝管。

碘量瓶:250 mL 具塞。

滴定管:25 mL 棕色。

4.3.4 测定步骤

4.3.4.1 试样溶液

称量约含 3 g 三乙磷酸铝试样(精确至 0.000 2 g),置于 500 mL 容量瓶中,加入氢氧化钠 B 溶液 200 mL,将容量瓶放在超声波浴中超声 10 min,冷却至室温后,用氢氧化钠 A 溶液定容混匀。用移液管移取该试液 10 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加 40 mL 氢氧化钠 A 溶液,与回流冷凝管连接,煮沸回流 1 h。用少量水冲洗冷凝管,冷却至室温,用硫酸溶液中和,近终点时加 2 滴酚酞指示剂,继续滴定至红色消失。

4.3.4.2 测定

用移液管分别加入缓冲溶液 25 mL 和碘标准溶液 20 mL,盖上瓶塞混匀,用水封口,置于暗处放置 30~45 min。加乙酸溶液 3 mL 酸化,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,近终点时加入淀粉指示剂 3 mL,继续滴定至蓝色消失为终点(或用电位滴定仪确定终点)。

4.3.4.3 空白测定

在相同的条件下,用 10 mL 氢氧化钠 A 溶液替换试样溶液,其他操作同试样测定。

4.3.5 计算

试样中三乙磷酸铝的质量分数 $X_1(\%)$,按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{c(V_0 - V) \times 0.059\ 02}{m \times 10/500} \times 100 = \frac{c(V_0 - V) \times 295.1}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_0 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.059 02——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\ \text{mol/L}$] 相当的以克表示的三乙磷酸铝的质量。

4.3.6 允许差

两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。

4.4 亚磷酸盐的测定

4.4.1 方法提要

亚磷酸盐被碘氧化,过量的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 回滴。

4.4.2 试剂和溶液

同 4.3.2。

4.4.3 仪器

同 4.3.3。

4.4.4 测定步骤

4.4.4.1 试样准备

称量约含 0.8 g 三乙磷酸铝的试样(精确至 0.000 2 g),置于 150 mL 烧杯中,加入 80 mL 水搅拌 1 h 或放置在超声波浴中超声 10 min,加氢氧化钠 A 溶液约 5 mL。在 pH 计控制下滴加氢氧化钠 A 溶液至 pH 值 = 7.3 ± 0.2 (少量的氢氧化铝沉淀,不影响测定),用水转移至具塞的 250 mL 碘量瓶中。

4.4.4.2 测定

同 4.3.4.2。

4.4.4.3 空白测定

在相同条件下,用 80 mL 水替换试样溶液,其他操作同试样 4.3.4.2。

4.4.5 计算

试样中亚磷酸盐(以亚磷酸铝计)的质量分数 X_2 (%),按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_0 - V) \times 0.05298}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_0 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V ——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样质量, g;

0.05298——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的亚磷酸铝的质量。

4.5 干燥减量测定

4.5.1 仪器

烘箱: $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

称量瓶: 直径 50 mm, 高 30 mm。

干燥器。

4.5.2 测定步骤

将称量瓶放入烘箱中在 $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ 烘 1 h 称量(精确至 0.000 2 g)。放入 5 g 试样称量(精确至 0.000 2 g)。将试样铺平成薄层, 不加盖放入烘箱中, 在 $(100 \pm 1)^\circ\text{C}$ 烘 2 h, 加盖放入干燥器中冷却至室温称量(精确至 0.000 2 g)。

4.5.3 计算

以质量分数表示的试样的干燥减量 X_3 (%), 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m ——试样的质量, g;

m_1 ——试样和称量瓶的质量, g;

m_2 ——试样和称量瓶恒重的质量, g。

4.5.4 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 15%。取其算术平均值作为测定结果。

4.6 产品检验与验收

产品的检验与验收应符合 GB/T 1604 的规定, 极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 三乙磷酸铝原药的标志、标签、包装和贮存, 应符合 GB 3796 的规定。

5.2 三乙磷酸铝原药的包装应用清洁、干燥的内衬 PVC 的铁桶或纸桶, 铁桶每桶中三乙磷酸铝原药净含量不超过 200 kg, 纸桶每桶中三乙磷酸铝原药净含量不超过 50 kg。也可采用复合塑料袋(外层为聚丙烯、内层为高压聚乙烯)包装, 每袋中三乙磷酸铝原药净含量不超过 50 kg、小包装铝箔袋和塑料袋中三乙磷酸铝原药净含量不超过 1 kg。

5.3 根据用户要求或订货协议, 可以采用其他形式的包装, 但需符合 GB 3796 的规定。

5.4 包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.5 贮运时,严防潮湿、雨淋、日晒,保持通风良好,不得与食物、种子及饲料混放,避免与皮肤接触,防止由口鼻吸入。

5.6 本品为有机磷内吸杀菌剂,对人、畜低毒,对植物安全。对皮肤、眼睛无刺激性、无腐蚀性。一般不易发生中毒事故,如发生中毒现象,应及时去医院检查治疗。使用本品应带防护手套、口罩、穿干净防护服,使用后,应用肥皂和水洗净。
