

团 体 标 准

T/CCPIA XXX-2020

吡唑醚菌酯微囊悬浮剂

Pyraclostrobin aqueous capsule suspension

(征求意见稿)

2020-XX-XX 发布

2020-XX-XX 实施

中国农药工业协会 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》给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本文件由中国农药工业协会提出。

本文件由中国农药工业协会归口。

本文件起草单位：XXX

本文件主要起草人：XXX

吡唑醚菌酯微囊悬浮剂

1 范围

本文件规定了吡唑醚菌酯微囊悬浮剂的要求、试验方法、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本文件适用于由吡唑醚菌酯原药、高分子成囊材料和必要的助剂加工制成的吡唑醚菌酯微囊悬浮剂。

注：吡唑醚菌酯的其他名称、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 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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
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—2003 农药热贮稳定性测定方法
GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法
GB/T 31737 农药倾倒性测定方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

4.1 外观

应为可流动、易测量体积的悬浮液体，久置后允许有少量分层，轻微摇动或搅动应恢复原状，不应有团块。

4.2 技术指标

吡唑醚菌酯微囊悬浮剂还应符合表 1 要求。

表1 吡唑醚菌酯微囊悬浮剂控制项目指标

项 目		指 标
吡唑醚菌酯质量分数，%		9.0 ^{+0.9} _{-0.9}
游离吡唑醚菌酯质量分数，%	≤	1.0
pH 范围		5.5~8.5
湿筛试验(通过 75 μm 试验筛)，%	≥	98
悬浮率，%	≥	90
自发分散性，%	≥	90
倾倒性	倾倒后残余物，%	≤ 5.0
	洗涤后残余物，%	≤ 0.5
持久起泡性(1 min 后泡沫量)，mL		≤ 60
冻融稳定性 ^a		合格
热储稳定性 ^a		合格
^a 正常生产时，冻融稳定性和热储稳定性试验每 3 个月至少进行一次。		

5 试验方法

安全提示：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，并保证符合国家有关法规的规定。

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 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 进行。

5.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中的 5.3.2 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 800 mL。

5.3 鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与吡唑醚菌酯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吡唑醚菌酯的保留时间的相对差值应在 1.5% 以内。

5.4 吡唑醚菌酯质量分数的测定

5.4.1 方法提要

试样用甲醇溶解，以甲醇+冰乙酸溶液为流动相，使用以 ZORBAX SB-C₁₈ 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 275 nm 下对试样中的吡唑醚菌酯进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。

5.4.2 试剂和溶液

甲醇：色谱纯。

冰乙酸。

冰乙酸溶液： Ψ （冰乙酸：水）=1:1000。

水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

吡唑醚菌酯标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.4.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外可见检测器。

色谱柱：250 mm×4.6 mm(i.d.)不锈钢柱，内装 ZORBAX SB-C₁₈、5 μm 填充物(或同等效果的色谱柱)。

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

微量进样器：50 μL 。

定量进样管：5 μL 。

超声波清洗器。

低速离心机。

5.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相： Ψ （甲醇：冰乙酸溶液）=80:20，经滤膜过滤，并进行脱气；

流速：1.0 mL/min；

柱温：30 $^{\circ}\text{C} \pm 2$ $^{\circ}\text{C}$ ；

检测波长：275 nm；

进样体积：5 μL ；

保留时间：吡唑醚菌酯约 6.9 min。

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。典型的吡唑醚菌酯微囊悬浮剂高效液相色谱图见图 1，吡唑醚菌酯微囊悬浮剂中游离吡唑醚菌酯的高效液相色谱图见图 2。

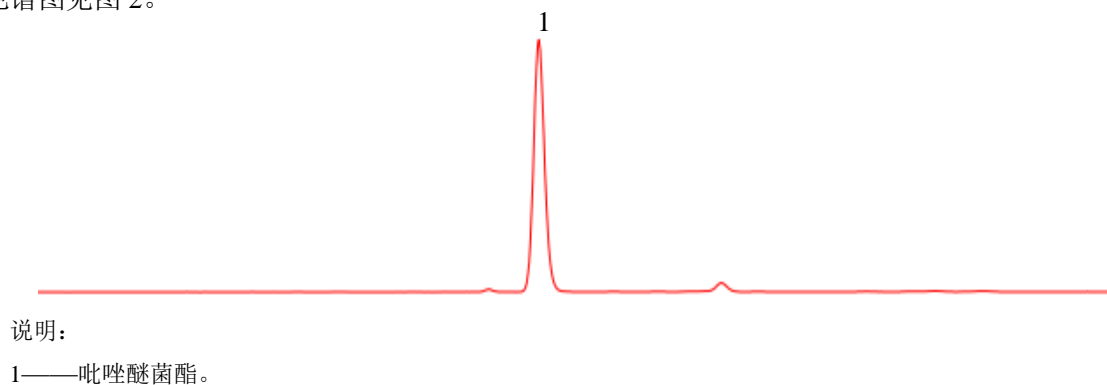
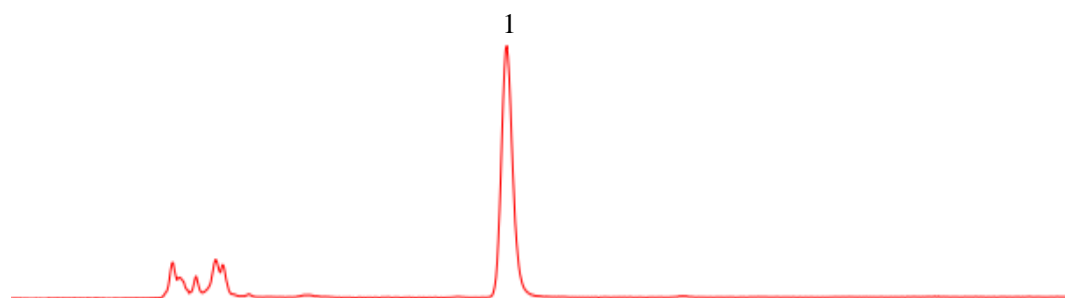


图1 吡唑醚菌酯微囊悬浮剂高效液相色谱图



说明:

1——吡唑醚菌酯。

图2 吡唑醚菌酯微囊悬浮剂中游离吡唑醚菌酯的高效液相色谱图

5.4.5 测定步骤

5.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.02 g (精确至 0.000 01 g) 吡唑醚菌酯标样, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 80 mL 甲醇, 超声波振荡 5 min, 冷却至室温, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀。

5.4.5.2 吡唑醚菌酯试样溶液的制备

称取含 0.02 g (精确至 0.000 01 g) 吡唑醚菌酯的试样, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 水使试样分散, 再加入 80 mL 甲醇, 超声波振荡 5 min, 冷却至室温, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过滤。

5.4.5.3 测定游离吡唑醚菌酯试样溶液的制备

称取 0.5 g (精确至 0.000 1 g) 试样, 置于 5 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 转移至 15 mL 离心管中, 以 5000 r/min 离心 5 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜。

5.4.5.4 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, 直至相邻两针吡唑醚菌酯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。

5.4.5.5 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中的吡唑醚菌酯峰面积分别进行平均, 试样中吡唑醚菌酯 (游离吡唑醚菌酯) 质量分数按式 (1) 计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2 \times n} \quad (1)$$

式中:

ω_1 ——试样中吡唑醚菌酯 (游离吡唑醚菌酯) 的质量分数, 以 % 表示;

A_2 ——试样溶液中吡唑醚菌酯 (游离吡唑醚菌酯) 峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量, 单位为克 (g);

ω ——标样中吡唑醚菌酯的质量分数, 以 % 表示;

A_1 ——标样溶液中吡唑醚菌酯峰面积的平均值;

m_2 ——试样 (测定游离吡唑醚菌酯试样) 的质量, 单位为克 (g);

n ——稀释因子, 测定吡唑醚菌酯的质量分数时 $n=1$, 测定游离吡唑醚菌酯质量分数时 $n=20$ 。

5.4.6 允许差

吡唑醚菌酯质量分数两次平行测定结果之差应不大于 0.3%, 取其算术平均值作为测定结果。游离吡唑醚菌酯质量分数两次平行测定结果相对偏差应不大于 5%, 取其算术平均值作为测定结果。

5.5 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

5.6 湿筛试验

按 GB/T 16150—1995 中 2.2 进行。

5.7 悬浮率的测定

称取 1.75 g (精确至 0.000 1 g) 试样, 按 GB/T 14825—2006 中 4.2 进行。将量筒底部剩余的 1/10 悬浮液及沉淀物全部转移到 100 mL 容量瓶中。用 50 mL 甲醇分三次洗涤量筒底部, 洗涤液并入容量瓶, 超声波振荡 5 min 使试样溶解, 冷却至室温, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过滤。按 5.4 测定吡唑醚菌酯质量, 计算其悬浮率。

5.8 自发分散性的测定

5.8.1 方法提要

用标准硬水将待测试样配置成适当浓度的悬浮液。在规定条件下, 于量筒中静置一定时间, 测定底部十分之一悬浮液中有效成分质量, 计算其自发分散性。

5.8.2 试剂

标准硬水: $\rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 6.0 \sim 7.0$, 按 GB/T 14825—2006 中 4.1.2 配制。

5.8.3 仪器

量筒: 250 mL, 带磨口玻璃塞, 0~250 mL 刻度间距为 20.0 cm~21.5 cm, 250 mL 刻度线与塞子底部之间距离应为 4 cm~6 cm。

玻璃吸管: 长约 40 cm, 内径约为 5 mm, 一端尖处有约 2 mm~3 mm 的孔, 管的另一端连接在相应的抽气源上。

恒温水浴: $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 水浴液面应没过量筒颈部。

5.8.4 测定步骤

在 250 mL 量筒中加入 237.5 mL ($30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 的标准硬水, 然后放于天平上, 加入 12.5 mL 样品, 记录加入样品质量 (精确至 0.000 1 g), 15 s 内完全加完。盖上塞子, 以量筒底部为轴心, 将量筒上下颠倒 1 次。打开塞子, 再垂直放入无振动的恒温水浴中, 避免阳光直射, 放置 5 min。用吸管在 10 s~15 s 内将内容物的 9/10 (即 225 mL) 悬浮液移出, 不要摇动或挑起量筒内的沉降物, 确保吸管的顶端总是在液面下几毫米处。

按 5.4 测定留在量筒底部 25 mL 悬浮液中的有效成分质量, 计算其自发分散性。

5.8.5 计算

试样中吡唑醚菌酯自发分散性按式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times \frac{10}{9} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

ω_2 ——试样的自发分散性, 以%表示;

m_1 ——配制悬浮液所取试样的质量, 单位为克 (g);

m_2 ——留在量筒底部25 mL悬浮液中有效成分的质量，单位为克（g）；

$\frac{10}{9}$ ——换算系数。

5.9 倾倒性的测定

按 GB/T 31737 进行。

5.10 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 进行。

5.11 冻融稳定性试验

5.11.1 方法提要

取一定量的试样密封，在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间做四个循环，每个循环为结冻 18 h，融化 6 h，恢复至室温，观察外观，测定游离吡唑醚菌酯质量分数、pH 值、倾倒性、悬浮率、自发分散性和湿筛试验，仍符合文件要求为合格。

5.11.2 仪器

恒温箱： $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

恒温冰箱： $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

安瓿瓶：50 mL。

医用注射器：50 mL。

5.11.3 测定步骤

取试样（至少 800 mL）于洁净的带盖螺纹口瓶中，记录质量（精确至 0.000 1 g）。将密封好的螺纹口瓶置于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温冰箱中，放置 18 h 后取出，放入 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中融化 6 h，在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间做四个循环，每个循环为：结冻 18 h，融化 6 h，恢复至室温，将螺纹口瓶分别称量，质量未发生变化的试样，于 24 h 内，观察外观，测定试样中游离吡唑醚菌酯质量分数、pH 范围、倾倒性、悬浮率和湿筛试验项目，测定结果仍符合文件要求为合格。

5.12 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中 2.1 进行，热储后，吡唑醚菌酯质量分数不低于储前的 95%，游离吡唑醚菌酯质量分数、pH 值、悬浮率、倾倒性、湿筛试验和自发分散性仍符合文件要求为合格。

6 验收和质量保证期

6.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

6.2 质量保证期

在规定的储运条件下，吡唑醚菌酯微囊悬浮剂的质量保证期，从生产日期算起为 2 年。质量保证期

内，各项指标均应符合标准要求。

7 标志、标签、包装、储运

7.1 标志、标签和包装

吡唑醚菌酯微囊悬浮剂的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 的规定。

吡唑醚菌酯微囊悬浮剂包装采用铝箔袋或阻隔瓶包装，每瓶净含量 200 mL，外包装为瓦楞纸箱，每箱净含量一般不超过 15 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。

7.2 储运

吡唑醚菌酯微囊悬浮剂储运时，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。包装件储存在通风、干燥的仓库中。

附 录 A

(资料性)

吡唑醚菌酯的其他名称、结构式和基本物化参数

本产品有效成分吡唑醚菌酯的其他名称、结构式和基本物化参数如下。

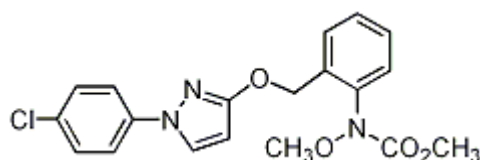
ISO通用名称: Pyraclostrobin

CAS登录号: 175013-18-0

CIPAC数字代码: 657

化学名称: *N*-[2-[[1-(4-氯苯基)吡唑-3-基]氧甲基]苯基]-*N*-甲氧基氨基甲酸甲酯

结构式:



实验式: $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$

相对分子质量: 387.8

生物活性: 杀菌

沸点: 200 °C时分解

熔点: 63.7 °C~65.2 °C

蒸气压 (mPa, 20 °C): 2.6×10^{-5} Pa

水中溶解度 (20 °C, g/L): 1.9; 有机溶剂中溶解度 (g/L, 20 °C~25 °C) 丙酮>500, 乙腈>500, 二氯甲烷>500, 乙酸乙酯>500, 正庚烷3.7, 异丙醇30.0, 甲醇100.8, 辛醇24.2, 橄榄油28.0, 甲苯>500

稳定性: 稳定时间>30 d (pH5~7, 25 °C), 水中光解DT₅₀ 1.7 d