

团 体 标 准

T/CCPIA XXXX—XXXX

克菌丹原药

Captan technical material

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - 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》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。

本文件由中国农药工业协会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

克菌丹原药

1 范围

本标准规定了克菌丹原药的技术要求、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。
本标准适用于克菌丹原药产品的质量控制。
注：克菌丹的其他名称、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 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 19138—2003 农药丙酮不溶物测定方法

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

类白色或白色固体粉末，无可见外来杂质。

4.2 技术指标

克菌丹原药应符合表1要求。

表1 克菌丹原药控制项目指标

项 目	指 标
克菌丹质量分数/%	≥95.0
灭菌丹质量分数/%	未检出
四氯化碳质量分数/%	未检出
丙酮不溶物质量分数/%	≤0.2
水分%	≤1.0
pH 范围	4.0~8.5

项 目	指 标
正常生产时，丙酮不溶物每 3 个月至少测定一次。	

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进行。用随机数表法确定取样的包装件；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

5.3.1.1 克菌丹鉴别试验

试样与克菌丹标样在 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱应没有明显区别，克菌丹标样红外光谱图见图1。

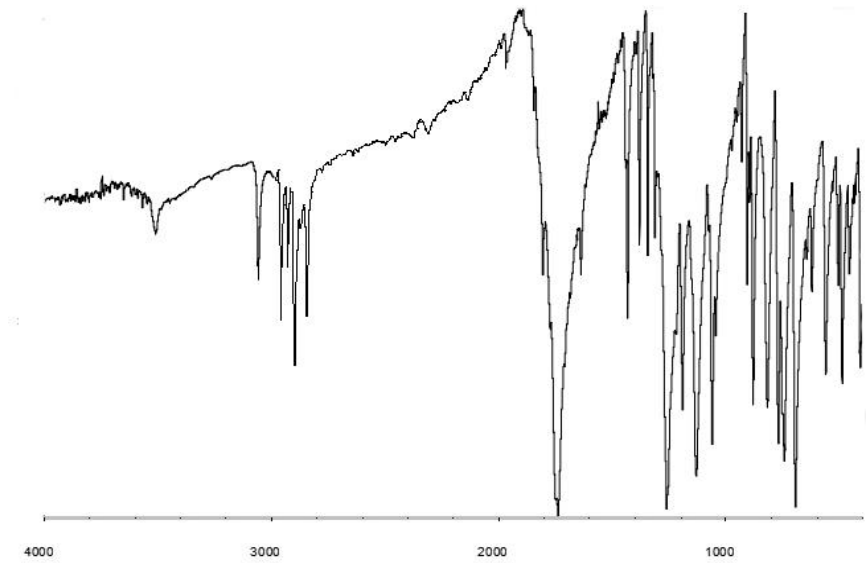


图1 克菌丹标样红外光谱图

5.3.1.2 灭菌丹鉴别试验

试样与灭菌丹标样在 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱应没有明显区别，灭菌丹标样红外光谱图见图2。

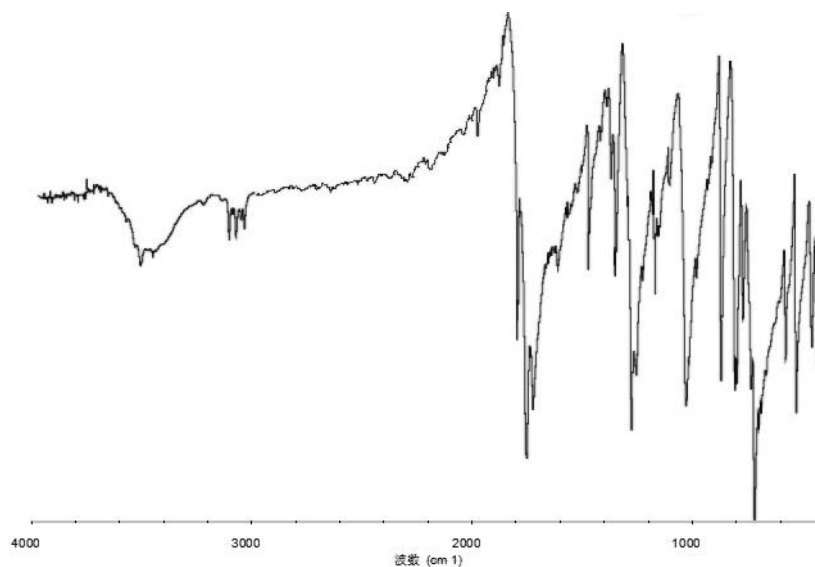


图2 灭菌丹标样红外光谱图

5.3.2 液相色谱法

5.3.2.1 克菌丹鉴别试验

本鉴别试验可与克菌丹质量分数的测定同时进行，在相同的液谱操作条件下，试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中克菌丹色谱峰的保留时间，其相对差值应在1.5 %以内。

5.3.2.2 灭菌丹鉴别试验

本鉴别试验可与灭菌丹质量分数的测定同时进行，在相同的液谱操作条件下，试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中灭菌丹色谱峰的保留时间，其相对差值应在1.5 %以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 克菌丹质量分数的测定

5.5.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+水（水用磷酸调pH = 2.6 ~ 3.0）为流动相，使用C₁₈为填料的不锈钢柱和紫外检测器在210 nm处，对试样中的克菌丹进行反相高效液相色谱分离测定，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 磷酸：分析纯。

5.5.2.3 水：重蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.4 克菌丹标样：已知克菌丹质量分数， $\omega \geq 98.5\%$ 。

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 电脑及色谱工作站。

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

5.5.3.4 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.5.3.5 微量进样器：50 μL 。

5.5.3.6 定量进样阀：5 μL 。

5.5.3.7 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： Ψ （乙腈：水）= 60：40（水用磷酸调 $\text{pH}=2.6\text{--}3.0$ ）。

5.5.4.2 流量：1 mL/min。

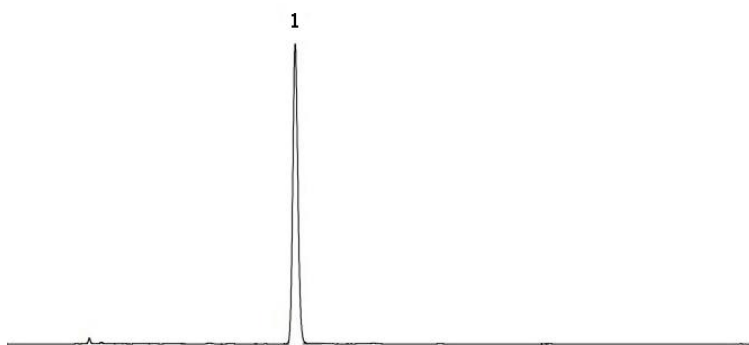
5.5.4.3 检测波长：210 nm。

5.5.4.4 柱温：室温（温度变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$ ）。

5.5.4.5 进样体积：5 μL 。

5.5.4.6 保留时间：约 7.6 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。典型的克菌丹原药高效液相色谱图见图 3。



标引序号说明：

1——克菌丹。

图3 克菌丹原药高效液相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取克菌丹标样 0.05 g（精确至 0.000 1 g），置于 50 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀备用。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取含克菌丹 0.05 g（精确至 0.000 1 g）的试样，置于 50 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀备用。

5.5.5.3 测定

在上述液谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针克菌丹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测定。

5.5.6 计算

将测得两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中的克菌丹峰面积分别进行平均，克菌丹的质量分数 ω_1 按式(1)计算

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega_2}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_1 ——试样中灭菌丹质量分数，以%表示；
 A_1 ——标样溶液中，克菌丹峰面积平均值；
 A_2 ——试样溶液中，克菌丹峰面积平均值；
 m_1 ——标样的质量，单位为克（g）；
 m_2 ——试样的质量，单位为克（g）；
 ω_2 ——标样中克菌丹的质量分数，以%表示。

5.5.7 允许差

两次测定结果之差，应不大于 1.0 %，取其算术平均值作为测定结果。

5.6 灭菌丹（杂质）质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+0.05 %磷酸水溶液为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长225 nm下对试样中的灭菌丹进行高效液相色谱分离，外标法定量。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 乙腈：色谱纯。

5.6.2.2 磷酸水：0.05 %磷酸水溶液。

5.6.2.3 灭菌丹标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.5\%$ 。

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×4.6 mm（内径）不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μm 填充物（或具有同等效果的色谱柱）。

5.6.3.4 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.6.3.5 定量进样管：5 μL 。

5.6.3.6 超声波清洗器。

5.6.4 高效液相色谱操作条件

5.6.4.1 流动相： Ψ （乙腈:0.05 %磷酸水溶液）= 60 : 40，经滤膜过滤，并进行脱气。

5.6.4.2 流速：1.0 mL/min。

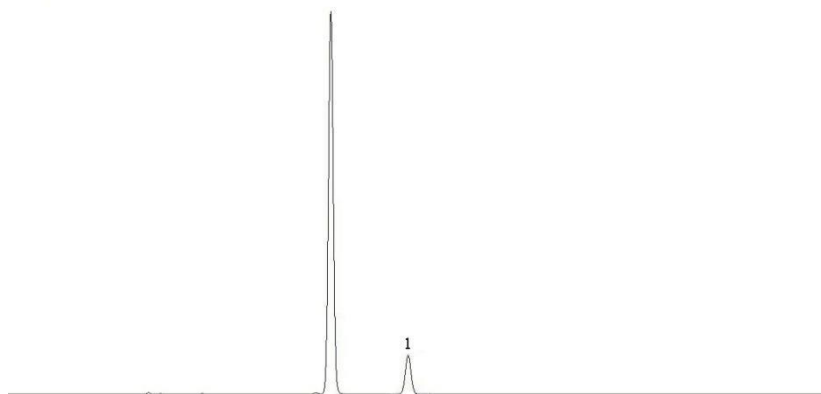
5.6.4.3 柱温：30±2 °C。

5.6.4.4 检测波长：225 nm。

5.6.4.5 进样体积：5 μ L。

5.6.4.6 保留时间：灭菌丹 8.7 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。典型的灭菌丹液相色谱图见图 4。



标引序号说明：

1——灭菌丹。

图4 灭菌丹标样的高效液相色谱图

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

称取0.025 g（精确至0.000 1 g）灭菌丹标样于50 mL容量瓶中，用乙腈超声溶解并稀释至刻度，摇匀，用移液管移取上述溶液5 mL至50 mL容量瓶中，用乙腈定容至刻度线，摇匀，备用。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取试样0.25 g（精确至0.000 1 g）于50 mL容量瓶中，用乙腈超声溶解并稀释至刻度，摇匀静置，将上层清液用过滤器过滤，滤液即为试样溶液。

5.6.5.3 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，直至相邻两针相对响应值变化小于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测定。

5.6.6 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灭菌丹峰面积分别进行平均。试样中灭菌丹质量分数按公式（2）计算：

$$\omega_3 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega_4}{A_3 \times m_4} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

ω_3 ——试样中灭菌丹质量分数，以%表示；

A_3 ——试样溶液中灭菌丹峰面积的平均值；

m_3 ——灭菌丹标样的质量，单位为克（g）；

ω_4 ——标样中灭菌丹质量分数，以%表示；

A_4 ——标样溶液中灭菌丹峰面积的平均值；

m_4 ——试样的质量，单位为克（g）。

5.6.7 允许差

质量分数两次平行测定结果之差，灭菌丹应不大于1.0%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7 四氯化碳（杂质）质量分数的测定

5.7.1 方法提要

被试物用三氯甲烷溶解，以正十二烷为内标物，使用 HP-5MS 为填充物的毛细管柱和 FID 检测器，对被试物中四氯化碳进行气相色谱分离和测定，内标法定量标物。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 三氯甲烷：色谱纯。

5.7.2.2 正十二烷：色谱纯。

5.7.2.3 内标物溶液：准确称取正十二烷约 0.025 g 置于 25 mL 容量瓶中，用三氯甲烷溶解并定容至刻度，摇匀，备用。

5.7.2.4 四氯化碳标样：已知质量分数 $\geq 98.0\%$ 。

5.7.3 仪器

5.7.3.1 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器。

5.7.3.2 色谱数据处理机。

5.7.3.3 色谱柱：HP-5MS 30 m \times 0.32 mm（i.d.）膜厚 0.25 μm （或具同等效果的色谱柱）

5.7.3.4 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.7.3.5 微量注射器：10 μL 。

5.7.3.6 超声波清洗器。

5.7.4 气相色谱操作条件

5.7.4.1 温度：柱室 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min，以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min，再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 270 $^{\circ}\text{C}$ 。保持 6 分钟。

5.7.4.2 气化室 270 $^{\circ}\text{C}$ ，检测室 270 $^{\circ}\text{C}$ 。

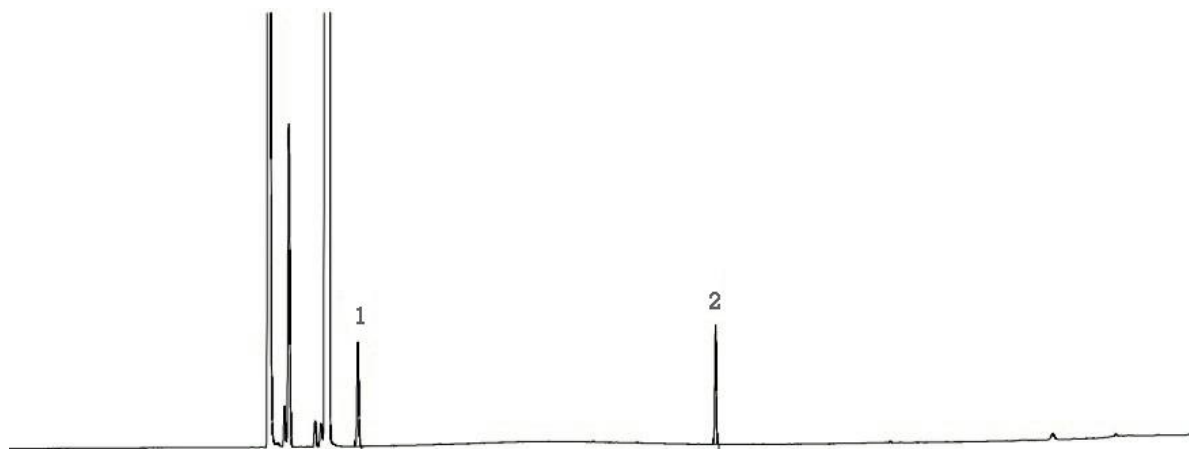
5.7.4.3 气体流量：载气（ N_2 ）1.0 mL/min，氢气 30 mL/min，空气 300 mL/min，尾吹气 30 mL/min。

5.7.4.4 进样量：1 μL 。

5.7.4.5 保留时间：四氯化碳约 4.4 min，内标物约 8.9 min。

5.7.4.6 上述操作参数可以根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。

典型的标样和试样高效液相色谱图见图 5。



标引序号说明：
1——四氯化碳。
2——正十二烷。

图5 四氯化碳标样的气相色谱图

5.7.5 测定步骤

5.7.5.1 标样溶液的制备

称取四氯化碳 0.025 g (精确至 0.000 1 g)，置于 50 mL 容量瓶中，用三氯甲烷溶解并定容至刻度，摇匀，准确移取上述标样溶液 1 mL 置于 25 mL 容量瓶中，加入 1 mL 内标溶液，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀备用。

5.7.5.2 试样溶液的制备

称取约 5 g (精确至 0.000 1 g) 试样，置于 25 mL 容量瓶中，加入适量三氯甲烷，加入 1 mL 内标物溶液，超声振荡 10 min，取出，冷却至室温后，用三氯甲烷定容至刻度，摇匀，过滤，备用。

5.7.5.3 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，直至相邻两针相对响应值变化小于 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测定。

5.7.6 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四氯化碳峰面积分别进行平均。试样中四氯化碳质量分数按公式 (3) 计算：

$$\omega_5 = \frac{r_2 \times m_5 \times \omega_6}{r_1 \times m_6} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ω_5 ——被试物中有效成分质量分数，以 % 表示；
 r_2 ——被试物溶液中有效成分与内标物峰面积比的平均值；
 m_5 ——对照物的质量，单位为克 (g)；
 ω_6 ——对照物溶液中有效成分质量分数，以 % 表示；
 r_1 ——对照物溶液中有效成分与内标物峰面积比的平均值；

m_6 ——被试物的质量，单位为克（g）；

5.7.7 允许差

质量分数两次平行测定结果之差，灭菌丹应不大于1.0%，取其算术平均值作为测定结果。

5.8 水分的测定

5.8.1 仪器设备

5.8.1.1 烘箱：100 ±2 ℃。

5.8.1.2 称量瓶：内径 10 cm，高 1 cm。

5.8.1.3 干燥器。

5.8.2 测定步骤

将称量瓶放入105 ℃烘箱中烘1 h，取出放入干燥器内冷却至室温，称量(精确至0.0002 g)。重复上述步骤，直至称量瓶质量恒定为止。在瓶内放置10 g试样，铺平，称量(精确至0.0002 g)。将称量瓶放入100 ℃烘箱中，不加盖，烘1 h后，盖上盖，取出并放入干燥器中冷却至室温，称量(精确至0.0002 g)。

5.8.3 计算

以质量分数表示的试样中干燥减量 ω_7 %按式(4)计算：

$$\omega_7 = \frac{m_7 - m_8}{m_9} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- ω_7 ——水分质量分数，以%表示；
- m_6 ——烘干前试样和称量瓶的质量，单位为克（g）；
- m_7 ——烘干后试样和称量瓶的质量，单位为克（g）；
- m_8 ——试样的质量，单位为克（g）。

5.9 pH 值的测定

按 GB/T 1601 规定执行。

5.10 丙酮不溶物的测定

按 GB/T 19138—2003 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章技术指标中除丙酮不溶物以外的所有项目。

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要求。

按第5章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

在规定的储运条件下，克菌丹原药的质量保证期，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要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签和包装

95 %克菌丹原药的标志、标签、包装应符合GB 3796 的有关规定。95 %克菌丹原药每袋净含量 25 kg、50 kg，内包装为塑料袋、外包装为聚丙烯编织袋。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。

8.2 储运

95 %克菌丹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)

克菌丹、灭菌丹和四氯化碳的其他名称、结构式和基本物化参数

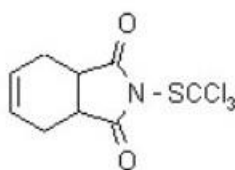
A.1 本产品有效成分克菌丹的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO通用名称：Captan；

——CAS登录号：[133-06-2]；

——化学名称：N-二氯甲硫基-4-环己烯-1, 2-二甲酰亚胺；

——结构式：

——分子式：C₉H₈Cl₂NO₂S；

——相对分子质量：300.6；

——生物活性：杀菌。

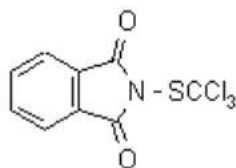
A.2 本产品杂质灭菌丹的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO通用名称：Folpet；

——CAS登录号：[133-07-3]；

——化学名称：N-(三氯甲硫基)酞酰亚胺；

——结构式：

——分子式：C₉H₄Cl₃NO₂S；

——相对分子质量：296.6；

——生物活性：杀菌。

A.3 本产品杂质四氯化碳的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

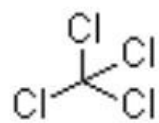
——ISO通用名称：Carbon tetrachloride；

——CAS登录号：[56-23-5]；

——化学名称：四氯化碳；

——结构式：

T/CCPIA XXXX—XXXX



——分子式：CCl₄；

——相对分子质量：153.84。
