

团 体 标 准

T/CCPIA xxx-2022

敌草快二氯盐母药

Diquat dichloride technical concentrate

(征求意见稿)

2022 - 00 - 00 发布

2022 - 00 - 00 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这些专利的责任。

本文件由中国农药工业协会提出并归口。

本文件起草单位：XXX、XXX、XXX。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX。

敌草快二氯盐母药

1 范围

本文件规定了敌草快二氯盐母药的技术要求、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。

本文件适用于敌草快二氯盐母药产品的质量控制。

注：敌草快二氯盐、敌草快阳离子、2,2'-二联吡啶、1,2-二氯乙烷和2,2':6',2''-三联吡啶的其他名称、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 28136—2011 农药水不溶物测定方法

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

NY/T 4119—2022 农药产品中有效成分含量测定通用分析方法 高效液相色谱法

HG/T 5245—2017 敌草快母药

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

均相液体，无可见的悬浮物和沉淀。

4.2 技术指标

敌草快二氯盐母药应符合表1的要求。

表1 敌草快二氯盐母药控制项目指标

项 目	指 标
敌草快二氯盐质量分数/%	42.0 ^{+2.1} _{-2.1}
敌草快阳离子质量分数/%	30.3 ^{+1.5} _{-1.5}
氯离子质量分数 ^a /%	≥11.1
2,2′-二联吡啶质量分数 ^a /%	≤0.075
1,2-二氯乙烷质量分数 ^a /%	≤0.001
总三联吡啶质量分数 ^a /（mg/kg）	≤1.0
pH	3.5~7.0
水不溶物 ^a /%	≤0.3
低温稳定性 ^a	冷储后，离心管底部离析物的体积不大于0.3 mL。
热储稳定性 ^a	热储后，敌草快二氯盐质量分数应不低于热储前测得质量分数的95%，2,2′-二联吡啶、1,2-二氯乙烷和总三联吡啶质量分数、pH仍应符合本文件要求。
^a 正常生产时，氯离子质量分数、2,2′-二联吡啶质量分数、1,2-二氯乙烷质量分数、总三联吡啶质量分数、低温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

警告：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1000 mL。

5.3 鉴别试验

5.3.1 敌草快二氯盐鉴别试验

液相色谱法——本鉴别试验可与敌草快二氯盐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敌草快阳离子色谱峰的保留时间，其相对差应在1.5%以内。

5.3.2 氯离子鉴别试验

离子色谱法——本鉴别试验可与氯离子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氯化钠标样溶液中氯离子色谱峰的保留时间，其相对差应在1.5%以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 敌草快二氯盐（敌草快阳离子）质量分数的测定

5.5.1 方法提要

按 HG/T 5245—2017 中4.5规定执行。试样用水溶解，以庚烷磺酸钠缓冲溶液+乙腈为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长310 nm下对试样中的敌草快二氯盐进行反相高效液相色谱分离，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 庚烷磺酸钠。

5.5.2.4 磷酸。

5.5.2.5 三乙胺。

5.5.2.6 敌草快二氯盐标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ ，使用前先将标样放入烘箱中，在 105 °C 下烘至恒重。

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

5.5.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.5.3.4 定量进样管：5 μL 。

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：称取 3.64 g 庚烷磺酸钠，溶于 900 mL 二次蒸馏水中，加入 16 mL 磷酸，用三乙胺调 pH 至 2.1，再加入 100 mL 乙腈，混合均匀后，经滤膜过滤，并进行脱气。

5.5.4.2 流速：1.0 mL/min。

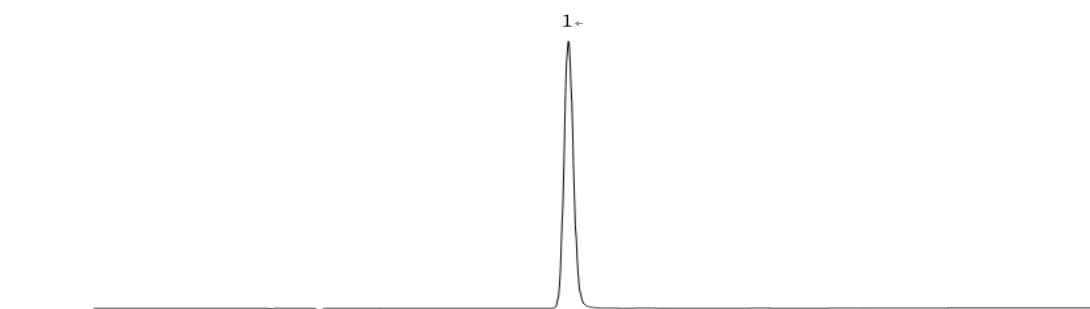
5.5.4.3 柱温：室温(温度变化不大于 2 °C)。

5.5.4.4 检测波长：310 nm。

5.5.4.5 进样体积：5 μL 。

5.5.4.6 保留时间：敌草快阳离子约 5.7 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。典型的敌草快二氯盐母药高效液相色谱图见图1。



标引序号说明：

1——敌草快阳离子。

图1 敌草快二氯盐母药高效液相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取0.1 g（精确至0.000 1 g）敌草快二氯盐标样，置于50 mL容量瓶中，加水振摇使之溶解，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液于另一50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取含0.1 g（精确至0.000 1 g）敌草快二氯盐的试样，置于50 mL容量瓶中，加水振摇使之溶解，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液于另一50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.3 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，直至相邻两针敌草快阳离子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的敌草快阳离子峰面积分别进行平均，试样中敌草快二氯盐的质量分数按式（1）计算，敌草快阳离子的质量分数按式（2）计算：

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

$$\omega_2 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_1 ——试样中敌草快二氯盐的质量分数，以百分数（%）表示；

A_2 ——试样溶液中敌草快阳离子峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——标样中敌草快二氯盐的质量分数，以百分数（%）表示；

A_1 ——标样溶液中敌草快阳离子峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

ω_2 ——试样中敌草快阳离子的质量分数，以百分数（%）表示；

M_1 ——敌草快阳离子摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol），（ $M_1=184.24$ ）；

M_2 ——敌草快二氯盐摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol），（ $M_2=255.14$ ）。

5.5.7 允许差

敌草快二氯盐质量分数两次平行测定结果之差应不大于 0.8%，取其算术平均值作为测定结果。

5.6 氯离子质量分数的测定

5.6.1 方法提要

按 NY/T 4119—2022 中附录 C 规定执行。试样用水溶解，以氢氧化钾溶液为淋洗液，使用阴离子分析柱和具有电导检测器的离子色谱仪，对试样中的氯离子进行离子色谱分离，外标法定量。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 氢氧化钾。

5.6.2.2 水：超纯水。

5.6.2.3 氯化钠标样：已知质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 离子色谱仪：具有电导检测器。

5.6.3.2 色谱柱：250 mm×4.0 mm（i.d.）Dionex IonPac AS11-HC 阴离子分析柱。

5.6.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.22 μm 。

5.6.3.4 定量进样管：25 μL 。

5.6.4 离子色谱操作条件

5.6.4.1 淋洗液：氢氧化钾溶液， $c=12\text{ mmol/L}$ 。

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 $^{\circ}\text{C}$ ）。

5.6.4.4 电导池温度：35 $^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.4.5 进样体积：10 μL 。

5.6.4.6 保留时间：氯离子约 2.6 min。

5.6.4.7 上述离子色谱操作条件，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。典型的敌草快二氯盐母药（测定氯离子）离子色谱图见图 2。



标引序号说明：

1——氯离子。

图2 敌草快二氯盐母药（测定氯离子）离子色谱图

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 01 g）氯化钠标样，置于100 mL容量瓶中，加水振摇使之溶解，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液于另一100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取含0.015 g（精确至0.000 1 g）氯离子的试样，置于100 mL容量瓶中，加水振摇使之溶解，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液于另一100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.6.5.3 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，直至相邻两针氯离子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。

5.6.6 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的氯离子峰面积分别进行平均，试样中氯离子的质量分数按式（3）计算：

$$\omega_3 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega}{A_3 \times m_4} \times \frac{M_3}{M_4} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ω_3 ——试样中氯离子的质量分数，以百分数（%）表示；

A_4 ——试样溶液中氯离子峰面积的平均值；

m_3 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——标样中氯化钠的质量分数，以百分数（%）表示；

A_3 ——标样溶液中氯离子峰面积的平均值；

m_4 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

M_3 ——氯化钠标样中氯离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_3=35.45$ ）；

M_4 ——氯化钠的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_4=58.44$ ）。

5.7 2,2'-二联吡啶质量分数的测定

5.7.1 方法提要

按 HG/T 5245—2017 中4.6规定执行。试样用三氯甲烷萃取，以邻苯二甲酸二乙酯为内标物，使用以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2,2'-二联吡啶进行气相色谱分离，内标法定量（本方法定量限为50 mg/kg）。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 三氯甲烷。

5.7.2.2 2,2'-二联吡啶标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.7.2.3 内标物：邻苯二甲酸二乙酯，应不含有干扰分析的杂质。

5.7.2.4 内标溶液：称取 6.0 g 邻苯二甲酸二乙酯，置于 500 mL 容量瓶中，用三氯甲烷溶解并稀释至刻度，摇匀。

5.7.2.5 NaOH 溶液： $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$ 。

5.7.2.6 HCl 溶液： $c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$ 。

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 色谱柱：30 m×0.32 mm (i.d.) 毛细柱，内壁涂 5%-苯基-甲基聚硅氧烷固定液，膜厚 0.25 μm （或具有同等效果的色谱柱）。

5.7.4 气相色谱操作条件

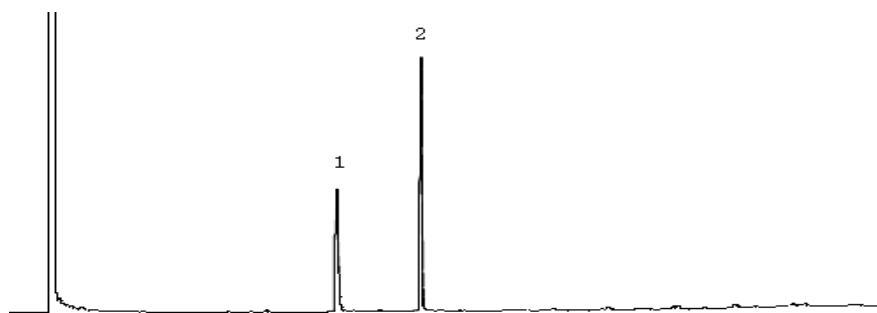
5.7.4.1 温度：柱室 100 $^{\circ}\text{C}$ （保持 3 min），以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 min；气化室 250 $^{\circ}\text{C}$ ；检测器室 260 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.7.4.2 气体流量(mL/min)：载气(N_2) 2.0，氢气(H_2) 40，空气 300。

5.7.4.3 进样体积：1 μL 。

5.7.4.4 保留时间：2,2'-二联吡啶约 7.8 min，邻苯二甲酸二乙酯约 9.7 min。

5.7.4.5 上述色谱操作条件，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。典型的敌草快二氯盐母药（测定 2,2'-二联吡啶）气相色谱图见图 3。



标引序号说明：

1——2, 2'-二联吡啶；

2——邻苯二甲酸二乙酯。

图3 敌草快二氯盐母药（测定 2, 2'-二联吡啶）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0.02 g(精确至0.000 01 g) 2, 2'-二联吡啶标样，置于100 mL容量瓶中，用移液管移取2 mL内标溶液至该容量瓶中，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。

5.7.5.2 试样溶液的制备

称取30 g(精确至0.1 g)试样，用 NaOH 溶液或 HCl 溶液将 pH 调至7.5。用70 mL三氯甲烷分3次萃取(取下层清液)至100 mL容量瓶中，用移液管移取2 mL内标溶液至该容量瓶中，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。

5.7.5.3 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 2, 2'-二联吡啶与内标物峰面积的比相对变化小于 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的 2, 2'-二联吡啶与内标物峰面积之比分别进行平均，试样中 2, 2'-二联吡啶的质量分数按式（4）计算：

$$\omega_4 = \frac{r_2 \times m_5 \times \omega}{r_1 \times m_6} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ω_4 ——试样中2, 2'-二联吡啶的质量分数，以百分数（%）表示；

r_2 ——试样溶液中2, 2'-二联吡啶与内标物峰面积之比的平均值；

m_5 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——标样中2, 2'-二联吡啶的质量分数，以百分数（%）表示；

r_1 ——标样溶液中2, 2'-二联吡啶与内标物峰面积之比的平均值；

m_6 ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.7.7 允许差

2,2'-二联吡啶质量分数两次平行测定结果相对差应不大于 30%，取其算术平均值作为测定结果。

5.8 1,2-二氯乙烷质量分数的测定

5.8.1 方法提要

试样用三氯甲烷萃取，以正十二烷为内标物，使用以硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇涂壁的石英毛细管柱和氢火焰离子化检测器，对试样中的1,2-二氯乙烷进行气相色谱分离，内标法定量（本方法定量限为0.7 mg/kg）。

5.8.2 试剂和溶液

5.8.2.1 三氯甲烷。

5.8.2.2 1,2-二氯乙烷标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.8.2.3 内标物：正十二烷，应不含有干扰分析的杂质。

5.8.2.4 内标溶液：称取 0.07 g 正十二烷，置于 250 mL 容量瓶中，用三氯甲烷溶解并稀释至刻度，摇匀。

5.8.3 仪器

5.8.3.1 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器。

5.8.3.2 色谱柱：30 m×0.32 mm (i.d.) 毛细柱，内壁涂硝基对苯二甲酸改性的聚乙二醇固定液，膜厚 0.25 μm （或具有同等效果的色谱柱）。

5.8.4 气相色谱操作条件

5.8.4.1 温度：柱室 40 $^{\circ}\text{C}$ （保持 6 min），以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，再以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4 min；气化室 260 $^{\circ}\text{C}$ ；检测器室 260 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.8.4.2 气体流量(mL/min)：载气(N_2) 2.0，氢气(H_2) 40，空气 300。

5.8.4.3 分流比：5 : 1。

5.8.4.4 进样体积：1 μL 。

5.8.4.5 保留时间：1,2-二氯乙烷约 5.2 min，正十二烷约 8.2 min。

5.8.4.6 上述色谱操作条件，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。典型的敌草快二氯盐母药（测定 1,2-二氯乙烷）气相色谱图见图 4。

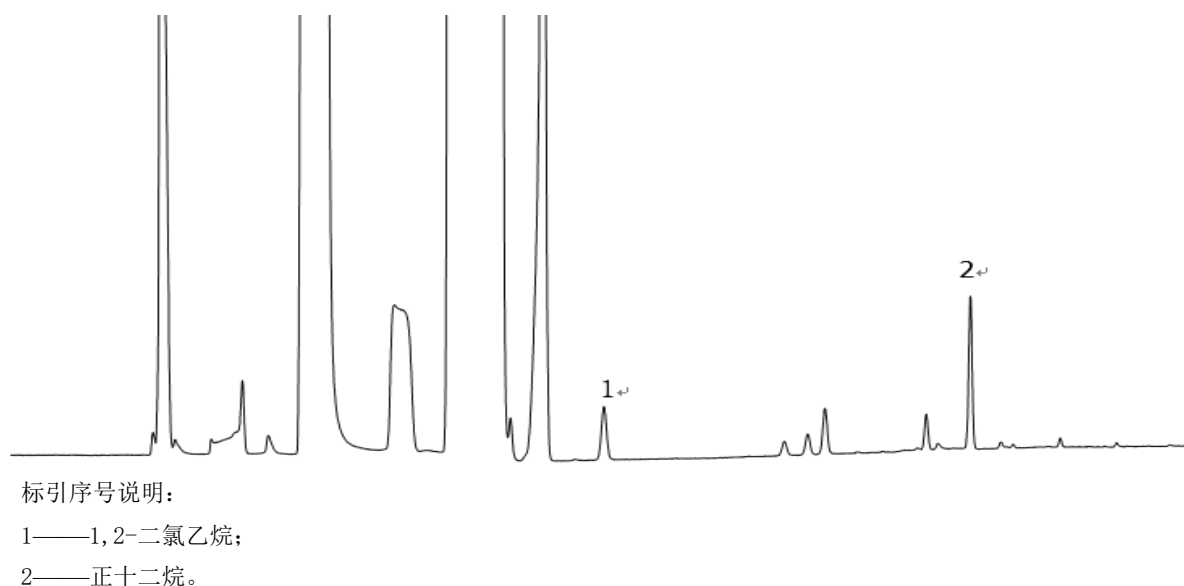


图4 敌草快二氯盐母药（测定 1,2-二氯乙烷）气相色谱图

5.8.5 测定步骤

5.8.5.1 标样溶液的制备

称取0.05 g(精确至0.000 1 g)1,2-二氯乙烷标样，置于250 mL容量瓶中，用三氯甲烷溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液至100 mL容量瓶中，再用移液管移取1 mL内标溶液至该容量瓶中，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。

5.8.5.2 试样溶液的制备

称取50 g(精确至0.1 g)试样，置于分液漏斗中，用70 mL三氯甲烷分3次萃取(取下层清液)至100 mL容量瓶中，再用移液管移取1 mL内标溶液至该容量瓶中，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。

5.8.5.3 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 1,2-二氯乙烷与内标物峰面积的比相对变化小于 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。

5.8.6 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的 1,2-二氯乙烷与内标物峰面积之比分别进行平均，试样中 1,2-二氯乙烷的质量分数按式（5）计算：

$$\omega_5 = \frac{r_4 \times m_7 \times \omega}{r_3 \times m_8 \times 50} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ω_5 ——试样中1,2-二氯乙烷的质量分数，以百分数（%）表示；

r_4 ——试样溶液中1,2-二氯乙烷与内标物峰面积之比的平均值；

m_7 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——标样中1,2-二氯乙烷的质量分数，以百分数（%）表示；
 r_3 ——标样溶液中1,2-二氯乙烷与内标物峰面积之比的平均值；
 m_s ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
 50——稀释因子。

5.8.7 允许差

1,2-二氯乙烷质量分数两次平行测定结果相对差应不大于 30%，取其算术平均值作为测定结果。

5.9 总三联吡啶质量分数的测定

5.9.1 方法提要

按 HG/T 5245—2017 中4.8规定执行。将样品中的三联吡啶及其异构体用乙酸乙酯萃取，然后将萃取液通过固相萃取柱（SPE）滤除其他杂质，用高效液相色谱—串联四级杆质谱联用仪，采用多重反应监测模式（MRM），对样品中的总三联吡啶质量分数进行测定（本方法定量限为0.2 mg/kg）。

5.9.2 试剂和溶液

5.9.2.1 乙酸乙酯。

5.9.2.2 乙腈：色谱级。

5.9.2.3 二乙胺。

5.9.2.4 三氟乙酸。

5.9.2.5 2,2':6',2''-三联吡啶标样：已知 2,2':6',2''-三联吡啶质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

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

5.9.2.7 氯化钠溶液：室温下饱和溶液(约 6 mol/L)。

5.9.2.8 乙酸乙酯-三氟乙酸溶液：依次加入 100 mL 乙酸乙酯、5 mL 三氟乙酸至玻璃瓶中，混匀，备用。

5.9.2.9 乙腈-三氟乙酸溶液：先将 70 mL 乙腈和 30 mL 水在玻璃瓶中混合，再加入 1 mL 三氟乙酸至该容量瓶中，混匀，备用。

5.9.2.10 乙腈-二乙胺溶液：将 70 mL 乙腈和 30 mL 水在玻璃瓶中混合，再加入 5 mL 二乙胺至该容量瓶中，混匀，备用(此溶液需随用随配)。

5.9.2.11 流动相 A：在 1000 mL 水中加入 2 mL 二乙胺，混匀，脱气，备用。

5.9.2.12 流动相 B：在 1000 mL 乙腈中加入 2 mL 二乙胺，混匀，脱气，备用。

5.9.2.13 2,2':6',2''-三联吡啶标样溶液：称取约 0.012 g（精确至 0.000 01 g）2,2':6',2''-三联吡啶标样于 25 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，得标样母液 A。移取 1.0 mL 标样母液 A 至 10 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，得标样母液 B。再移取 0.5 mL 标样母液 B 至 50 mL 容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，得标样溶液。

5.9.3 仪器

5.9.3.1 高效液相色谱—串联四级杆质谱联用仪。

5.9.3.2 色谱柱：150 mm×4.6 mm(i.d.)不锈钢柱，内装 C₈、5 μm 填充物（或具有同等效果的色谱柱）。

5.9.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

5.9.3.4 实验室用离心机：转速不低于 2500 r/min。

5.9.3.5 Oasis MCX 或等效的强阳离子固相萃取柱(SPE)：载样量 60 mg；粒径 30 μm。

5.9.3.6 超声波清洗器。

5.9.4 操作条件

5.9.4.1 流动相：检测过程中对 A 溶液与 B 溶液比例进行梯度设定(具体设定内容见表 2)。

表2 流动相设定条件

时间/min	%A	%B
0	35	65
3	35	65
3.5	0	100
7.5	0	100
7.6	35	65
12	35	65

5.9.4.2 流速：0.5 mL/min。

5.9.4.3 柱温：40 °C±2 °C。

5.9.4.4 进样体积：20 μL。

5.9.4.5 保留时间：2, 2':6', 2"-三联吡啶约 3.9 min，其他异构体因样品而定。

5.9.5 质谱条件

5.9.5.1 扫描方式：多重反应监测模式(MRM)。

5.9.5.2 离子源：ESI(+).

5.9.5.3 源温：130 °C。

5.9.5.4 脱溶剂气温度：350 °C。

5.9.5.5 锥孔电压：40 V。

5.9.5.6 碰撞气体：氩气。

5.9.5.7 碰撞能量：30 eV。

5.9.5.8 MRM 通道设定(m/z)：234→78；234→130；234→155；234→207。其中 234 是母离子，78、130、155 和 207 为碎片离子。

5.9.6 实验步骤

步骤 1: 称取 3.0 g 试样于离心管中, 依次加入 0.1 mL 二乙胺和 2 mL 氢氧化钠溶液, 再加入 10 mL 乙酸乙酯, 盖紧盖子, 翻转数次至混合均匀, 静置 5 min, 然后在离心机中以 2 500 r/min 的转速离心 2 min 分层。

步骤 2: SPE 柱的预处理: 按照 3 mL 乙腈→2 mL 水→3 mL 氯化钠溶液→3 mL 水→3 mL 乙腈的顺序依次淋洗每个 SPE 柱。备用 2 根经过预处理 SPE 柱(以下简称柱 1、柱 2)。

步骤 3: 准确移取 5 mL 离心分层后样品上层清液, 将清液注入柱 1, 再移取 2 mL 乙酸乙酯洗脱柱 1, 收集所有洗脱液, 向其中加入 0.75 mL 三氟乙酸进行酸化, 得溶液 A 于试管中。再将溶液 A 注入柱 2, 使其通过柱 2, 用 2 mL 乙酸乙酯-三氟乙酸溶液冲洗该试管, 之后将该洗涤液通过柱 2, 再移取 2 mL 乙腈-三氟乙酸溶液淋洗柱 2, 此时所有洗涤液不收集。最后, 准确移取 2 mL 乙腈-二乙胺溶液于柱 2 中进行洗脱, 收集该洗脱液 B, 即为最终试样溶液。

5.9.7 三联吡啶异构体的确定

MRM响应值 R 按式(6)计算:

$$R = \frac{As_{234 \rightarrow 78} + As_{234 \rightarrow 155}}{As_{234 \rightarrow 207} + As_{234 \rightarrow 130}} \quad (6)$$

式中:

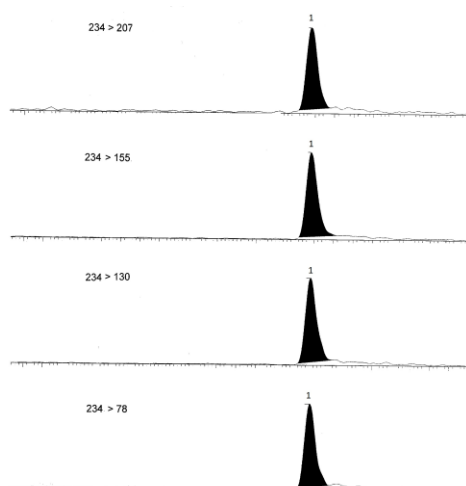
$As_{234 \rightarrow 78}$ ——234→78 m/z 通道的峰面积;

$As_{234 \rightarrow 155}$ ——234→155 m/z 通道的峰面积;

$As_{234 \rightarrow 207}$ ——234→207 m/z 通道的峰面积;

$As_{234 \rightarrow 130}$ ——234→130 m/z 通道的峰面积。

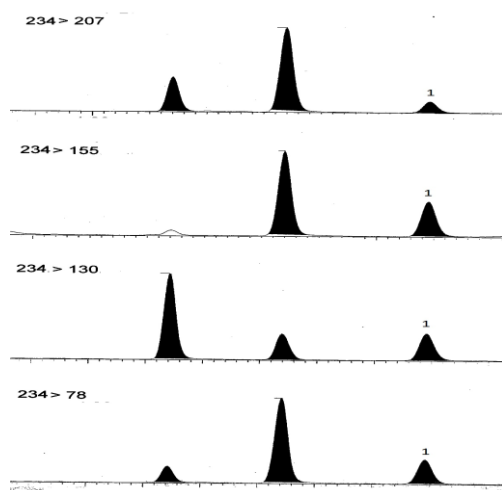
对于每个样品溶液在上述通道所检测出的峰, 若计算所得 R 值在标样溶液 R 值的 0.5 倍至 1.5 倍范围内, 则该峰是三联吡啶异构体, 否则不是三联吡啶异构体。典型的 2, 2':6', 2''-三联吡啶标样及样品中总三联吡啶测定离子流图分别见图 5、图 6。



标引序号说明:

1——2, 2':6', 2''-三联吡啶。

图5 2, 2':6', 2''-三联吡啶标样的离子流图



标引序号说明：

1——2, 2':6', 2''-三联吡啶。

图6 样品中总三联吡啶测定的离子流图

5.9.8 计算

选取 234→155 m/z 通道，总三联吡啶的质量分数按式(7)进行：

$$\omega_6 = \frac{A_w [(m_7 \times 0.5) / (25 \times 10 \times 50)] \omega}{(m_8 / 10) (5 / 2) A_s} \times 10^4 = \frac{A_w \times m_7 \times \omega}{6250 \times m_8 \times A_s} \times 10^4 \dots\dots\dots (7)$$

式中：

ω_6 ——试样中总三联吡啶的质量分数，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A_w ——试样溶液中三联吡啶各个异构体在234→155 m/z 通道的峰面积之和；

m_7 ——2, 2':6', 2''-三联吡啶标样的质量的数值，单位为克 (g)；

ω ——标样中2, 2':6', 2''-三联吡啶的质量分数，以百分数 (%) 表示；

m_8 ——试样的质量的数值，单位为克 (g)；

A_s ——标样溶液中2, 2':6', 2''-三联吡啶在234→155 m/z 通道的峰面积；

6 250——转换系数。

5.10 pH 的测定

按 GB/T 1601 规定执行。

5.11 水不溶物的测定

称取20 g (精确至0.01 g) 试样，按 GB/T 28136—2011 中3.3规定执行。

5.12 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中2.1规定执行。

5.13 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2021 中4.4.1规定执行。热储前后试样的质量变化率应不大于1%。

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章技术指标中除氯离子质量分数、2,2'-二联吡啶质量分数、1,2-二氯乙烷质量分数、总三联吡啶质量分数、低温稳定性和热储稳定性以外的所有项目。

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 8.2 的储运条件下，敌草快二氯盐母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

敌草快二氯盐母药的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 的规定；敌草快二氯盐母药应采用清洁的塑料桶或衬塑铁桶包装，注意不能使其接触金属。每桶净含量200 kg或200 L。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 3796 的有关规定。

8.2 储运

敌草快二氯盐母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)

敌草快二氯盐、敌草快阳离子、2,2'-二联吡啶、1,2-二氯乙烷和2,2':6',2''-三联吡啶的其他名称、结构式和基本物化参数

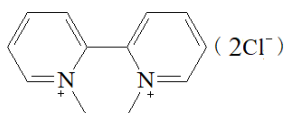
A.1 敌草快二氯盐的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO通用名称：Diquat dichloride；

——CAS登录号：[4032-26-2]；

——化学名称：1,1'-亚乙基-2,2'-联吡啶二氯盐；

——结构式：



——分子式： $C_{12}H_{12}Cl_2N_2$ ；

——相对分子质量：255.14；

——生物活性：除草；

——蒸气压（25℃）：小于10 Pa；

——溶解度（20℃）：水中700 g/L；微溶于乙醇和羟基溶剂，不溶于非极性有机溶剂；

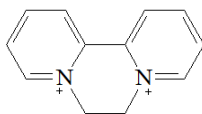
——稳定性：在酸性和中性溶液中稳定，在碱性条件下不稳定。

A.2 敌草快阳离子的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO通用名称：Diquat；

——化学名称：1,1'-亚乙基-2,2'-联吡啶阳离子；

——结构式：



——分子式： $C_{12}H_{12}N_2$ ；

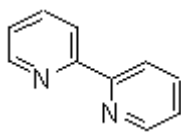
——相对分子质量：184.24。

A.3 2,2'-二联吡啶的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——英文名称：2,2'-Dipyridyl；

——CAS登录号：[366-18-7]；

——结构式：



——分子式： $C_{10}H_8N_2$ ；

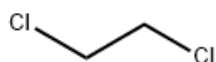
——相对分子质量：156.19。

A.4 1,2-二氯乙烷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——英文名称：1,2-Dichloroethane；

——CAS登录号：[107-06-2]；

——结构式：



——分子式： $C_2H_4Cl_2$ ；

——相对分子质量：98.96；

——熔点：35 °C；

——沸点：83.5 °C；

——溶解度：微溶于水，可混溶于乙醇、乙醚、氯仿和多数有机溶剂。

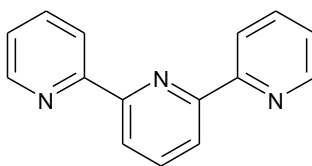
A.5 2,2':6',2''-三联吡啶的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——英文名称：2,2':6',2''-Terpyridine；

——中文别名： α, α, α -三联吡啶；

——CAS登录号：[1148-79-4]；

——结构式：



——分子式： $C_{15}H_{11}N_3$ ；

——相对分子质量：233.3。