ICS 65.100.30
G25

中华人民共和国国家标准

GB ××××—××××

甲基硫菌灵原药

Thiophanate-methyl technical

（报批稿）

200×-××-××发布　　200×-××-××实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　　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。

本标准修改采用 FAO 规格 262/TC/S/F(1993) 《Thiophanate-methyl technical》。

本标准修改采用国外先进标准的方法为重新起草法。

本标准与FAO《Thiophanate-methyl technical》的主要技术差异：

1) 本标准规定DAP(2,3-二氨基吩嗪)质量分数≤5.0 mg/kg，FAO规格规定DAP(2,3-二氨基吩嗪)质量分数≤0.5 mg/kg。

2) 本标准规定 pH值范围指标，FAO规格相应规定的是酸度指标。

3) 本标准规定干燥减量指标，FAO规格未控制该项指标。

本标准自实施之日起，原化工行业标准HG 2462.1-1993 《甲基硫菌灵原药》作废。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)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：江苏蓝丰生物化工股份有限公司、海利贵溪化工农药有限公司、江苏龙灯化学有限公司。

本标准主要起草人：梅宝贵、邢红、谢印刚、黄新华、冯秀珍、马林。

甲基硫菌灵原药

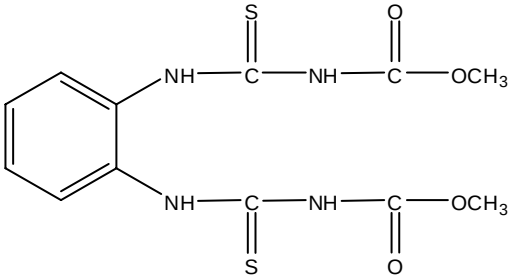
该产品有效成分甲基硫菌灵的其它名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO通用名称：Thiophanate-methyl

CIPAC数字代码：262

化学名称：4,4′-(1,2-亚苯基)双(3-硫代脲基甲酸甲酯)

结构式:



实验式：$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$

相对分子质量：342.40(按2005国际相对原子质量计)

生物活性：杀菌剂

沸点：172℃(分解)

蒸汽压(25℃)：0.0095 mPa

溶解性(23℃)：水 26.6 mg/L，丙酮 58 g/kg，三氯甲烷 26 g/kg，环己酮 43 g/kg,甲醇 29 g/kg，乙腈 24 g/kg，乙酸乙酯 11.9 g/kg；微溶于正己烷

稳定性：在室温、中性水溶液中稳定；对空气和阳光稳定；在室温、弱酸性溶液中非常稳定；可与铜盐形成络合物，在植物组织及悬浮液中长期贮存时可形成多菌灵

1 范围

本标准规定了甲基硫菌灵原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由甲基硫菌灵及其生产中产生的杂质组成的甲基硫菌灵原药。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

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

3 要求

3.1 外观

白色至灰色粉末。

3.2 技术指标

甲基硫菌灵原药还应符合表1要求。

表1　甲基硫菌灵原药控制项目指标

项　　目	指　　标
甲基硫菌灵质量分数/% ≥	95.0
HAP(2-氨基-3-羟基吩嗪)[a]质量分数/(mg/kg) ≤	0.5
DAP(2,3-二氨基吩嗪)[a]质量分数/(mg/kg) ≤	5.0
pH值范围	5.0～8.0
干燥减量/% ≤	0.5
a 正常生产时，HAP质量分数、DAP质量分数每3个月至少测定一次。	

4　试验方法

4.1　抽样

按GB/T 1605-2001中“商品原药采样”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100 g。

4.2　鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与甲基硫菌灵含量的测定同时进行。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甲基硫菌灵的保留时间，其相对差值应在1.5% 以内。

红外光谱法——试样与甲基硫菌灵标样在4000 cm^{-1}～400 cm^{-1}范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。甲基硫菌灵标样红外光谱图见图1。

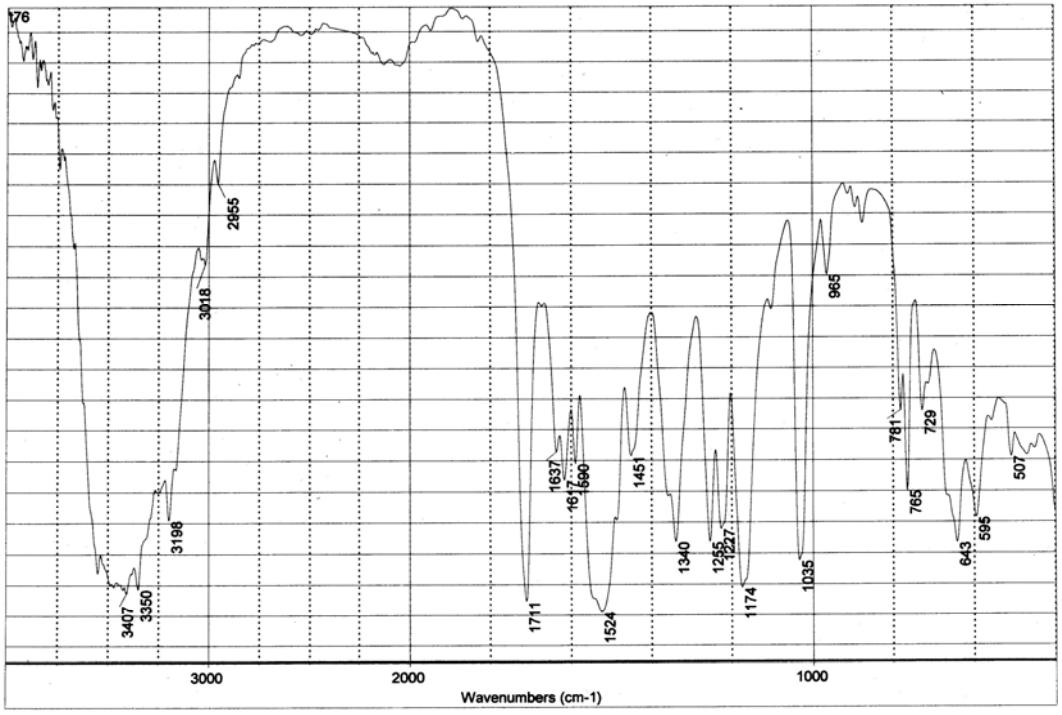


图1　甲基硫菌灵标样的红外光谱图

4.3　甲基硫菌灵质量分数的测定

4.3.1　方法提要

试样用甲醇溶解，以甲醇＋水为流动相，使用以 Hypersil-ODS为填料的不锈钢柱和紫外检测器(269 nm)，对试样中的甲基硫菌灵进行高效液相色谱分离，外标法定量。

4.3.2　试剂和溶液

甲醇：色谱纯；

水：新蒸二次蒸馏水；

甲基硫菌灵标样：已知甲基硫菌灵质量分数，ω≥98.0%。

4.3.3　仪器

高效液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器；

色谱数据处理机；

色谱柱：200 mm ×4.6 mm(i.d.)不锈钢柱，内装 Hypersil-ODS、5 μm 填充物；

过滤器：滤膜孔径约0.45 μm；

微量进样器：50 μL；

定量进样管：10 μL；

超声波清洗器。

4.3.4　高效液相色谱操作条件

流动相：ψ(甲醇:水)=60:40，经滤膜过滤，并进行脱气；

流速：1.0 mL/min；

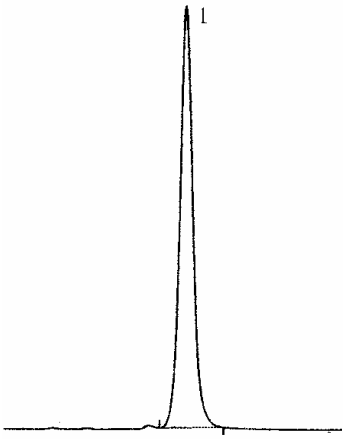
柱温：室温；

检测波长：269 nm；

进样体积：10 μL；

保留时间：甲基硫菌灵 约4.8 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。典型的甲基硫菌灵原药高效液相色谱图见图2。



1－甲基硫菌灵。

图2　甲基硫菌灵原药的高效液相色谱图

4.3.5　测定步骤

4.3.5.1　标样溶液的制备

称取甲基硫菌灵标样0.1 g(精确至0.0002 g)，置于50 mL容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管吸取5 mL上述试液于另一50 mL容量瓶中用甲醇稀释至刻度，摇匀。

4.3.5.2　试样溶液的制备

称取含甲基硫菌灵0.1 g的试样(精确至0.0002 g)，置于50 mL容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管吸取5 mL上述试液于另一50 mL容量瓶中用甲醇稀释至刻度，摇匀。

4.3.5.3　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，直至相邻两针甲基硫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。

4.3.6 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甲基硫菌灵峰面积分别进行平均。试样中甲基硫菌灵的质量分数ω_1(%)，按式(1)计算：

$$\omega_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot \omega}{A_1 \cdot m_2} \cdots\cdots (1)$$

式中：

A_1——标样溶液中，甲基硫菌灵峰面积的平均值；

A_2——试样溶液中，甲基硫菌灵峰面积的平均值；

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 ——标样中甲基硫菌灵的质量分数，以%表示。

4.3.7 允许差

甲基硫菌灵质量分数的两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。

4.4 HAP 和 DAP 质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用流动相溶解，以 pH 8.0的磷酸二氢钾缓冲溶液+甲醇+水为流动相，使用以 Hypersil ODS为填料的不锈钢柱和紫外-可见检测器(453 nm)，对试样中的HAP和DAP进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。(HAP、DAP的检出限为2×10^{-9} g,相当于0.2 mg/kg)。

4.4.2 试剂和溶液

甲醇：色谱级；

磷酸二氢钾；

水：新蒸二次蒸馏水；

氢氧化钠溶液：ρ(NaOH)＝40 g/L；

缓冲溶液：称取6.8 g磷酸二氢钾于装有1000 mL二次蒸馏水的试剂瓶中,超声振荡使其完全溶解,用氢氧化钠溶液调 pH至 8.0；

HAP标样：已知 HAP质量分数，ω≥97.0%；

DAP标样：已知 DAP质量分数，ω≥99.0%。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器；

色谱数据处理机；

色谱柱：200 mm ×4.6 mm(i.d.)不锈钢柱，内装 Hypersil-ODS、5 μm 填充物；

过滤器：滤膜孔径约0.45 μm；

微量进样器：250 μL；

定量进样管：50 μL；

超声波清洗器；

离心机。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相：ψ(甲醇∶水∶缓冲溶液)＝45∶25∶30；

流量：1.0 mL/min；

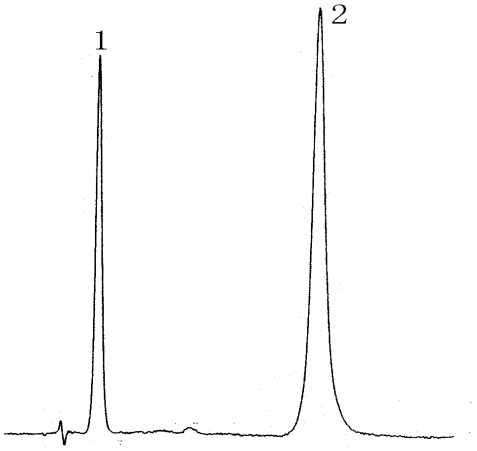
柱温：室温(温差变化应不大于2 ℃)；

检测波长：453 nm；

进样体积：50 μL；

保留时间：HAP 约3.6 min；DAP 约10.6 min。

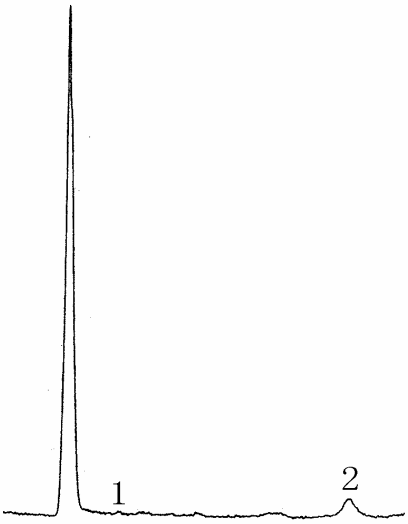
上述操作参数是典型的，可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。HAP、DAP标样的高效液相色谱图见图3，甲基硫菌灵原药测定HAP、DAP的高效液相色谱图见图4。



1—HAP；

2—DAP。

图3　HAP 和 DAP 标样的液相色谱图



1—HAP；

2—DAP。

图4　甲基硫菌灵原药中 HAP 和 DAP 测定的高效液相色谱图

4.4.5　测定步骤

4.4.5.1　标样溶液的制备

4.4.5.1.1　HAP 标样溶液的制备(A 溶液)

准确称取HAP标样0.025 g(精确至0.0002 g)于50 mL棕色容量瓶中，用甲醇定容至刻度，在超声波下振荡10 min使其溶解，摇匀，放至室温，备用。(该溶液在4℃避光条件下2个月内稳定。)

4.4.5.1.2　DAP 标样溶液的制备(B 溶液)

准确称取DAP标样0.025 g(精确至0.0002 g)于50 mL棕色容量瓶中，用甲醇定容至刻度，在超声波下振荡10 min使其溶解，摇匀，放至室温，备用。(该溶液在4℃避光条件下2个月内稳定。)

4.4.5.1.3　DAP、HAP 标样溶液的制备

移取50 μL A溶液、50 μL B溶液于一25 mL棕色容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀。(该标准溶液必须使用前制备。)

4.4.5.2 试样溶液的制备

准确称取10.0 g(精确至0.0002 g)试样于100 mL棕色容量瓶中，用移液管加入50 mL流动相溶液，在超声波下振荡20 min，摇匀，放至室温。再以3000转/min离心5 min，取上清液过滤。

4.4.5.3 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针DAP、HAP标样溶液，直至相邻两针HAP、DAP峰面积相对变化均小于20%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。

4.4.6 计算

试样中HAP(DAP)的质量分数ω_2(mg/kg)，按式(2)计算：

$$\omega_2 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot \omega}{A_1 \cdot m_2 \times 500} \times 10^4 \cdots\cdots (2)$$

式中：

A_1——标样溶液中，HAP(DAP)峰面积的平均值；

A_2——试样溶液中，HAP(DAP)峰面积的平均值；

m_1——HAP(DAP)标样的质量，单位为克(g)；

m_2——试样的质量，单位为克(g)；

ω ——标样中HAP(DAP)的质量分数，以%表示；

500——标样稀释倍数。

4.4.7 允许差

两次平行测定结果的相对偏差应不大于30%，取其算术平均值作为测定结果。

4.5 pH值的测定

按GB/T 1601 进行。

4.6 干燥减量的测定

4.6.1 仪器

烘箱：105℃±2℃；

称量瓶：内径70 mm，高40 mm；

干燥器。

4.6.2 测定步骤

将称量瓶放入烘箱中烘1 h，取出置于干燥器内冷却至室温，称量(精确至0.0002 g)。重复上述步骤，直至称量瓶恒重为止。在瓶内放置2 g试样，铺平，称量(精确至0.01 g)，将称量瓶放入烘箱，不加盖，烘1 h后，取出并放入干燥器中冷却至室温，称量(精确至0.0002 g)。

4.6.3 计算

试样中干燥减量的质量分数ω_3(%)，按式(3)计算：

$$\omega_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \cdots\cdots (3)$$

式中：

m_1——试样和称量瓶烘干前的质量，单位为克(g)；

m_2——试样和称量瓶烘干后的质量，单位为克(g)；

m——试样的质量，单位为克(g)。

4.6.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于30％；取其算术平均值作为测定结果。

4.7 产品的检验与验收

应符合GB/T 1604 的规定。极限数值的处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 甲基硫菌灵原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

5.2 甲基硫菌灵原药的包装应用清洁、干燥的聚氨酯桶包装，每桶净含量应不大于 200 kg。也可根据用户要求或订货协议采用其它形式的包装，但需符合 GB 3796 的规定。

5.3 甲基硫菌灵原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.4 贮运时，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。

5.5 安全：甲基硫菌灵为低毒杀菌剂，对植物安全。使用本品时应穿戴防护用品，施药后应用肥皂洗净。本品一般不易发生中毒事故。如发生中毒，可在医生指导下使用阿托品解毒。

5.6 验收期：甲基硫菌灵原药验收期为 1 个月。从交货之日起一个月内完成产品质量验收，其各项指标均应符合标准要求。