

团 体 标 准

T/CCPIA 084—2021

33.5%啮啉铜悬浮剂

33.5% Oxine-Copper suspension concentrate

2021-04-30 发布

2021-04-30 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：顺毅股份有限公司、山东省联合农药工业有限公司、青岛恒丰作物科学有限公司、中国农业科学院植物保护研究所。

本文件主要起草人：曹立冬、马杜康、王天胜、金锡满、于迟、张存帅、路波。



CCPIA

33.5%啶啉铜悬浮剂

1 范围

本文件规定了 33.5%啶啉铜悬浮剂的技术要求、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 33.5%啶啉铜悬浮剂产品生产的质量控制，也可作为供需双方贸易、合格评定以及管理活动等的依据。

注：啶啉铜的其他名称、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 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 19137—2003 农药低温稳定性测定方法
- 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 技术要求

4.1 外观

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

33.5%啶啉铜悬浮剂还应符合表 1 要求。

表 1 33.5%啶啉铜悬浮剂控制项目指标

项 目		指 标
啶啉铜质量分数/%		33.5 ^{+1.6} _{-1.6}
总铜质量分数/%		6.1 ^{+0.6} _{-0.6}
pH值		5.5~8.5
悬浮率/%		≥90
倾倒性	倾倒后残余物/%	≤5.0
	洗涤后残余物/%	≤0.5
湿筛试验(通过 75 μm 试验筛)/%		≥98
持久起泡性(1 min后泡沫量)/mL		≤45
低温稳定性 ^a		冷储后, 悬浮率、湿筛试验应符合本文件要求。
热储稳定性 ^a		热储后, 啶啉铜质量分数应不低于热储前测得质量分数的 95%, pH值、悬浮率、倾倒性、湿筛试验应符合本文件要求。
^a 正常生产时, 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, 均指分析纯试剂和蒸馏水。检验结果的判定按 GB/T 8170-2008 中 4.3.3 进行。

5.2 取样

按 GB/T 1605-2001 中 5.3.2 方法进行。用随机数表法确定取样的包装件; 最终取样量应不少于 800 mL。

5.3 鉴别试验

5.3.1 铜离子鉴别

取试样 0.05 g 到比色管中, 加入 10 mL 水稀释, 加适量 10% 盐酸溶液, 摇匀。加入 10 mL 三氯甲烷, 振荡溶解, 加入 10 mL 0.1% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液, 振荡, 下层三氯甲烷从无色变成深棕色。

5.3.2 啶啉铜鉴别

高效液相色谱法——本鉴别试验可与啶啉铜质量分数的测定同时进行, 在相同的操作条件下, 试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中啶啉铜色谱峰的保留时间, 其相对差在 1.5% 以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 喹啉铜质量分数的测定

5.5.1 方法提要

试样用甲醇+乙酸溶解，以甲醇+磷酸二氢钾水缓冲溶液为流动相，使用以 C_{18} 为填充物的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 254 nm 下对试样中喹啉铜进行高效液相色谱分离，外标法定量。

5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 甲醇：色谱级。

5.5.2.2 乙酸。

5.5.2.3 磷酸二氢钾。

5.5.2.4 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.5 喹啉铜标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

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 2.9 g 磷酸二氢钾溶于 700 mL 水中，加甲醇 300 mL，用磷酸溶液调至 pH 2.8，经滤膜过滤，并进行脱气。

5.5.4.2 流速：1.0 mL/min。

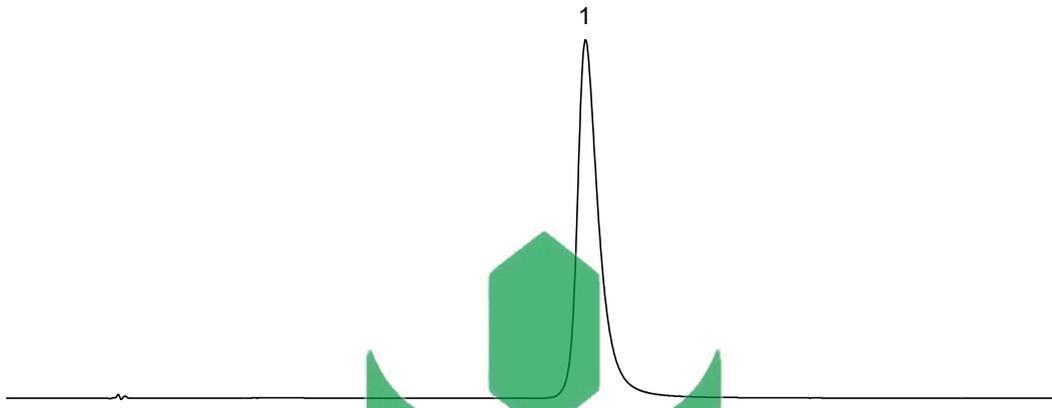
5.5.4.3 柱温：室温（温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$ ）。

5.5.4.4 检测波长：254 nm。

5.5.4.5 进样体积：5 μL 。

5.5.4.6 保留时间：喹啉铜约 8.3 min。

5.5.4.7 上述操作参数是典型的，可根据不同仪器特点，对给定的操作参数做适当调整，以期获得最佳效果。典型的 33.5% 喹啉铜悬浮剂高效液相色谱图见图 1。



说明：
1——喹啉铜。

图 1 33.5%喹啉铜悬浮剂高效液相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.05 g（精确至 0.000 1 g）喹啉铜标样，置于 100 mL 容量瓶中，加入甲醇约 60 mL，加乙酸 20 mL，超声振荡 30 min 使其溶解，取出恢复至室温，用甲醇定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.05 g（精确至 0.000 1 g）喹啉铜的试样，置于 100 mL 容量瓶中，加入甲醇约 60 mL，加乙酸 20 mL，超声振荡 30 min 使其溶解，取出恢复至室温，用甲醇定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，摇匀，过滤。

5.5.5.3 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，直至相邻两针喹啉铜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喹啉铜峰面积分别进行平均，试样中喹啉铜的质量分数按式(1)计算：

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

式中：

- ω_1 ——试样中喹啉铜的质量分数，以百分数（%）表示；
- A_2 ——试样溶液中喹啉铜峰面积的平均值；
- m_1 ——标样的质量，单位为克（g）；
- ω ——标样溶液中喹啉铜的质量分数，以百分数（%）表示；
- A_1 ——标样溶液中喹啉铜峰面积的平均值；

m_2 —试样的质量，单位为克(g)。

5.5.7 允许差

喹啉铜质量分数两次平行测定结果之差应不大于0.5%，取其算术平均值作为测定结果。

5.6 总铜质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样用盐酸分解，加碘化钾与铜反应游离出碘，以淀粉溶液为指示剂用硫代硫酸钠标准溶液滴定，求出总铜质量分数。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 盐酸溶液： $\omega_{(\text{HCl})}=10\%$ 。

5.6.2.2 乙酸溶液： $\omega_{(\text{CH}_3\text{COOH})}=10\%$ 。

5.6.2.3 碘化钾水溶液： $\rho_{(\text{KI})}=100\text{ g/L}$ 。

5.6.2.4 硫氰化铵。

5.6.2.5 淀粉指示液： $\rho_{(\text{淀粉})}=5.0\text{ g/L}$ 。

5.6.2.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.6.3 仪器

250mL碘量瓶、25mL滴定管。

5.6.4 测定步骤

称取含1g（精确至0.0001g）喹啉铜的样品于250mL碘量瓶中，加入10%盐酸溶液25mL，用玻璃棒轻轻搅拌，置于加热板上加热煮沸5min至完全溶解，加入10%乙酸溶液70mL，用一小玻璃棒轻轻搅拌，冷却到室温。加入100g/L碘化钾溶液20mL，硫氰化铵1.5g及5g/L淀粉指示液5mL后，立即用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失即为滴定终点。

5.6.5 计算

将试样中铜的质量分数按式(2)计算：

$$\omega_2 = \frac{C \times V \times 63.5 \times 100}{m \times 1000} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_2 ——总铜的质量分数，以百分数(%)表示；

C ——硫代硫酸钠的标准溶液的摩尔浓度，以mol/L表示；

V ——滴定样品时消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，以mL表示；

m ——试样的质量，单位为克(g)；

63.5——铜的摩尔质量，以g/mol表示。

5.6.6 允许差

总铜质量分数两次平行测定结果之差应不大于 0.4%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

5.8 悬浮率的测定

5.8.1 测定

按 GB/T 14825—2006 中 4.2 进行。称取 0.5 g（精确至 0.000 1 g）试样，将量筒底部剩余的 1/10 悬浮液及沉淀物全部转移至 100 mL 容量瓶中，加 20 mL 乙酸，再用 40 mL 甲醇分 3 次洗涤量筒底部，洗涤液并入容量瓶，超声波振荡 30 min，恢复至室温，用甲醇稀释至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中，甲醇稀释至刻度，摇匀，过滤。按 5.5 方法测定喹啉铜质量分数。

5.8.2 计算

悬浮率按式（3）计算：

$$\omega_3 = \frac{m_4 \times \omega_1 - (A_4 \times m_3 \times \omega) \div A_3}{m_4 \times \omega_1} \times 111.1 \dots \dots \dots (3)$$

式中：

- ω_3 ——悬浮率，以百分数（%）表示；
- m_4 ——试样的质量，单位为克（g）；
- ω_1 ——试样中喹啉铜的质量分数，以百分数（%）表示；
- A_4 ——试样溶液中喹啉铜峰面积的平均值；
- m_3 ——喹啉铜标样的质量，单位为克（g）；
- ω ——标样中喹啉铜的质量分数，以百分数（%）表示；
- A_3 ——标样溶液中喹啉铜峰面积的平均值。

5.9 倾倒性的测定

按 GB/T 31737 进行。

5.10 湿筛试验

按 GB/T 16150 中 2.2 进行。

5.11 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 进行。

5.12 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中 2.2 进行。

5.13 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中 2.1 进行。

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章技术指标中除热储稳定性和低温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

按第4章技术要求对产品进行出厂检验和型式检验，任一项目不符合指标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，33.5%啶啉铜悬浮剂的质量保证期从生产日期算起为2年。在质量保证期内，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、包装

33.5%啶啉铜悬浮剂的标志、标签、包装，应符合 GB 3796 的规定。

33.5%啶啉铜悬浮剂应采用聚酯瓶或复合瓶包装，每瓶净含量1L或100mL，外用瓦楞纸箱包装，每箱净含量不超过10kg。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

33.5%啶啉铜悬浮剂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
(规范性)

喹啉铜的其它名称、结构式和基本物化参数

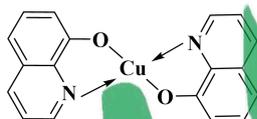
喹啉铜的其它名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Oxine-Copper

CIPAC 数字代号：8240

CAS 登录号：10380-28-6 化学名称：8-羟基喹啉铜

结构式：



分子式： $C_{18}H_{12}CuN_2O_2$

相对分子质量：351.9

生物活性：杀菌剂

熔点： ≥ 270 °C时分解

蒸气压 (25 °C)： 4.6×10^{-5} mPa

溶解度(g/L, 20 °C)：水 1.04 mg/L；正己烷 0.17，甲苯 45.9，二氯甲烷 410，丙酮 27.6，乙醇 150，乙酸乙酯 28.6

稳定性：具有化学惰性，在 pH 2.7~12 范围内稳定，在紫外光下不分解

CCPIA