



G-25

备案号：

# Q/ZDC

## 浙江东风化工有限公司企业标准

Q/ZDC 068 -2020

替代 Q/ZDC 068-2018

### 95%噻森铜原药

2020-10-28 发布

2020-11-13 实施

浙江东风化工有限公司 发布



## 前 言

噻森铜是我公司自行研究开发的新型发明专利杀菌剂，适用于防治各类细菌性和真菌性病害，对水稻白叶枯病、细菌性条斑病、白菜软腐病、茄科青枯病、柑橘溃疡病等病害有很好的防治效果。

噻森铜原药尚无国家或行业标准，同时原企业标准 Q/ZDC068-2018 备案已到期，为继续稳定组织生产，确保产品质量，保护消费者利益，特修订本企业标准。

根据农业部要求，增加总铜测试以及噻森铜检测方法的变更。

本标准由浙江东风化工有限公司提出。

本标准起草单位：浙江东风化工有限公司。

本标准主要起草人：何荣林 郑伟 方海连

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

2002 年-----2005 年 ——Q/ZDC 068-2002；

2005 年-----2008 年 ——Q/ZDC 068-2005；

2009 年-----2012 年 ——Q/ZDC 068-2009；

2012 年-----2015 年 ——Q/ZDC 068-2012；

2015 年-----2018 年 ——Q/ZDC 068-2012(2015)；

2018 年-----2020 年 —— Q/ZDC 068-2018。



# 95%噻森铜原药

该产品的有效成分噻森铜的其它名称、结构和基本物化参数如下:

ISO 通用名称: 噻森铜 (中国建议用名)

化学名称: N,N'-甲撑-双(2-氨基-5-巯基-1,3,4 噻二唑) 铜

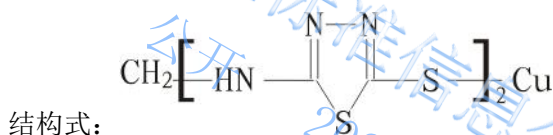




表 1 噻森铜原药控制项目指标

项 目	指 标
噻森铜质量分数, %	$\geq 95.0$
总铜质量分数, %	$17.9 \pm 1.1$
水分, %	$\leq 0.5$
酸度 (以 $H_2SO_4$ 计), %	$\leq 0.5$

#### 4 试验方法

##### 4.1 抽样

按照 GB/T 1605 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数,最终抽样量应不少于 100g。

##### 4.2 鉴别试验

红外光谱法, 试验与标样在 4000-1—400-1 范围内的红外光谱图, 应没有明显差异 (见图 1)

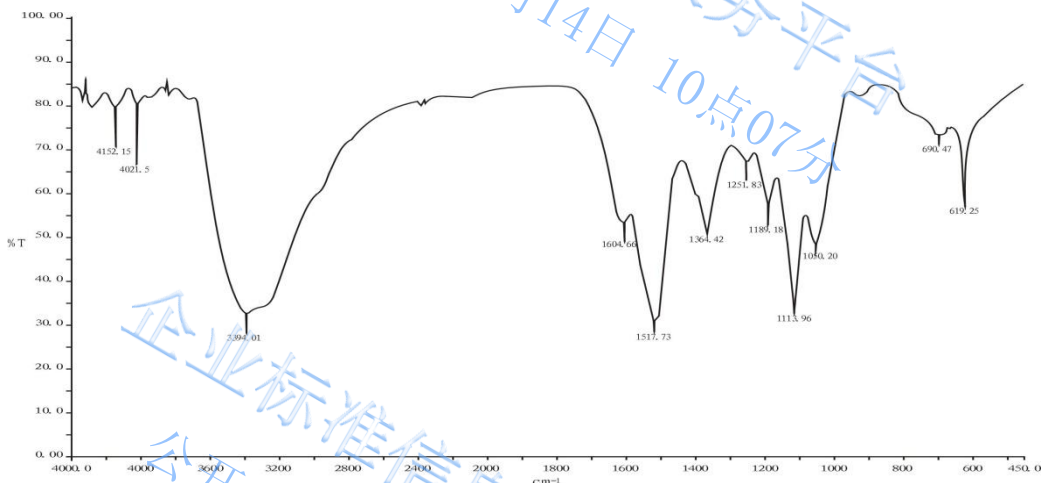


图 1 噻森铜红外光谱图

##### 4.3 噻森铜质量分数的测定

###### 4.3.1 方法原理

试样用稀释溶剂溶解, 用硫化钠溶液碱解生成噻二唑, 以乙腈+甲酸溶液为流动相, 使用以SVEA C18 0pa1为填料的不锈钢柱和紫外检测器, 在波长313 nm下对试样中噻森铜碱解生成的噻二唑进行反相高效液相色谱分离, 外标法定量。

###### 4.3.2 试剂和溶液

乙腈: 色谱纯。

水。

九水合硫化钠。

甲酸。

硫化钠溶液:  $c(Na_2S \cdot 9H_2O) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

甲酸溶液:  $\Psi(\text{甲酸} : \text{水}) = 1 : 1000$ 。

稀释溶剂:  $\Psi(\text{乙腈} : \text{水}) = 2 : 1$ 。

2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑 (简称噻二唑): 已知质量分数,  $\omega \geq 98.0\%$ 。

###### 4.3.3 操作条件

流动相:  $\Psi(\text{乙腈} : \text{甲酸溶液}) = 5 : 95$ 。



色谱柱: 250 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱, 内装SVEA C 18 Opal、5 μm填充物。

流速: 1.0 mL/min。

柱温: 30 °C±2 °C。

检测波长: 313 nm。

进样体积: 5 μL。

保留时间: 噻二唑约7.6 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。

典型的噻二唑高效液相色谱图见图1、图2。

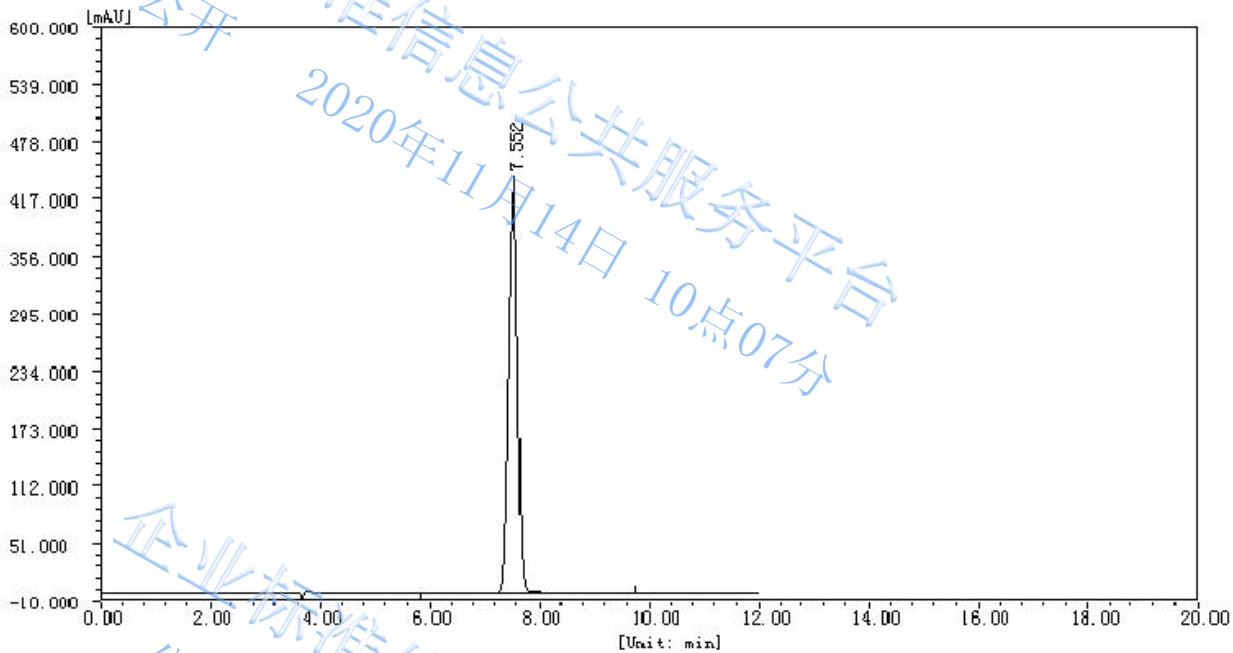


图1. 噻二唑标样图谱

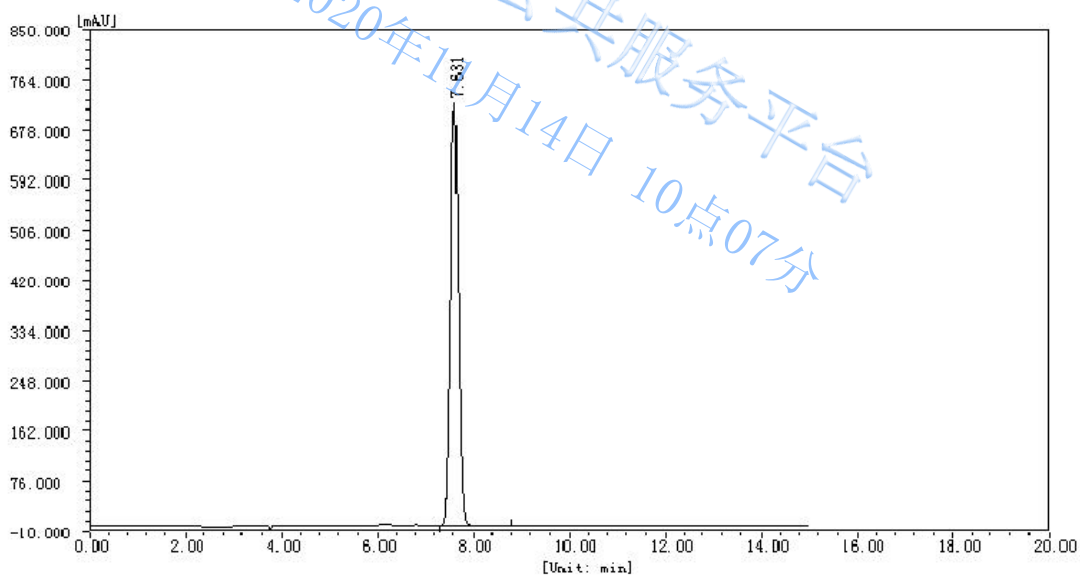


图 2.原药样品中噻二唑图谱



## 4.3.4 溶液的制备

## 4.3.4.1 标样溶液的制备

称取0.01 g (精确至0.000 01 g) 噻二唑标样, 置于50 mL容量瓶中, 加入20 mL稀释溶剂, 超声波振荡5 min, 冷却至室温, 用稀释溶剂稀释至刻度, 摇匀。

## 4.3.4.2 样品溶液的制备

称取含0.023 g (精确至0.000 01 g) 噻森铜的试样, 置于50 mL容量瓶中, 加入12 mL稀释溶剂, 超声波振荡5 min, 加入4 mL硫化钠溶液, 超声波振荡5 min, 室温静置反应24 h, 用稀释溶剂稀释至刻度, 摇匀, 过滤。

## 4.3.4 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噻二唑峰面积分别进行平均。试样中噻二唑和噻森铜质量分数分别按式(1)和(2)计算:

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

$$\omega_2 = \omega_1 \times \frac{339.9}{133.2 \times 2 \times 0.5814} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

1 —— 试样中噻二唑质量分数, 以%表示;

2 —— 试样中噻森铜质量分数, 以%表示;

$A_2$  —— 试样溶液中噻二唑峰面积的平均值;

$m_1$  —— 噻二唑标样的质量, 单位为克(g);

$\omega$  —— 标样中噻二唑质量分数, 以%表示;

$A_1$  —— 标样溶液中噻二唑峰面积的平均值;

$m_2$  —— 试样的质量, 单位为克(g);

339.9 —— 噻森铜分子量;

133.2 —— 噻二唑分子量;

2 —— 噻森铜碱解为2个噻二唑;

0.5814 —— 噻森铜碱解为噻二唑的转化系数。

## 4.3.5 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于0.5%, 取基算术平均值为测定结果。

## 4.4 总铜测试

## 4.4.1 方法提要

试样用硝酸+双氧水消解后, 加入氨-氯化铵缓冲溶液与铜离子反应形成蓝色络合物, 使用紫外-可见分光光度计在625 nm下测定吸光度, 计算试样中铜离子的质量分数。

## 4.4.2 试剂和溶液

水、硝酸、双氧水、氯化铵、氨水。硝酸溶液:  $\Psi$  (硝酸 : 水) = 50 : 50。

氨-氯化铵缓冲溶液 (pH $\approx$ 10): 称取54 g (精确至0.01 g) 氯化铵, 溶于水中, 加入350 mL氨水, 用水稀释至1000 mL, 混合均匀。

铜粉标样: 已知质量分数,  $\omega \geq 98.0\%$ 。

铜离子标准储备溶液: 称取1.2 g (精确至0.000 1 g) 铜粉, 置于烧杯中, 缓慢加入30 mL硝酸溶液溶解, 冷却至室温, 转移至500 mL容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

## 4.4.3 仪器和设备



恒温湿式消解仪。

紫外-可见分光光度计。

石英比色皿：1 cm。

4.4.4 测定步骤

4.4.4.1 标准曲线的绘制

用移液管移取1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL铜离子标准储备溶液，分别置于25 mL容量瓶中，用移液管移入15 mL氨-氯化铵缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀，静置15 min。同时制备标样空白溶液。

以标样空白溶液为参比，于波长625 nm处测定各标样溶液的吸光度，以铜离子质量浓度为横坐标，吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

4.4.4.2 试样的测定

称取含0.2 g（精确至0.0001g）噻菌铜的试样，置于50 mL玻璃消解管中，缓慢加入8 mL硝酸和1mL双氧水，130 °C加热消解至近干，冷却至室温，用水转移至25 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。上述溶液使用定性滤纸过滤，前5 mL滤液舍弃，收集后续滤液。用移液管移取后续滤液5 mL，置于25 mL容量瓶中，用移液管移入15 mL氨-氯化铵缓冲溶液，用水稀释至刻度，摇匀，静置15 min。同时制备试样空白溶液。以试样空白溶液为参比，于波长625 nm处测定试样溶液的吸光度，在标准曲线上查得相应的铜离子质量浓度。

4.4.4.3 计算

试样中铜离子的质量分数按式（3）计算：

$$\omega = \frac{C \times V \times 5}{m \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $\omega$ ——试样中铜离子的质量分数，以%表示；
- c——试样溶液中铜离子质量浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
- V——试样消解后的定容体积（V=25），单位为毫升（mL）；
- 5——试样稀释倍数；
- m——试样的质量，单位为克（g）；
- 1000——换算系数。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600 中的卡尔·费休法测定。

4.6 酸度

4.6.1 试剂和溶液

氢氧化钠标准滴定溶液，C（NaOH）=0.02mol/L，按 GB/T 601 中规定方法配制；

无水乙醇:GB/T 678

混合指示剂:2mL 2g/L 甲基红乙醇溶液与 10mL 12g/L 溴甲酚绿乙醇溶液相混合，按 GB/T 603 配制。

4.6.2 测定步骤

称取 1g 试样，（精确至 0.0002g），置于 250ml 锥形瓶中，加入 40mL 二甲基甲酰胺，振荡使试样溶解，滴加 3-4 滴指示液，用氢氧化钠标准溶液滴定至由橙黄色变为绿色为终点。同时做空白测定。以质量百分数表示的试样的酸度 X2（以 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 计），按式（4）计算：



$$X_2 = \frac{C(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: C—氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;  
 V1—滴定试样溶液, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;  
 V0—滴定空白溶液, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;  
 m—试样的质量, g;  
 0.049—与 1.00mL 氢氧化钠标准溶液相当的以克表示的硫酸的质量。

4.7 产品的检验与验收

产品的检验与验收符合 GB/T 1604 有关规定, 极限数值处理, 采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装和贮运

5.1 噻森铜原药的标志、标签和包装, 应符合 GB 3796 中的有关规定。

5.2 噻森铜原药用纸板桶包装, 每桶净含量 25kg。

5.3 根据用户要求或订货协议, 可采用其他形式的包装, 但要符合 GB3796 中的有关要求。

5.4 包装件应贮存在通风、干燥的库房中, 并避免光线直射。

5.5 贮运时, 严防潮湿和日晒, 不得与食物、种子、饲料和其它农药混放, 避免与皮肤、眼睛接触, 防止由口鼻吸入。

5.6 安全: 使用本品时, 要穿戴防护手套、清洁的防护服或防毒面具。施药后用肥皂和水清洗。若皮肤和眼睛接触药液, 应立即用大量水冲洗, 若刺激作用仍不消失, 应进行医治。

5.7 验收期: 噻森铜原药验收期为一个月, 从交货之日起, 在一个月內, 完成产品质量验收, 其各项指标应符合标准要求。

企业标准信息公共服务平台  
 公开  
 2020年11月14日 10点07分