

中华人民共和国农业 行业标准

NY/T 4394—2023

代替 HG/T 3884—2006

代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂

Mancozeb + Cymoxanil wettable powder

2024 05 01 实施

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 101—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。

本文件代替 HG/T 3884—2006《代森锰锌霜脍氰可湿性粉剂》，与 HG/T 3884—2006 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了 3.6% 规格（见 4.2）；
- 增加了锰、锌控制项目和指标（见 4.2）；
- 增加了乙撑硫脲控制项目和指标（见 4.2）；
- 增加了砷控制项目和指标（见 4.2）；
- 更改了湿筛试验指标（见 4.2, 2006 年版的 3.2）；
- 更改了悬浮率指标（见 4.2, 2006 年版的 3.2）；
- 更改了润湿时间指标（见 4.2, 2006 年版的 3.2）；
- 增加了持久起泡性控制项目和指标（见 4.2）；
- 更改了水分的测定方法（见 5.1.0.1）；
- 更改了代森锰锌质量分数的测定方法（见 5.5）。

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。

本文件由农业农村部种植业管理司提出。

本文件由全国农药标准化技术委员会（AS/TC 133）归口。

本文件起草单位：利民化学有限责任公司、柳州市惠农化工有限公司、沈化测试技术（南通）有限公司、江苏省产品质量监督检验研究院、沈阳沈化院测试技术有限公司、沈阳化工研究院有限公司。

本文件主要起草人：顾爱国、孙洪峰、邓明学、吴晓骏、王艳、梁永星、许梅。

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- HG/T 3884—2006。
- 本次为首次修订。

代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂

1 范围

本文件规定了代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂的技术要求、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。

本文件适用于代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂产品的质量控制。

注：代森锰锌、霜脲氰和乙撑硫脲的其他名称、结构式和基本物化参数见附录 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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 1600—2021 农药水分测定方法
- 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 5451 农药可湿性粉剂润湿性测定方法
- 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—2021 农药热储稳定性测定方法
- GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

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

均匀的疏松粉末，不应有团块。

4.2 技术指标

代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂应符合表 1 的要求。

表 1 代森锰锌·霜脲氰可湿性粉剂技术指标

项目	指标	
	7.2%规格	3.6%规格
代森锰锌质量分数,%	6400 ⁺²⁰⁵ ₋₂₀₅	3200 ⁺¹⁰⁶ ₋₁₀₆
霜脲氰质量分数,%	800 ⁺⁸⁰⁸ ₋₈₀₈	400 ⁺⁸⁰⁴ ₋₈₀₄
锰质量分数,%	≥1208	≥604
锌质量分数,%	≥106	≥008
乙撑硫脲(ETU)质量分数,%	≤004	≤002
砷质量分数,(μg/g)	≤20	

表 1（续）

项目	指标	
	7.2%规格	3.6%规格
水分,%	≤3.0	
pH	6.0~9.0	
湿筛试验（通过 75μm 试验筛）,%	≥9.8	
代森锰锌悬浮率,%	≥7.0	
霜脲氰悬浮率,%	≥9.0	
润湿时间,s	≤9.0	
持久起泡性（1min 后泡沫量）,mL	≤6.0	
热储稳定性	热储后,代森锰锌、霜脲氰质量分数应不低于热储前测得质量分数的95%,ETU 质量分数、pH、湿筛试验、悬浮率、润湿时间、持久起泡性仍应符合本文件的要求	

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,并确保符合国家有关法规的规定。

5 试验方法

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 5.3.3 进行。用随机数表法确定取样抽样的包装件。最终取样量应不少于 200g。

5.3 鉴别试验

5.3.1 高效液相色谱法

本鉴别试验可与代森锰锌、霜脲氰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代森锰锌、霜脲氰标样溶液中代森锰锌衍生物、霜脲氰的色谱峰的保留时间,其相对差应在 10% 以内。

5.3.2 双硫脲比色法

5.3.2.1 试剂和仪器

5.3.2.1.1 三氯甲烷。

5.3.2.1.2 冰乙酸。

5.3.2.1.3 双硫脲三氯甲烷溶液：〔双硫脲〕= 1 g/kg。

5.3.2.1.4 双硫脲冰乙酸溶液：取双硫脲三氯甲烷溶液 2 mL,加入冰乙酸 0.25 mL,用三氯甲烷稀释至 10 mL,摇匀。

5.3.2.1.5 中速定性滤纸。

5.3.2.1.6 毛细管。

5.3.2.2 测定步骤

试验一：称取试样约 0.5g,加入 2 mL~3 mL 蒸馏水,搅拌,使试样分散均匀。用毛细管将制备好的试样点滴到滤纸上,滴成粉点,放置使其自然晾干。

用毛细管吸取双硫脲冰乙酸溶液,滴至粉点上,粉点中心显现黄色,四周显现粉红色。

试验二：称取试样约 0.5g,加入 2 mL~3 mL 三氯甲烷,搅拌,使试样分散均匀。用毛细管将制备好的试样点滴到滤纸上,滴成粉点,放置使其自然晾干。

用毛细管吸取双硫脲三氯甲烷溶液,滴至粉点上,粉点中心显现黄色,然后迅速变为亮紫色。

如试验结果同时满足试验一和试验二,便可确认该试样含有代森锰锌。

5.4 外观的测定

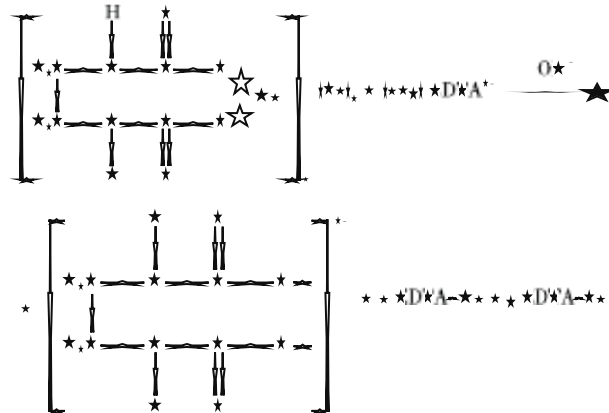
采用目测法测定。

5.5 代森锰锌质量分数的测定

5.5.1 方法提要

代森锰锌中的锰离子和锌离子与螯合剂 EDTA 在碱性条件下形成络合物和水溶性的乙撑双硫代氨基甲酸负离子（简称代森锰锌衍生物）。在波长 282nm 下对试样中代森锰锌衍生物进行高效液相色谱法分离。外标法定量。代森锰锌质量分数的测定也可采用化学法。具体分析方法见附录 B 中的 B.1。

代森锰锌衍生化过程反应方程式如下：



5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 甲醇：色谱纯。

5.5.2.2 氢氧化钠。

5.5.2.3 亚硫酸钠。

5.5.2.4 磷酸氢二钠。

5.5.2.5 四丁基硫酸氢铵。

5.5.2.6 乙二胺四乙酸二钠。

5.5.2.7 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.8 氢氧化钠溶液（ $\rho(\text{NaOH}) = 5.0 \text{ g/L}$ ）。

5.5.2.9 代森锰锌标样：已知代森锰锌质量分数 $\geq 95.0\%$ 。

5.5.2.10 缓冲溶液 A：分别称取 3.40g 四丁基硫酸氢铵、0.73g 乙二胺四乙酸二钠、0.42g 磷酸氢二钠溶于 1000mL 水中，用氢氧化钠溶液调 $\text{pH} = 1.0$ ，超声混匀后用滤膜过滤后，备用。

5.5.2.11 缓冲溶液 B：分别称取 7.44g 乙二胺四乙酸二钠、0.41g 磷酸氢二钠溶于 1000mL 水中，用氢氧化钠溶液调 $\text{pH} = 1.1$ 后再加入 3g 亚硫酸钠，溶解混合均匀后放置冰箱中（至少 50min），备用。

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：5.0mm×4.6mm（内径）不锈钢柱，内装 C_{18} 、 $5\mu\text{m}$ 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 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： $\Psi_{\text{醇}}$ ：缓冲液 A）= 3.0 : 7.0。

5.5.4.2 流速：1.0mL/min。

5.5.4.3 柱温：室温（温度变化应不大于 2℃）。

5.5.4.4 检测波长：822 nm。

5.5.4.5 进样体积：10 μL 。

5.5.4.6 保留时间：代森锰锌衍生物约为 6.2 min。

5050408 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。典型的衍生化后的代森锰锌霜脍氰可湿性粉剂的高效液相色谱图（测定代森锰锌）见图 1。

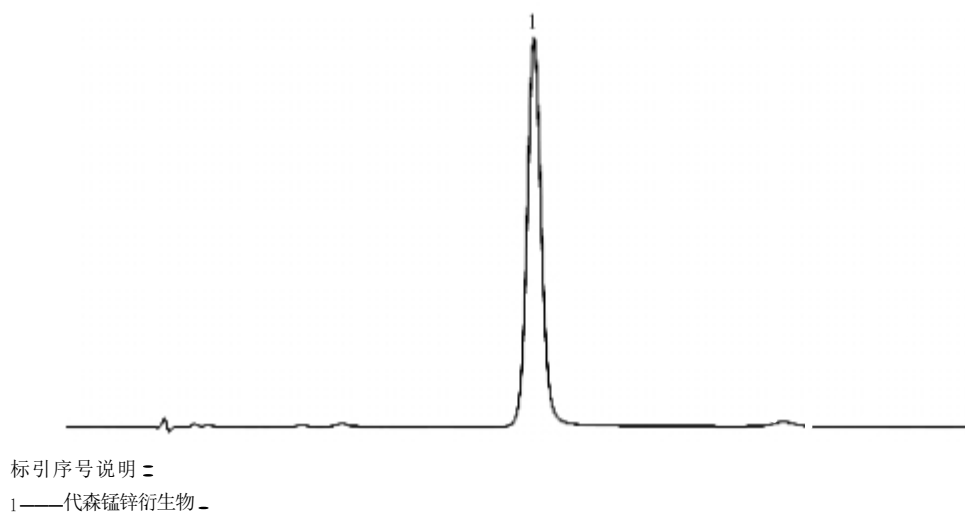


图 1 衍生化后的代森锰锌霜脍氰可湿性粉剂的高效液相色谱图（测定代森锰锌）

50505 测定步骤

5050501 标样溶液的制备

称取 0.004 g（精确至 0.0001 g）代森锰锌标样于 100 mL 容量瓶中，振摇下加入 80 mL 缓冲溶液 B。在超声波（超声波振荡器中加冰块，使超声温度不高于 20℃）中振荡 5 min，用缓冲溶液 B 定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用缓冲溶液 B 稀释至刻度，摇匀，用滤膜过滤备用。（该溶液在低温下存放，温度应不高于 20℃）。

5050502 试样溶液的制备

称取含 0.0035 g（精确至 0.0001 g）代森锰锌的试样于 100 mL 容量瓶中，振摇下加入 80 mL 缓冲溶液 B。在超声波（超声波振荡器中加冰块，使超声温度不高于 20℃）中振荡 5 min，用缓冲溶液 B 定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用缓冲溶液 B 稀释至刻度，摇匀，用滤膜过滤备用。（该溶液在低温下存放，温度应不高于 20℃）。

5050503 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，直至相邻两针代森锰锌衍生物峰面积相对变化小于 1% 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。

50506 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代森锰锌衍生物峰面积分别进行平均，试样中代森锰锌的质量分数按公式（2）计算。

$$\omega = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega_{b1}}{A_1 \times m_2} \quad (2)$$

式中：

ω_1 ——代森锰锌质量分数的数值，单位为百分号（%）；

A_2 ——试样溶液中代森锰锌衍生物峰面积的平均值；

m_1 ——标样质量的数值，单位为克（g）；

ω_{b1} ——标样中代森锰锌质量分数的数值，单位为百分号（%）；

A_1 ——标样溶液中代森锰锌衍生物峰面积的平均值；

m_2 ——试样质量的数值，单位为克（g）。

50507 允许差

代森锰锌质量分数 2 次平行测定结果之差，2% 代森锰锌霜脍氰可湿性粉剂应不大于 100% × 6% 3

代森锰锌霜脲氰可湿性粉剂应不大于0.5%，分别取其算术平均值作为测定结果。

5.6 霜脲氰质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样用流动相溶解，以甲醇+冰乙酸为流动相，使用C₁₈为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长240nm下对试样中的霜脲氰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 甲醇：色谱纯。

5.6.2.2 冰乙酸。

5.6.2.3 水：二次蒸馏水或超纯水。

5.6.2.4 霜脲氰标样：已知霜脲氰质量分数， $\omega \geq 9.90\%$ 。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

5.6.3.2 色谱柱：5.0mm×4.6mm(内径)不锈钢柱，内装C₁₈、5μm填充物(或具同等效果的色谱柱)。

5.6.3.3 过滤器：滤膜孔径约0.45μm。

5.6.3.4 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：(甲醇：水：冰乙酸)=40：60：0.1。

5.6.4.2 流速：1mL/min。

5.6.4.3 柱温：室温(温度变化应不大于2℃)。

5.6.4.4 检测波长：420 nm。

5.6.4.5 进样体积：5μL。

5.6.4.6 保留时间：霜脲氰约7.8min。

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。典型的代森锰锌霜脲氰可湿性粉剂高效液相色谱图(测定霜脲氰)见图2。

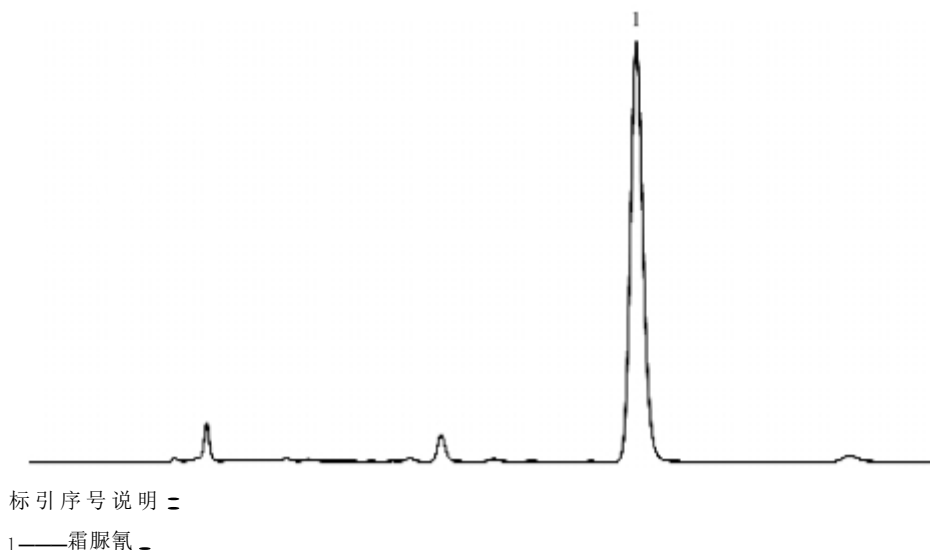


图2 代森锰锌霜脲氰可湿性粉剂高效液相色谱图(测定霜脲氰)

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

称取0.1g霜脲氰标样(精确至0.0001g)，置于50mL棕色容量瓶中，加入40mL甲醇超声振荡5min，冷却至室温，用甲醇稀释至刻度，摇匀。用移液管准确称取5mL该试液，置于另一50mL棕色容

量瓶中，用甲醇定容，摇匀。

5060502 试样溶液的制备

称取含霜脲氰 0.001 g 的试样（精确至 0.000 01 g），置于 50 mL 容量瓶中，加入 40 mL 甲醇超声振荡 5 min，冷却至室温，用甲醇稀释至刻度，摇匀。

5060503 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针霜脲氰标样溶液，直至相邻两针霜脲氰色谱峰面积相对变化小于 1.0% 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。

50606 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霜脲氰峰面积分别进行平均，试样中霜脲氰的质量分数按公式 (2) 计算。

$$\omega_{b2} = \frac{A_4}{A_3} \times \omega_{b2} \times 10$$

式中：

ω_{b2} ——霜脲氰质量分数的数值，单位为百分号(%)；

A_4 ——试样溶液中霜脲氰峰面积的平均值；

m_3 ——标样质量的数值，单位为克(g)；

ω_{b2} ——霜脲氰标样中霜脲氰质量分数的数值，单位为百分号(%)；

A_3 ——标样溶液中霜脲氰峰面积的平均值；

m_4 ——试样质量的数值，单位为克(g)；

10 ——标样的稀释倍数。

50607 允许差

霜脲氰质量分数 2 次平行测定结果之差应不大于 0.3%，取其算术平均值作为测定结果。

507 锰、锌质量分数的测定

50701 方法提要

试样经乙二胺四乙酸二钠溶液溶解，导入原子吸收光谱仪中，火焰原子化后，测定锰、锌特征吸收光谱下的吸光度，用锰、锌标准溶液测定的工作曲线定量。锰、锌质量分数的测定也可采用化学法，具体分析方法见 B02 和 B03。

50702 试剂和溶液

5070201 乙二胺四乙酸二钠

乙二胺四乙酸二钠溶液：称取 70.44 g 乙二胺四乙酸二钠，溶于 1000 mL 水中。

锰标准溶液：质量浓度 $\rho(Mn) = 1000 \mu g/mL$ ，冷藏保存。

锌标准溶液：质量浓度 $\rho(Zn) = 1000 \mu g/mL$ ，冷藏保存。

50703 仪器

5070301 原子吸收光谱仪

5070302 锰空心阴极灯

5070303 锌空心阴极灯

50704 试样溶液的制备

称取含 0.045 g（精确至 0.000 01 g）代森锰锌的试样于 100 mL 容量瓶中，加入 80 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液超声波振荡 5 min，用乙二胺四乙酸二钠溶液定容至刻度，摇匀。用移液管移取上述溶液 0.5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用乙二胺四乙酸二钠溶液定容至刻度，摇匀。

同时按上述方法制备不加代森锰锌霜脲氰可湿性粉剂试样的空白溶液作为参比溶液。

50705 标准曲线的绘制

5070501 标准储备溶液的制备

锰标准储备溶液 = 质量浓度 $\rho(\text{Mn}) = 20 \mu\text{g/mL}$ 。吸取 0.05 mL 锰标准溶液于 25 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

锌标准储备溶液 = 质量浓度 $\rho(\text{Zn}) = 10 \mu\text{g/mL}$ 。吸取 0.05 mL 锌标准溶液于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5070502 标准溶液的制备

507050201 锰标准工作溶液的制备

分别吸取 0 mL 、 0.2 mL 、 0.5 mL 、 1.0 mL 、 2.0 mL 、 3.0 mL 的锰标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。相应的锰标准工作溶液的浓度分别为 $0 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.8 \mu\text{g/mL}$ 、 $2.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $4.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $8.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $12.0 \mu\text{g/mL}$ 。

507050202 锌标准工作溶液的配制

分别吸取 0 mL 、 0.5 mL 、 0.8 mL 、 1.5 mL 、 3.0 mL 、 5.0 mL 的锌标准储备溶液于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。相应的锌标准工作溶液的浓度分别为 $0 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.4 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.64 \mu\text{g/mL}$ 、 $1.2 \mu\text{g/mL}$ 、 $2.4 \mu\text{g/mL}$ 、 $4.0 \mu\text{g/mL}$ 。

5070503 标准曲线的测定

待仪器稳定并调节零点后，以空白溶液为参比溶液，于波长 279.05 nm (130.9 nm) 测定锰（锌）各标准工作溶液的吸光度。

分别以标准工作溶液的质量浓度为横坐标、相应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线。

50706 测定

在与标准曲线测定相同的条件下，测定试样溶液的吸光度，在标准曲线上查出相应的质量浓度。

50707 计算

在标准曲线上查出锰（锌）的质量浓度，锰（锌）的质量分数按公式(3)计算。

$$\omega_3 = \frac{V_1 \times \rho \times n}{m} \times 10^6$$

式中：

ω_3 ——锰（锌）质量分数的数值，单位为百分号(%)；

V_1 ——试样定容体积的数值，单位为毫升(mL)；

ρ ——标准曲线上查出锰（锌）质量浓度的数值，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

n ——测定时样品的稀释倍数， $n=100$ ；

m_5 ——试样质量的数值，单位为克(g)；

10^6 ——单位换算系数。

50708 允许差

锰（锌）质量分数 2 次平行测定结果相对差：锰应不大于 5%、锌应不大于 10%，分别取其算术平均值作为测定结果。

508 乙撑硫脲(ETU)质量分数的测定

50801 方法提要

试样用甲醇溶液溶解，以甲醇 + 水为流动相，使用 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 233 nm 下对试样中 ETU 进行反相高效液相色谱分离，外标法定量（本方法检出限为 0.0004% ，定量限为 0.001% ）。

50802 试剂和溶液

5080201 甲醇 = 色谱纯。

5080202 甲醇溶液 = 甲醇：水 = 40：60。

5080203 水 = 超纯水或新蒸二次蒸馏水。

5080204 ETU 标样 = 已知质量分数， $\omega \geq 9.800\%$ 。

50803 仪器

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/075300201133011141>