

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 3597—2020

代替 HG/T 3296—2001

三乙膦酸铝原药

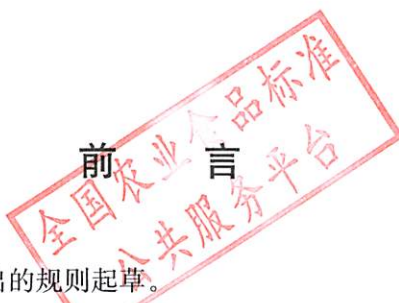
Fosetyl-aluminium technical material

2020-03-20 发布

2020-07-01 实施



中华人民共和国农业农村部 发布



前言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 HG/T 3296—2001《三乙磷酸铝原药》。与 HG/T 3296—2001 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 取消分等分级,三乙磷酸铝的质量分数修订为不低于 96%(见 3.2,2001 年版 3.2);
- 干燥减量控制项目修订为水分控制项目(见 3.2,2001 年版 3.2);
- 增加 pH 控制项目(见 3.2);
- 增加铝离子的定性鉴别分析方法(见 4.3);
- 增加三乙磷酸铝的离子色谱分析方法(见 4.4)。
- 亚磷酸盐的分析方法由离子色谱分析方法代替化学滴定分析方法(见 4.5,2001 年版 4.4)。

本标准由农业农村部种植业管理司提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准起草单位:利民化工股份有限公司、浙江嘉华化工有限公司、沈阳化工研究院有限公司。

本标准主要起草人:张丕龙、王博、许梅、徐俊平、王信然、胡菁、张丹。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- HG/T 3296—1989、HG/T 3296—2001。

三乙磷酸铝原药

1 范围

本标准规定了三乙磷酸铝原药的要求、试验方法、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本标准适用于由三乙磷酸铝及其生产中产生的杂质组成的三乙磷酸铝原药。

注：三乙磷酸铝的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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与制品的制备
- GB/T 1600 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 要求

3.1 外观

白色晶体粉末。

3.2 技术指标

三乙磷酸铝原药还应符合表 1 的要求。

表 1 三乙磷酸铝原药控制项目指标

项 目	指 标
三乙磷酸铝质量分数，%	≥ 96.0
亚磷酸盐（以亚磷酸铝计）质量分数，%	≤ 1.0
水分，%	≤ 0.7
pH	3.0~6.0

4 试验方法

警示：使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准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。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 的规定执行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.1 的规定执行。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。

4.3 鉴别试验

4.3.1 红外光谱法

试样与三乙磷酸铝标样在 $4\,000/\text{cm} \sim 400/\text{cm}$ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。三乙磷酸铝标样红外光谱图见图 1。

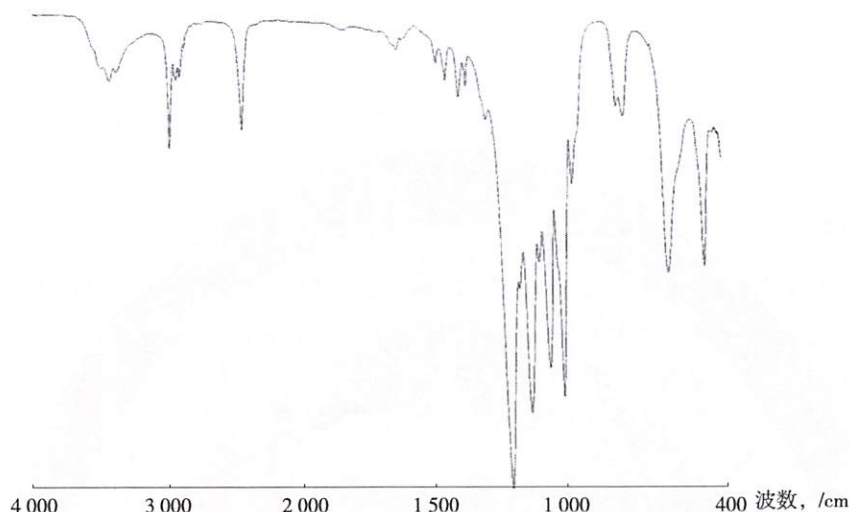


图 1 三乙磷酸铝标样红外光谱图

4.3.2 离子色谱法

本鉴别试验可与三乙磷酸铝质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中主色谱峰的保留时间与标样溶液中乙磷酸根色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3.3 铝离子的定性鉴定

铝离子的定性鉴定参见附录 B。

4.4 三乙磷酸铝质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用流动相溶解,以碳酸钠和碳酸氢钠溶液为流动相,使用阴离子色谱柱和电导检测器,对试样中的乙磷酸根进行离子色谱分离,外标法定量(也可采用化学滴定法对三乙磷酸铝质量分数进行测定,具体见附录 C)。

4.4.2 试剂和溶液

水:超纯水。

碳酸钠:优级纯。

碳酸氢钠:优级纯。

三乙磷酸铝标样:已知三乙磷酸铝质量分数, $\omega \geq 97.0\%$ 。

4.4.3 仪器

离子色谱仪:具有电导检测器、抑制器。

积分仪或电子数据采集系统。

色谱柱:250 mm×4 mm(内径)阴离子分离柱(填料为聚二乙烯苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质,具有烷基季铵或烷醇季铵功能团)和阴离子保护柱,粒径 6 mm(或同等柱效的色谱柱)。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

微量进样器:50 μL 。

定量进样管:5 μL 。

超声波清洗器。

4.4.4 离子色谱操作条件

流动相:碳酸盐淋洗液[$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.5\text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.8\text{ mmol/L}$],称取 477 mg 碳酸钠和 67.2 mg 碳酸氢钠溶于 1 000 mL 水中,混匀。

流速:0.8 mL/min。

柱温:30℃。

进样体积:5 μL 。

保留时间:乙磷酸根约 5.4 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器进行调整,以期获得最佳效果,典型的三乙磷酸铝原药离子色谱图见图 2。



图 2 三乙磷酸铝原药离子色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.05 g(精确至 0.000 1 g)三乙磷酸铝标样于 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 水,放置于超声波浴中超声 30 min,冷却至室温,用流动相稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 1 mL 于另一 100 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀,过滤。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含三乙磷酸铝 0.05 g(精确至 0.000 1 g)的试样于 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 水,放置于超声波浴中超声 30 min,冷却至室温,用流动相稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 1 mL 于另一 100 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀,过滤。

4.4.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针乙磷酸根峰面积相对变化小于 1.5%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。

4.4.6 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乙磷酸根峰面积分别进行平均。试样中三乙磷酸铝的质量分数按式(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 ——试样中三乙磷酸铝的质量分数,单位为百分号(%);

A_2 ——试样溶液中,乙磷酸根峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

ω ——三乙磷酸铝标样中三乙磷酸铝的质量分数,单位为百分号(%);

A_1 ——标样溶液中,乙磷酸根峰面积的平均值;

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.4.7 允许差

三乙磷酸铝质量分数 2 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。

4.5 亚磷酸盐质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用流动相溶解,以碳酸钠和碳酸氢钠溶液为流动相,使用阴离子色谱柱和电导检测器,对试样中的亚磷酸盐进行离子色谱分离,外标法定量。

4.5.2 试剂和溶液

水:超纯水。

碳酸钠:优级纯。

碳酸氢钠:优级纯。

五水亚磷酸钠标样:已知质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

4.5.3 仪器

离子色谱仪:具有电导检测器、抑制器。

积分仪或电子数据采集系统。

色谱柱:250 mm×4 mm(内径)阴离子分离柱(填料为聚二乙烯苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质,具有烷基季铵或烷醇季铵功能团)和阴离子保护柱,粒径 6 mm(或同等柱效的色谱柱)。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

微量进样器:50 μL 。

定量进样管:5 μL 。

超声波清洗器。

4.5.4 离子色谱操作条件

流动相:碳酸盐淋洗液[$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=4.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaHCO}_3)=0.8 \text{ mmol/L}$],称取 477 mg 碳酸钠和 67.2 mg 碳酸氢钠溶于 1 000 mL 水中,混匀。

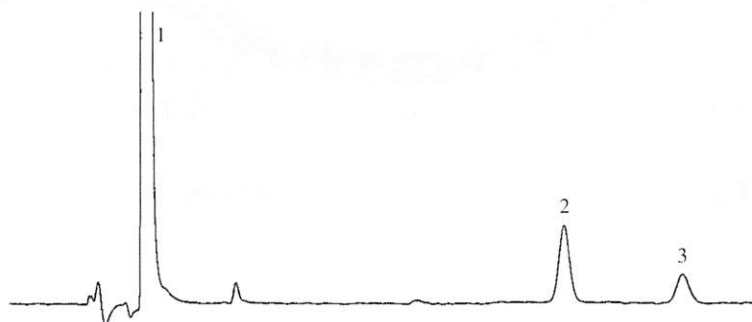
流速:0.8 mL/min。

柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

进样体积:5 μL 。

保留时间:亚磷酸根离子约 18.4 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器进行调整,以期获得最佳效果,典型的测定亚磷酸盐的三乙磷酸铝原药离子色谱图见图 3。



说明:

1——乙磷酸根;

2——亚磷酸根;

3——硫酸根。

图 3 测定亚磷酸盐的三乙磷酸铝原药离子色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.05 g(精确至 0.000 1 g)五水亚磷酸钠标样于 100 mL 容量瓶中,加流动相溶解,稀释至刻度,混匀。用移液管移取上述五水亚磷酸钠标样溶液 5 mL 于另一 100 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀,过滤。

4.5.5.2 试样溶液的制备

称取三乙磷酸铝试样 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,加 20 mL 水,并放置于超声波水浴中超声 30 min,冷却至室温,用流动相稀释至刻度,摇匀,过滤。

4.5.5.3 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,直至相邻两针亚磷酸根峰面积相对变化小于 10%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。

4.5.6 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亚磷酸根峰面积分别进行平均。试样中亚磷酸盐的质量分数按式(2)计算。

$$\omega_2 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega_3}{A_3 \times m_4 \times 20} \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω_2 ——试样中亚磷酸盐的质量分数,单位为百分号(%);

A_4 ——试样溶液中,亚磷酸根峰面积的平均值;

m_3 ——五水亚磷酸钠标样的质量,单位为克(g);

ω_3 ——五水亚磷酸钠标样的质量分数,单位为百分号(%);

A_3 ——标样溶液中,亚磷酸根峰面积的平均值;

m_4 ——试样的质量,单位为克(g);

20——标样稀释倍数;

M_1 ——亚磷酸铝的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $M_1(\frac{1}{3} \text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3) = 97.99$;

M_2 ——五水亚磷酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $M_2(\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 216.04$ 。

4.5.7 允许差

亚磷酸盐质量分数 2 次平行测定结果之相对差应不大于 10%,取其算术平均值作为测定结果。

4.6 水分

按 GB/T 1600 的规定执行。

4.7 pH 测定

按 GB/T 1601 的规定执行。

5 验收和质量保证期

5.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5.2 质量保证期

在规定的储运条件下,三乙磷酸铝原药的质量保证期从生产日期算起为 1 年。在质量保证期内,各项指标均应符合标准要求。

6 标志、标签、包装、储运

6.1 标志、标签、包装

三乙磷酸铝原药的标志、标签和包装应符合 GB 3796 的规定。三乙磷酸铝原药用清洁、干燥、坚固内

衬保护层的铁桶包装,每桶净含量应不大于 200 kg,也可采用纸桶包装,每桶净含量应不大于 25 kg。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 的规定。

6.2 储运

三乙膦酸铝原药包装件应储存在通风、干燥的库房中。储运时不得与食物、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

(资料性附录)

三乙磷酸铝的其他名称、结构式和基本物化参数

本产品有效成分三乙磷酸铝的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

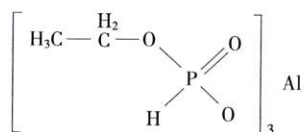
ISO 通用名称：Fosetyl-aluminium。

CAS 登录号：39148-24-8。

CIPAC 数字代号：384。

化学名称：三-(乙基磷酸)铝。

结构式：



实验式： $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_9\text{P}_3\text{Al}$ 。

相对分子质量：354.10。

生物活性：杀菌。

熔点：215℃。

相对密度(20℃~25℃)：1.529。

溶解度(20℃~25℃)：水 111.3 g/L(pH 6)，甲醇 8.07×10^{-1} g/L、丙酮 6×10^{-3} g/L、乙酸乙酯小于 1×10^{-3} g/L。

稳定性：在强酸和强碱中分解，DT₅₀ 5 d(pH 3)、13.4 d(pH 13)，276℃以上分解，光稳定性 DT₅₀ 23 h 日照时间。

附 录 B
(资料性附录)
铝离子的络合滴定法

B.1 原理

三乙磷酸铝样品中的铝离子测定采用络合滴定法,即三乙磷酸铝样品在过量 CDTA 标准溶液中,在酸和加热的条件下分解,铝离子与 CDTA 生成络合物,过量的 CDTA 标准溶液用硫酸锌标准滴定溶液回滴。

B.2 试剂和溶液

高氯酸。
二甲酚橙。
六次甲基四胺(HMTA)。
1,2-环己二胺四乙酸(CDTA)。
氢氧化钠。
硫酸锌标准滴定溶液: $c(\text{ZnSO}_4)=0.05\text{ mol/L}$ 。
硝酸钾。
去离子水。

B.3 仪器

烧杯 150 mL。
移液管 20 mL。
自动电位滴定仪。
带加热的磁力搅拌器。

B.4 操作步骤

B.4.1 CDTA 标准溶液制备

称量 8.5 g 氢氧化钠于 2 L 容量瓶中,加 500 mL 水中溶解,再称取 36.4 g CDTA,加热溶解,冷却至室温后用水稀释至刻度。

B.4.2 高氯酸溶液的制备

在预先加入 300 mL 水的 500 mL 烧杯中,边搅拌边加入 100 mL 高氯酸。

B.4.3 研磨指示剂的制备

称取 0.1 g 二甲酚橙和 9.9 g 硝酸钾于研钵中研磨至完全混合。

B.4.4 空白 CDTA 标准溶液的测定

用移液管移取 20 mL CDTA 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中,加 20 mL 水稀释,加 5 mL 高氯酸溶液,加热至沸腾约 1 min。

冷却至室温后,加 6.0 g HMTA,搅拌至完全溶解。加 30 mg~50 mg 研磨指示剂,用硫酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成红色为终点。

重复测定 3 次。

B.4.5 样品的测定

称取含 0.1 g 的三乙磷酸铝的试样(准确至 0.000 1 g)于 250 mL 烧杯中加 20 mL 水,加 5 mL 高氯酸

溶液,加热至沸腾约 1 min。

准确加入 20 mL CDTA 标准溶液,加热至沸腾约 1 min。冷却至室温后,加 6.0 g HMTA,搅拌至完全溶解,加 30 mg~50 mg 研磨指示剂,用硫酸锌标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成红色为终点。

B.5 铝离子的计算

铝离子的质量分数按式(B.1)计算。

$$\omega_4 = \frac{c \times (V_0 - V_1) \times M}{m \times 1000} \times 100 = \frac{c \times (V_0 - V_1) \times 2.698}{m} \quad (\text{B.1})$$

式中:

- ω_4 ——试样中铝的质量分数,单位为百分号(%);
- c ——硫酸锌标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_0 ——滴定空白 CDTA 标准溶液消耗硫酸锌标准滴定溶液体积的平均值,单位为毫升(mL);
- V_1 ——滴定试样消耗硫酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- M ——铝的摩尔质量数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M=26.98$;
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- 2.698——换算系数。

B.6 结论

铝离子的质量分数不低于 6.9%判定为铝离子定性鉴定合格;否则,判定为铝离子定性鉴定不合格。

附录 C

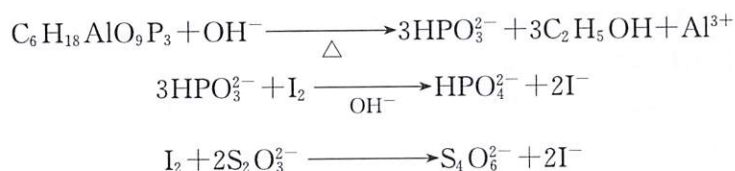
(资料性附录)

三乙磷酸铝质量分数测定(化学滴定法)

C.1 方法提要

三乙磷酸铝在氢氧化钠溶液中加热回流碱解,生成的亚磷酸盐被碘氧化,过量的碘用硫代硫酸钠回滴。

反应方程式:



C.2 试剂和溶液

乙酸。

碘化钾。

磷酸溶液: $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)=80\%$ 。

硫酸溶液: $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=2\text{ mol/L}$ 。

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

氢氧化钠 B 溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

碘标准滴定溶液: $c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 的规定配制。

硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{I}_3)=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 的规定配制与标定。

酚酞指示剂: $\rho=10\text{ g/L}$,按 GB/T 603 的规定配制。

淀粉指示剂: $\rho=10\text{ g/L}$ (现用现配),按 GB/T 603 的规定配制。

缓冲溶液: $\text{pH}=7.3\pm 0.2$,称取 100 g 氢氧化钠(精确至 0.000 2 g)于 2 000 mL 烧杯中,加 1.8 L 水溶解,用磷酸溶液中和至 $\text{pH}=8.0$,冷却至室温后。用磷酸溶液中和至 $\text{pH}=7.3\pm 0.2$ 。加入 30 g 碘化钾和 20 mL 碘标准滴定溶液,搅拌溶解后转移至 2 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,与室温暗处保存。使用前,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至无色。

C.3 仪器

电位滴定仪。

超声波清洗器。

可调电热套。

球形冷凝管。

pH 计。

碘量瓶:250 mL。

滴定管:25 mL 棕色。

C.4 测定步骤

C.4.1 试样溶液

称取含三乙磷酸铝 3 g 的试样(精确至 0.000 1 g),置于 500 mL 容量瓶中,加入氢氧化钠 B 溶液 200 mL,将容量瓶置于超声波清洗器中超声 10 min,冷却至室温后,用氢氧化钠 A 溶液定容并混匀。用移液管移取该试样溶液 10 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加氢氧化钠 A 溶液 40 mL,与冷凝管连接,加热煮沸回流 1 h。用少量水冲洗冷凝管,冷却至室温。用硫酸溶液中和,近终点时加 2 滴酚酞指示剂,继续滴定至红色消失。

C.4.2 测定

用移液管分别加入缓冲溶液 25 mL 和碘标准滴定溶液 20 mL,盖上瓶塞混匀,用水封口,将碘量瓶置于暗处放置 30 min~45 min,加入 3 mL 乙酸酸化,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,近终点时加入淀粉指示剂 3 mL,继续滴定至溶液蓝色消失为终点(或用电位滴定仪确定终点)。

C.4.3 空白测定

在完全相同的条件下,用氢氧化钠 A 溶液 10 mL 替换试样溶液进行空白测定。

C.5 计算

试样中三乙磷酸铝的质量分数按式(C.1)计算。

$$\omega_1 = \frac{c' \times (V'_0 - V) \times M_1}{m \times 10 \times 1000 / 500} \times 100 = \frac{c \times (V'_0 - V) \times 295.1}{m} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

c' ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V'_0 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

M_1 ——三乙磷酸铝 $[\frac{1}{6}C_6H_{18}O_9P_3Al]$ 的摩尔质量数值,单位为克每摩尔(g/mol), $M_1=59.02$;

295.1——换算系数。

C.6 允许差

三乙磷酸铝质量分数 2 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。



中华人民共和国

农业行业标准

三乙磷酸铝原药

NY/T 3597—2020

* * *

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区麦子店街18号楼)

(邮政编码:100125 网址:www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 1 字数 20 千字

2020年6月第1版 2020年6月北京第1次印刷

书号: 16109·8076

定价: 24.00 元



NY/T 3597—2020

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 59194261