

ICS 65.100.10

CCS G 25

团 体 标 准

T/CCPIA 078—2021

氯虫苯甲酰胺原药

Chlorantraniliprole technical material

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：山东海利尔化工有限公司、内蒙古灵圣作物科技有限公司、利尔化学股份有限公司、黑龙江收辰农药科技有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、浙江中山化工集团股份有限公司、山东亿盛实业股份有限公司、吉林乐斯药业有限公司、山东绿霸化工股份有限公司、广东广康生化科技股份有限公司、农业农村部农药检定所。

本文件主要起草人：张再、段又生、葛家成、李晓静、殷军利、聂果、黄栋、陈德刚、王义、田茂英、王友信、熊攀、王永昌、潘成国、韩增瑞、范秀嘉。



CCPIA

氯虫苯甲酰胺原药

1 范围

本文件规定了氯虫苯甲酰胺原药的技术要求、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。

本文件适用于氯虫苯甲酰胺原药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：氯虫苯甲酰胺、3-甲基吡啶和甲基磺酸的其他名称、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 1600—2001 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 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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

类白色至淡黄色粉末，无可见的外来杂质。

4.2 技术指标

氯虫苯甲酰胺原药还应符合表1的要求。

表 1 氯虫苯甲酰胺原药控制项目指标

项 目	指 标
氯虫苯甲酰胺质量分数/%	≥95.0
3-甲基吡啶质量分数 ^a /%	≤0.3
甲基磺酸质量分数 ^a /%	≤0.2
水分/%	≤0.5
pH值	5.0~8.0
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺不溶物 ^a /%	≤0.5
^a 正常生产时，3-甲基吡啶质量分数、甲基磺酸质量分数、 <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺不溶物每 3 个月至少测定一次。	

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 5.3.1 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 100 g。

5.3 鉴别试验

5.3.1 红外光谱法

氯虫苯甲酰胺原药与氯虫苯甲酰胺标样在 4000 cm⁻¹~650 cm⁻¹ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。氯虫苯甲酰胺标样红外光谱图见图 1。

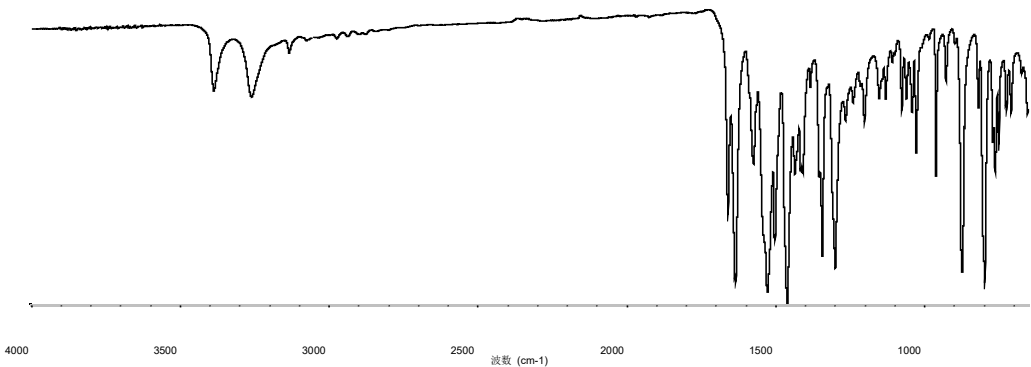


图 1 氯虫苯甲酰胺标样红外光谱图

5.3.2 氯虫苯甲酰胺鉴别的高效液相色谱法

本鉴别试验可与氯虫苯甲酰胺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标样溶液中氯虫苯甲酰胺的色谱峰的保留时间，其相对差应在 1.5% 以内。

5.3.3 3-甲基吡啶鉴别的高效液相色谱法

本鉴别试验可与 3-甲基吡啶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标样溶液中 3-甲基吡啶的色谱峰的保留时间，相对差值应在 1.5% 以内。

5.3.4 甲基磺酸鉴别的离子色谱法

本鉴别试验可与甲基磺酸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标样溶液中甲基磺酸的色谱峰的保留时间，相对差值应在 1.5% 以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 氯虫苯甲酰胺质量分数的测定

5.5.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+磷酸溶液为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 220 nm 下对试样中的氯虫苯甲酰胺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 乙腈：色谱级。

5.5.2.2 磷酸。

5.5.2.3 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.4 磷酸溶液：体积比 $\psi_{\text{（磷酸：水）}} = 1:1000$ 。

5.5.2.5 氯虫苯甲酰胺标样：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：250 mm × 4.6 mm (i. d.) 不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或同等效果的色谱柱)。

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：体积比 $\psi_{\text{（乙腈：磷酸溶液）}} = 45:55$ 。

5.5.4.2 流速：1.0 mL/min。

5.5.4.3 柱温：30 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.5.4.4 检测波长：220 nm。

5.5.4.5 进样体积：5 μL。

5.5.4.6 保留时间：氯虫苯甲酰胺约 12.6 min。

5.5.4.7 上述操作参数是典型的，可根据不同仪器特点，对给定的操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。典型的氯虫苯甲酰胺原药高效液相色谱图见图 2。



5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取0.02 g（精确至0.000 01 g）氯虫苯甲酰胺标样，置于100 mL容量瓶中，加入80 mL乙腈，超声波振荡5 min使之溶解，冷却至室温，用乙腈稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取含0.02 g（精确至0.000 01 g）氯虫苯甲酰胺的试样，置于100 mL容量瓶中，加入80 mL乙腈，超声波振荡5 min使之溶解，冷却至室温，用乙腈稀释至刻度，摇匀。

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，直至相邻两针氯虫苯甲酰胺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氯虫苯甲酰胺峰面积分别进行平均，试样中氯虫苯甲酰胺质量分数按式（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 ——试样中氯虫苯甲酰胺的质量分数，以百分数（%）表示；

A_2 ——试样溶液中氯虫苯甲酰胺峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量，单位为克（g）；

ω ——标样中氯虫苯甲酰胺的质量分数，以百分数（%）表示；

A_1 ——标样溶液中氯虫苯甲酰胺峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量，单位为克（g）。

5.5.7 允许差

氯虫苯甲酰胺质量分数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。

5.6 3-甲基吡啶质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样用乙腈溶解，以乙腈+缓冲溶液为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 262 nm 下对试样中的 3-甲基吡啶进行高效液相色谱分离，外标法定量。本方法的定量限为 43.65 mg/kg。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 乙腈：色谱级。

5.6.2.2 三水合磷酸二氢钾。

5.6.2.3 磷酸。

5.6.2.4 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.6.2.5 缓冲溶液：称取 3.4 g（精确至 0.01 g）三水合磷酸氢二钾，溶于 1000 mL 水中，用磷酸调节 pH 至 7.5，混合均匀。

5.6.2.6 3-甲基吡啶标样：已知 3-甲基吡啶标样质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

5.6.3.2 色谱柱：150 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μm 填充物（或具有同等效果的色谱柱）。

5.6.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.6.3.4 定量进样管：5 μL 。

5.6.3.5 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 A：乙腈。

5.6.4.2 流动相 B：缓冲溶液。

5.6.4.3 梯度洗脱条件见表 2。

表 2 梯度洗脱条件

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	8	92
16.0	8	92
16.1	80	20
19.0	80	20
19.1	8	92
25.0	8	92

- 5.6.4.4 流速：2.0 mL/min。
- 5.6.4.5 柱温：30 ℃±2 ℃。
- 5.6.4.6 检测波长：262 nm。
- 5.6.4.7 进样体积：5 μL。
- 5.6.4.8 保留时间：3-甲基吡啶约 14.9 min。
- 5.6.4.9 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。典型的氯虫苯甲酰胺原药中 3-甲基吡啶高效液相色谱图见图 3。

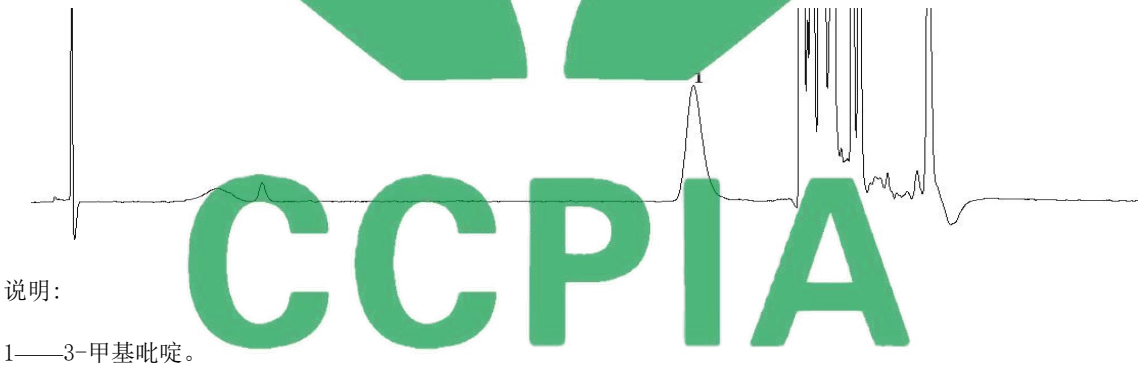


图 3 氯虫苯甲酰胺原药中 3-甲基吡啶的高效液相色谱图

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

称取0.04 g（精确至0.000 01 g）3-甲基吡啶标样，置于100 mL容量瓶中，加入80 mL乙腈，超声波振荡5 min使之溶解，冷却至室温，用乙腈定容至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液于50 mL容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取4 g（精确至0.000 1 g）试样，置于100 mL锥形瓶中，用移液管移入50 mL乙腈，密封，超声波振荡20 min，冷却至室温，摇匀，过滤。

5.6.5.3 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 3-甲基吡啶峰面积相

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。

5.6.6 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 3-甲基吡啶峰面积分别进行平均，试样中 3-甲基吡啶质量分数按式（2）计算：

$$\omega_3 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega_2}{A_3 \times m_4 \times n_1} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

ω_3 ——试样中 3-甲基吡啶的质量分数，以百分数（%）表示；

A_4 ——试样溶液中 3-甲基吡啶峰面积的平均值；

m_3 ——标样的质量，单位为克（g）；

ω_2 ——标样中 3-甲基吡啶的质量分数，以百分数（%）表示；

A_3 ——标样溶液中 3-甲基吡啶峰面积的平均值；

m_4 ——试样的质量，单位为克（g）；

n_1 ——标样的稀释倍数， $n_1=20$ 。

5.6.7 允许差

3-甲基吡啶质量分数两次平行测定结果相对偏差应不大于 15%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7 甲基磺酸质量分数的测定

5.7.1 方法提要

试样用水溶解，以氢氧化钾溶液为淋洗液，使用阴离子分析柱和电导检测器的离子色谱仪，对试样中的甲基磺酸进行分离，外标法定量。本方法的定量限为 87.57 mg/kg。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 乙腈：色谱级。

5.7.2.2 氢氧化钾。

5.7.2.3 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.7.2.4 100 mmol/L 氢氧化钾溶液：称取 5.6 g（精确至 0.01 g）氢氧化钾，溶于 1000 mL 水中，混合均匀。

5.7.2.5 5 mmol/L 氢氧化钾溶液：称取 0.28 g（精确至 0.001 g）氢氧化钾，溶于 1000 mL 水中，加入 5 mL 乙腈，混合均匀。

5.7.2.6 甲基磺酸标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.7.3 仪器

5.7.3.1 离子色谱仪：具有电导检测器。

5.7.3.2 色谱柱：250 mm×4.0 mm (i. d.) Dionex IonPac AS23 阴离子分析柱（或具有同等效果的阴离子分析柱）。

5.7.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.22 μm。

5.7.3.4 超声波清洗器。

5.7.4 高效液相色谱操作条件

5.7.4.1 淋洗液 A：氢氧化钾溶液， $c_{\text{（氢氧化钾）}}=100 \text{ mmol/L}$ 。

5.7.4.2 淋洗液 B：氢氧化钾溶液， $c_{\text{（氢氧化钾）}}=5 \text{ mmol/L}$ 。

5.7.4.3 梯度洗脱条件见表 3。

表 3 梯度洗脱条件

时间/min	淋洗液 A/%	淋洗液 B/%
0.0	0	100
11.0	0	100
11.1	75	25
13.0	75	25
13.1	0	100
40.0	0	100

5.7.4.4 流速：1.5 mL/min。

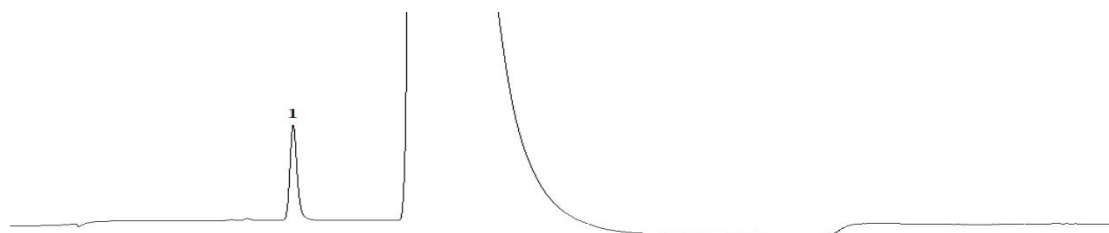
5.7.4.5 柱温：30 °C ± 2 °C。

5.7.4.6 电导池温度：30 °C ± 2 °C。

5.7.4.7 进样体积：10 μL。

5.7.4.8 保留时间：甲基磺酸约 10.0 min。

5.7.4.9 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。典型的氯虫苯甲酰胺原药中甲基磺酸色谱图见图 4。



说明：

1——甲基磺酸。

图 4 氯虫苯甲酰胺原药中甲基磺酸的阴离子色谱图

5.7.5 测定步骤

5.7.5.1 标样溶液的制备

称取0.02 g（精确至0.000 01 g）甲基磺酸标样，置于100 mL容量瓶中，加入80 mL水，超声波振荡10 min使之溶解，冷却至室温，用水定容至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液，置于50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.7.5.2 试样溶液的制备

称取0.7 g（精确至0.000 1 g）试样，置于50 mL容量瓶中，加入40 mL水，超声波振荡10 min，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀，过滤。

5.7.5.3 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，直至相邻两针甲基磺酸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。

5.7.6 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磺酸峰面积分别进行平均，试样中甲基磺酸质量分数按式（3）计算：

$$\omega_5 = \frac{A_6 \times m_5 \times \omega_4}{A_5 \times m_6 \times n_2} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

ω_5 ——试样中甲基磺酸的质量分数，以百分数（%）表示；

A_6 ——试样溶液中甲基磺酸峰面积的平均值；

m_5 ——标样的质量，单位为克（g）；

ω_4 ——标样中甲基磺酸的质量分数，以百分数（%）表示；

A_5 ——标样溶液中甲基磺酸峰面积的平均值；

m_6 ——试样的质量，单位为克（g）。

n_2 ——标样的稀释倍数， $n_2=100$ 。

5.7.7 允许差

甲基磺酸质量分数两次平行测定结果相对偏差应不大于15%，取其算术平均值作为测定结果。

5.8 水分的测定

按 GB/T 1600—2001 中 2.1 进行

5.9 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行

5.10 *N,N*-二甲基甲酰胺不溶物的测定

5.10.1 方法提要

取适量样品用*N,N*-二甲基甲酰胺溶解，不溶物趁热过滤并干燥，*N,N*-二甲基甲酰胺不溶物含量以固体不溶物占样品的质量分数计算。

5.10.2 试剂

N,N-二甲基甲酰胺。

5.10.3 仪器

5.10.3.1 标准具塞磨口锥形烧瓶：250 mL。

5.10.3.2 回流冷凝器。

5.10.3.3 玻璃砂芯坩埚漏斗 G₃型。

5.10.3.4 锥形抽滤瓶：500 mL。

5.10.3.5 烘箱。

5.10.3.6 玻璃干燥器。

5.10.3.7 油浴锅。

5.10.4 测定步骤

将玻璃砂芯漏斗烘干（110℃±2℃约1 h）至恒重（精确至0.000 1 g），放入干燥器中冷却待用。称取10 g（精确至0.000 1 g）样品，置于锥形烧瓶中，加入150 mL *N,N*-二甲基甲酰胺并振摇，尽量使样品溶解。然后装上回流冷凝器，在油浴中加热至沸腾，自沸腾开始回流5 min后停止加热。装配砂芯坩埚漏斗抽滤装置，在减压条件下尽快使热溶液快速通过漏斗。用60 mL热*N,N*-二甲基甲酰胺分3次洗涤，抽干后取下玻璃砂芯坩埚漏斗，将其放入110℃±2℃烘箱中干燥30 min（使达到恒重），取出放入干燥器中，冷却后称重（精确至0.000 1 g）。

5.10.5 计算

试样中*N,N*-二甲基甲酰胺不溶物的质量分数按式（4）计算：

$$\omega_6 = \frac{m_8 - m_7}{m_9} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ω_6 ——试样中*N,N*-二甲基甲酰胺不溶物的质量分数，以百分数（%）表示；

m_8 ——*N,N*-二甲基甲酰胺不溶物与玻璃坩埚漏斗的质量，单位为克（g）；

m_7 ——玻璃坩埚漏斗的质量，单位为克（g）；

m_9 ——试样的质量，单位为克（g）。

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3-甲基吡啶质量分数、甲基磺酸质量分数、*N,N*-二甲基甲酰胺不溶物以外的所有项目。

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，氯虫苯甲酰胺原药的质量保证期从生产日期算起为2年。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

氯虫苯甲酰胺原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

氯虫苯甲酰胺原药采用纸板桶内衬塑料袋包装，每桶净重 25 kg。也可以根据用户要求和订货协议，采用其它形式的包装，但应符合 GB 3796 的规定。

8.2 储运

氯虫苯甲酰胺原药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

(资料性)

氯虫苯甲酰胺、3-甲基吡啶、甲基磺酸的其他名称、结构式和基本物化参数

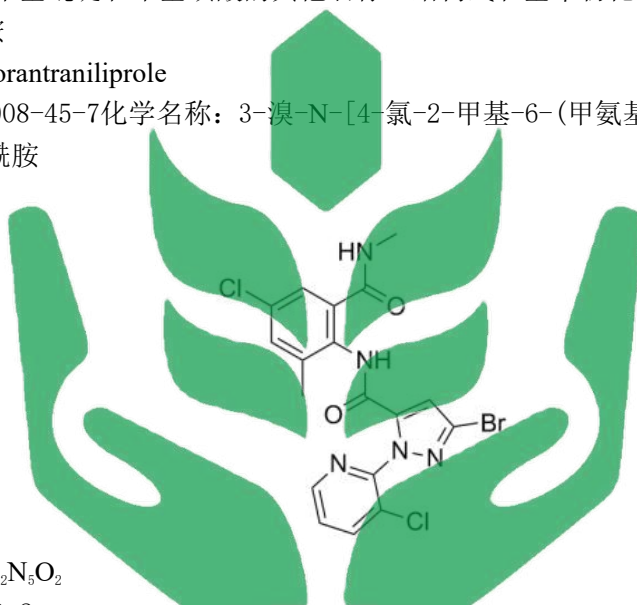
氯虫苯甲酰胺、3-甲基吡啶和甲基磺酸的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

(1) 氯虫苯甲酰胺

ISO通用名称：Chlorantraniliprole

CAS登录号：500008-45-7 化学名称：3-溴-N-[4-氯-2-甲基-6-(甲氨基甲酰基)苯]-1-(3-氯吡啶-2-基)-1H-吡唑-5-甲酰胺

结构式：



分子式： $C_{18}H_{14}BrCl_2N_5O_2$

相对分子质量：483.2

生物活性：杀虫

熔点(℃)：208~210

蒸气压： 6.3×10^{-9} mPa (20℃)； 2.11×10^{-8} mPa (25℃)

密度(20℃~25℃)： 1.5189 g/cm^3

溶解度(20℃~25℃, g/L)：水中1.0 mg/L (pH 4~9)；丙酮3.4，乙腈0.71，乙酸乙酯1.14，二氯甲烷2.48，N,N-二甲基甲酰胺124，甲醇1.71，己烷<0.001，辛醇0.386

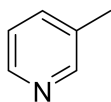
稳定性：在水中 DT_{50} 10 d (pH 9, 25℃)

(2) 3-甲基吡啶

ISO通用名称：3-Picoline

CAS登录号：108-99-6 化学名称：3-甲基吡啶

结构式：



分子式： C_6H_7N

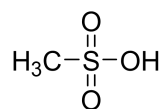
相对分子质量：93.13

(3) 甲基磺酸

ISO通用名称：Methanesulfonic acid

CAS登录号：75-75-2 化学名称：甲基磺酸

结构式：



分子式：CH₄O₃S

相对分子质量：96.11

