

团 体 标 准

T/CCPIA 218—2023

克菌丹原药

Captan technical material

2023-05-16 发布

2023-05-16 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：广东广康生化科技股份有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、中国农业科学院植物保护研究所。

本文件主要起草人：曹冲、黄啟良、王世银、范秀嘉、王友信、王玥、曹立冬、赵广理、李凤敏、赵鹏跃。



克菌丹原药

1 范围

本标准规定了克菌丹原药的技术要求、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。

本标准适用于克菌丹原药产品的质量控制。

注：克菌丹的其他名称、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—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 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19138—2003 农药丙酮不溶物测定方法

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

白色至淡黄色固体粉末，无可见外来杂质。

4.2 技术指标

克菌丹原药应符合表1要求。

表1 克菌丹原药控制项目指标

项 目	指 标
克菌丹质量分数/%	≥95.0
灭菌丹质量分数/%	≤1.0
四氯化碳质量分数/%	≤0.01
全氯甲硫醇质量分数/%	≤1.0
丙酮不溶物 ^a /%	≤0.5
水分/%	≤0.7

项 目	指 标
pH	5.5~8.5
^a 正常生产时，灭菌丹质量分数、四氯化碳质量分数、全氯甲硫醇质量分数、丙酮不溶物每3个月至少测定一次。	

5 试验方法

警告：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。

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 5.3.1 规定执行。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

试样与克菌丹标样在 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱应没有明显区别，克菌丹标样红外光谱图见图1。

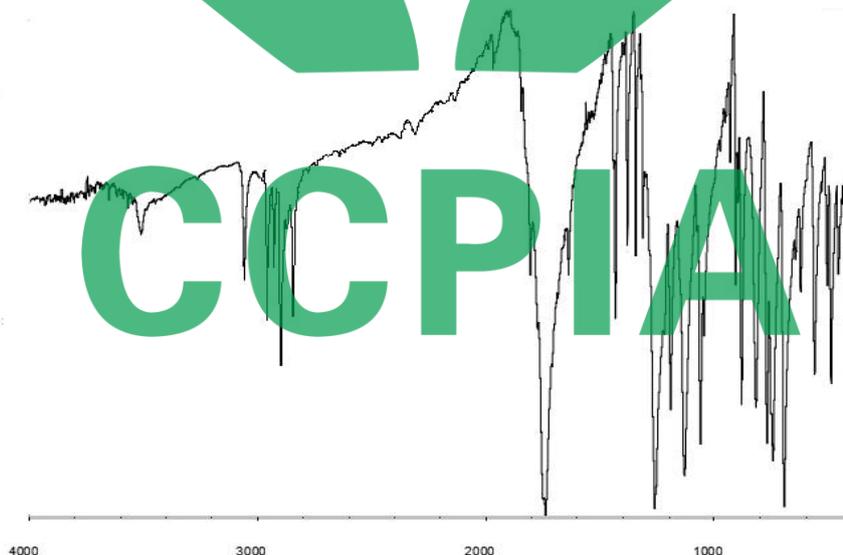


图 1 克菌丹标样红外光谱图

5.3.2 液相色谱法

本鉴别试验可与克菌丹质量分数的测定同时进行，在相同的液谱操作条件下，试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中克菌丹色谱峰的保留时间，其相对差值应在1.5%以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 克菌丹质量分数的测定

5.5.1 方法提要

试样用乙腈溶解,以乙腈+水(水用磷酸调pH=2.6~3.0)为流动相,使用以C₁₈为填料的不锈钢柱和紫外检测器,在210 nm波长下对试样中的克菌丹进行反相高效液相色谱分离测定,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 水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.3 克菌丹标样:已知克菌丹质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

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,内装 C₁₈、5 μm 填充物(或具等效效果的色谱柱)。

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 液相色谱操作条件

5.5.4.1 流动相: $\Psi_{(\text{乙腈}:\text{水})} = 60 : 40$ (水用磷酸调 pH=2.6~3.0)。

5.5.4.2 流速:1.0 mL/min。

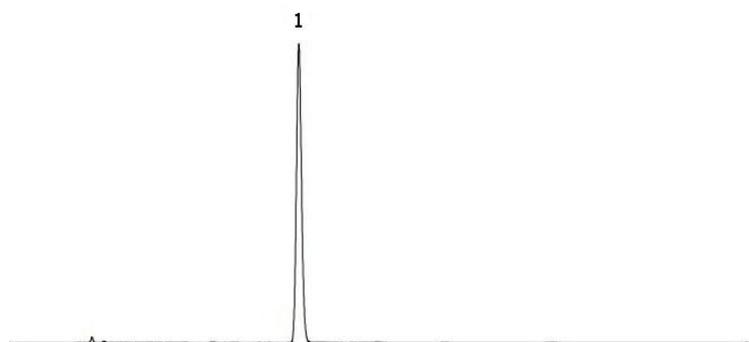
5.5.4.3 检测波长:210 nm。

5.5.4.4 柱温:室温(温度变化应不大于 2 ℃)。

5.5.4.5 进样体积:5 μL。

5.5.4.6 保留时间:克菌丹约 7.6 min。

5.5.4.7 上述液相色谱操作条件,系典型操作参数。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。典型的克菌丹原药高效液相色谱图见图 2。



标引序号说明:
1——克菌丹。

图 2 克菌丹原药高效液相色谱图

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) 克菌丹标样, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 40 mL 乙腈, 超声波振荡 3 min, 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 0.05 g(精确至 0.000 1 g) 克菌丹的试样, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入 40 mL 乙腈, 超声波振荡 3 min, 冷却至室温, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀, 过滤。

5.5.5.3 测定

在上述液谱操作条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻两针克菌丹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。

5.5.6 计算

将测得两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中的克菌丹峰面积分别进行平均, 克菌丹的质量分数按式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega_2}{A_1 \times m_2} \quad (1)$$

式中:

ω_1 ——试样中克菌丹质量分数, 以百分数 (%) 表示;

A_2 ——试样溶液中, 克菌丹峰面积平均值;

m_1 ——标样的质量的数值, 单位为克 (g);

ω_2 ——标样中克菌丹的质量分数, 以百分数 (%) 表示。

A_1 ——标样溶液中, 克菌丹峰面积平均值;

m_2 ——试样的质量的数值, 单位为克 (g);

5.5.7 允许差

克菌丹质量分数两次测定结果之差应不大于 1.0%, 取其算术平均值作为测定结果。

5.6 灭菌丹(杂质)质量分数的测定

5.6.1 方法提要

试样用乙腈溶解, 以乙腈+水(水用磷酸调 pH=2.6~3.0)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 225 nm 下对试样中的灭菌丹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 乙腈: 色谱级。

5.6.2.2 水: 新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.6.2.3 灭菌丹标样: 已知质量分数, $\omega \geq 98.0\%$ 。

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: 250 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 超声波清洗器。

5.6.4 液相色谱操作条件

5.6.4.1 流动相： $\Psi_{(\text{乙腈}:\text{水})} = 60 : 40$ (水用磷酸调 $\text{pH}=2.6\sim 3.0$)。

5.6.4.2 流速：1.0 mL/min。

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

5.6.4.4 检测波长：225 nm。

5.6.4.5 进样体积：5 μL 。

5.6.4.6 保留时间：灭菌丹约 8.7 min。

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。典型的克菌丹原药（测定灭菌丹）液相色谱图见图3。

标引序号说明：
1——灭菌丹。



图3 克菌丹原药（测定灭菌丹）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0.025 g（精确至0.000 1 g）灭菌丹标样，置于50 mL容量瓶中，加入40 mL乙腈，超声波振荡3 min，冷却至室温，用乙腈稀释至刻度，摇匀，准确移取上述溶液5 mL于50 mL容量瓶中，用乙腈定容至刻度线，摇匀。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取0.25 g（精确至0.000 1 g）试样，置于50 mL容量瓶中，先加入2 mL水使试样分散，再加入40 mL乙腈，超声波振荡5 min，冷却至室温，用乙腈稀释至刻度，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，直至相邻两针灭菌丹峰面积变化小于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。

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灭菌丹峰面积分别进行平均。试样中灭菌丹质量分数按式（2）计算：

$$\omega_3 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega_4}{A_3 \times m_4 \times 10} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- ω_3 ——试样中灭菌丹质量分数，以百分数（%）表示；
- A_3 ——试样溶液中灭菌丹峰面积的平均值；
- m_3 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；
- ω_4 ——标样中灭菌丹质量分数，以百分数（%）表示；
- A_4 ——标样溶液中灭菌丹峰面积的平均值；
- m_4 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
- 10——稀释倍数。

5.6.7 允许差

灭菌丹质量分数两次平行测定结果相对差应不大于20%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7 四氯化碳（杂质）质量分数的测定

5.7.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解，以正十二烷为内标物，使用以5%苯甲基硅酮涂壁的石英毛细管柱和氢火焰离子化检测器，对试样中四氯化碳进行气相色谱分离，内标法定量。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 三氯甲烷。

5.7.2.2 正十二烷：应不含有干扰分析的杂质。

5.7.2.3 内标物溶液：准确称取约0.025 g正十二烷，置于25 mL容量瓶中，用三氯甲烷溶解并定容至刻度，摇匀。

5.7.2.4 四氯化碳标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.7.3 仪器

5.7.3.1 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器。

5.7.3.2 色谱柱：30 m×0.32 mm（i.d.）石英毛细管柱，内壁涂5%苯甲基硅酮，膜厚0.25 μm。

5.7.3.3 过滤器：滤膜孔径约0.45 μm。

5.7.3.4 超声波清洗器。

5.7.4 气相色谱操作条件

5.7.4.1 温度：柱室50℃，保持3 min，以20℃/min速率升温至80℃，再以40℃/min速率升温至160℃，保持2 min，再以20℃/min速率升温至270℃，保持6 min。气化室270℃，检测器室270℃。

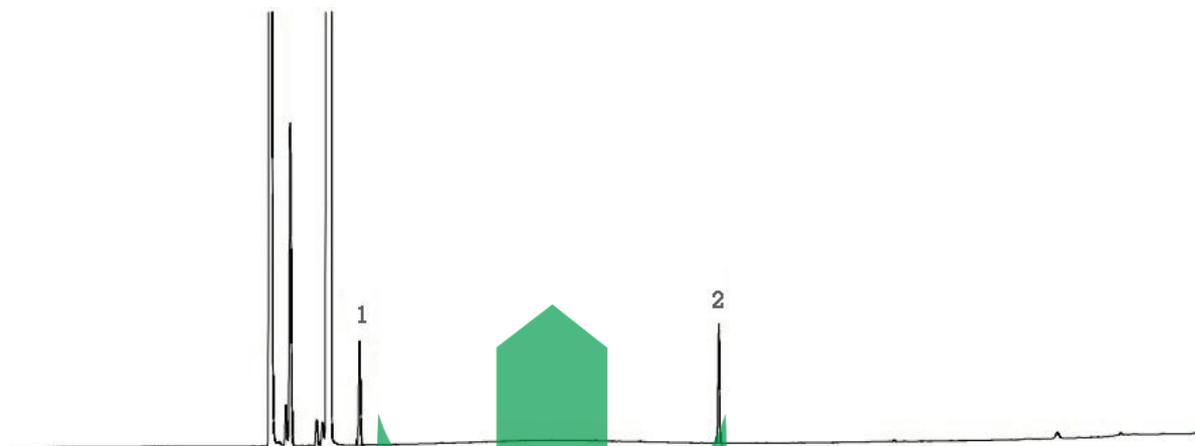
5.7.4.2 气体流量：载气（N₂）1.0 mL/min，氢气30 mL/min，空气300 mL/min。

5.7.4.3 进样量：1.0 μL

5.7.4.4 分流比：50：1。

5.7.4.5 保留时间：四氯化碳约4.4 min，内标物约8.9 min。

5.7.4.6 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。典型的克菌丹原药气相色谱图见图4。



标引序号说明：
1——四氯化碳；
2——正十二烷。

图4 克菌丹原药与内标物（测定四氯化碳）的气相色谱图

5.7.5 测定步骤

5.7.5.1 标样溶液的制备

称取 0.025 g（精确至 0.000 1 g）四氯化碳标样，置于 50 mL 容量瓶中，用三氯甲烷溶解并定容至刻度，摇匀，准确移取上述标样溶液 1 mL，置于 25 mL 容量瓶中，用移液管加入 1 mL 内标溶液，用三氯甲烷稀释至刻度，摇匀。

5.7.5.2 试样溶液的制备

称取 5.0 g（精确至 0.000 1 g）试样，置于 25 mL 容量瓶中，加入适量三氯甲烷，用与 5.7.5.1 同一支移液管加入 1 mL 内标物溶液，超声振荡 10 min，取出，冷却至室温后，用三氯甲烷定容至刻度，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，直至相邻两针四氯化碳与内标物峰面积的比相对变化小于 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。

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四氯化碳与内标物峰面积的比分别进行平均。试样中四氯化碳质量分数按式（3）计算：

$$\omega_5 = \frac{r_2 \times m_5 \times \omega_6}{r_1 \times m_6 \times 50} \quad (3)$$

式中：

ω_5 ——试样中四氯化碳质量分数，以百分数（%）表示；

r_2 ——试样溶液中四氯化碳与内标物峰面积比的平均值；

m_5 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω_6 ——标样中四氯化碳质量分数，以百分数（%）表示；

r_1 ——标样溶液中四氯化碳与内标物峰面积比的平均值；

m_6 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

50——标样溶液稀释倍数。

5.7.7 允许差

四氯化碳质量分数两次平行测定结果相对差应不大于20%，取其算术平均值作为测定结果。

5.8 全氯甲硫醇（杂质）质量分数的测定

5.8.1 方法提要

试样用二氯甲烷溶解，使用以5%-二苯基-95%-二甲基硅氧烷涂壁的石英毛细管柱和氢火焰离子化检测器，对试样中的全氯甲硫醇进行气相色谱分离，外标法定量。

5.8.2 试剂与溶液

5.8.2.1 二氯甲烷。

5.8.2.2 全氯甲硫醇标样：已知质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.8.3 仪器

5.8.3.1 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器。

5.8.3.2 色谱柱：30 m×0.25 mm (i.d.) 毛细管柱，键合 5%-二苯基-95%-二甲基硅氧烷，膜厚 0.5 μm 。

5.8.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.8.3.4 超声波清洗器。

5.8.4 气相色谱操作条件

5.8.4.1 温度：柱室 40 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4.0 min，以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4.0 min，以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4.0 min。气化室 280 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器室 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

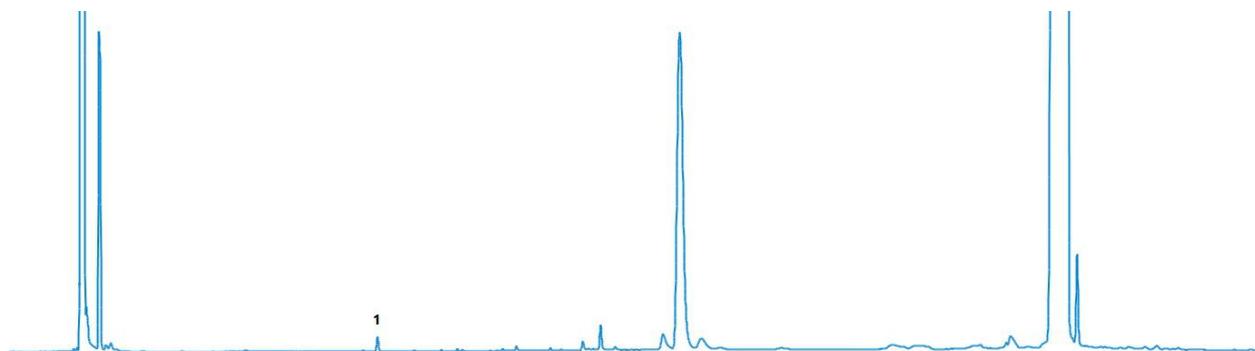
5.8.4.2 气体流速 (mL/min)：载气 (N_2)：1.5，氢气：30，空气：300。

5.8.4.3 分流比：10 : 1。

5.8.4.4 进样量：1.0 μL 。

5.8.4.5 保留时间：全氯甲硫醇约 5.4 min。

5.8.4.6 上述气相色谱操作条件，系典型操作参数。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。典型的克菌丹原药气相色谱图见图 5。



标引序号说明：
1——全氯甲硫醇。

图 5 克菌丹原药（测定全氯甲硫醇）的气相色谱图

5.8.5 测定步骤

5.8.5.1 标准溶液的制备

称取 0.03 g (精确至 0.000 01 g) 全氯甲硫醇标样, 置于 50 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷溶解并定容至刻度, 摇匀, 准确移取上述溶液 1 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷稀释至刻度, 摇匀。

5.8.5.2 试样溶液的制备

称取 0.3 g (精确至 0.000 1 g) 试样, 置于 10 mL 容量瓶中, 加入二氯甲烷超声至溶解, 取出, 冷却至室温, 用二氯甲烷稀释至刻度, 摇匀, 过滤。

5.8.5.3 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, 直至相邻两针全氯甲硫醇峰面积的相对变化小于 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。

5.8.6 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全氯甲硫醇与内标物峰面积的比分别进行平均。试样中全氯甲硫醇质量分数按式 (4) 计算:

$$\omega_7 = \frac{r_2 \times m_7 \times \omega_8}{r_1 \times m_8} \quad (4)$$

式中:

ω_7 ——试样中全氯甲硫醇质量分数, 以百分数 (%) 表示;

r_2 ——试样溶液中全氯甲硫醇峰面积的平均值;

m_7 ——标样的质量的数值, 单位为克 (g);

ω_8 ——标样中全氯甲硫醇质量分数, 以百分数 (%) 表示;

r_1 ——标样溶液中全氯甲硫醇峰面积的平均值;

m_8 ——试样的质量的数值, 单位为克 (g)。

5.8.7 允许差

全氯甲硫醇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。

5.9 水分的测定

按 GB/T 1600—2021 中 4.2 规定执行。

5.10 pH 的测定

按 GB/T 1601 规定执行。

5.11 丙酮不溶物的测定

按 GB/T 19138 规定执行。

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 章技术指标中除灭菌丹质量分数、四氯化碳质量分数、全氯甲硫醇质量分数、丙酮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 GB/T 8170—2008 中4.3.3判定检验结果是否符合本文件要求。
出厂检验和型式检验中任一项目不符合第4章的技术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8.2的储运条件下，克菌丹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、标签和包装

克菌丹原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的有关规定；克菌丹原药每袋净含量25 kg、50 kg，内包装为塑料袋、外包装为聚丙烯编织袋。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。

8.2 储运

克菌丹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。



CCPIA

附录 A

附录 B (资料性)

附录 C 克菌丹、灭菌丹、四氯化碳和全氯甲硫醇的其他名称、结构式和基本物化参数

C.1 本产品有效成分克菌丹的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

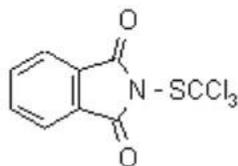
- ISO通用名称: Captan;
- CAS登录号: [133-06-2];
- 化学名称: N-三氯甲硫基-1, 2, 3, 6-四氢苯邻二甲酰亚胺;
- 结构式:



- 分子式: $C_9H_8Cl_3NO_2S$;
- 相对分子质量: 300.6;
- 生物活性: 杀菌;
- 熔点: 178 °C;
- 溶解度 (25 °C~26 °C): 水中3.3 mg/L, 二甲苯20 g/kg、氯仿70 g/kg、丙酮21 g/kg、环己酮23 g/kg、二恶烷47 g/kg、苯21 g/kg、甲苯6.9 g/kg、异丙醇1.7 g/kg、乙醇2.9 g/kg、乙醚2.5 g/kg;
- 稳定性: 中性环境下缓慢水解, 碱性环境下快速水解; DT_{50} 为32.4 h (pH 5)、8.3 h (pH 7)、<2 min (pH 10) (20 °C), $DT_{50}>4$ y (80 °C)、14.2 d (120 °C)。

C.2 本产品杂质灭菌丹的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

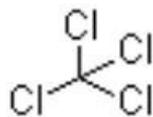
- ISO通用名称: Folpet;
- CAS登录号: [133-07-3];
- 化学名称: N-三氯甲硫基邻苯二甲酰亚胺;
- 结构式:



- 分子式: $C_9H_4Cl_3NO_2S$;
- 相对分子质量: 296.6;
- 生物活性: 杀菌;
- 熔点: 178 °C~179 °C;
- 溶解度: 水中0.8 mg/L (室温), 四氯化碳6 g/L、甲苯26 g/L、甲醇3 g/L (25 °C);
- 稳定性: 干燥状态下稳定, 室温下被水分缓慢水解, 浓碱中和高温下快速水解。

C.3 本产品杂质四氯化碳的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

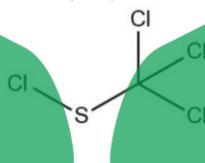
- ISO通用名称：Carbon tetrachloride;
- CAS登录号：[56-23-5];
- 化学名称：四氯化碳;
- 结构式：



- 分子式： CCl_4 ;
- 相对分子质量：153.84;
- 熔点： $-23\text{ }^\circ\text{C}$;
- 溶解度：水中280 mg/kg ($25\text{ }^\circ\text{C}$)，可与大多数有机溶剂混溶;
- 稳定性：通常是惰性的，但在高温下会被水分解。

C.4 本产品杂质全氯甲硫醇的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

- ISO通用名称：Perchlormethyl mercaptan;
- CAS登录号：[594-42-3];
- 化学名称：三氯硫氯甲烷;
- 结构式：



- 分子式： CCl_4S ;
- 相对分子质量：185.88;
- 熔点： $-44\text{ }^\circ\text{C}$;
- 溶解性：不溶于水，溶于乙醇。

CCPIA

中华人民共和国
团体标准
克菌丹原药
T/CCPIA 218—2023

*

中国农药工业协会
(北京市朝阳区农展南里12号通广大厦7层)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccpia.org.cn)

*

2023年5月第1版 2023年5月北京第1次印刷

如有印装差错 由本发行单位调换
联系电话: (010) 84885183