



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX
代替 GB/T 24755—2009

甲基硫菌灵原药

Thiophanate-methyl technical material

征求意见稿

(本稿完成日期：2025.11)

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。

本文件代替 GB 24755—2009《甲基硫菌灵原药》，与 GB 24755—2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了甲基硫菌灵质量分数指标（见 4.2）；
- 将干燥减量指标更改为水分指标（见 4.2，2009 年版的 3.2）；
- 增加了丙酮不溶物指标（见 4.2）；
- 增加了警告（见第5章）；
- 增加了一般规定（见5.1）；
- 增加了外观（见5.4）；
- 更改了标样溶液的制备（见 5.5.5.1，2009 年版的 4.3.5.1）；
- 更改了试验溶液的制备（见 5.5.5.2，2009 年版的 4.3.5.2）；
- 更改了公式（1）（见 5.5.6，2009 年版的 4.3.6）；
- 更改了公式（2）（见 5.6.6，2009 年版的 4.4.6）；
- 增加了检验规则（见第 6 章）；
- 将甲基硫菌灵的基本物化参数放在附录A中。

本文件由中华人民共和国农业农村部提出。

本文件由全国农药标准化技术委员会（SAC/TC 133）归口。

本文件起草单位：农业农村部农药检定所

本文件主要起草人：

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2009年首次发布为GB 24755—2009；
- 本次为首次修订。

甲基硫菌灵原药

1 范围

本文件规定了甲基硫菌灵原药的技术要求、检验规则、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运，描述了甲基硫菌灵原药的试验方法。

本文件适用于甲基硫菌灵原药产品的质量控制。

注：甲基硫菌灵的其他名称、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 43179—2023 农药*N*，*N*-二甲基甲酰胺不溶物测定方法

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

类白色至灰色粉末。

4.2 技术指标

甲基硫菌灵原药应符合表1的要求。

表 1 甲基硫菌灵原药技术指标

项 目	指 标
甲基硫菌灵质量分数/%	≥97.0
HAP（2-氨基-3-羟基吩嗪）质量分数/（mg/kg）	≤0.5
DAP（2，3-二氨基吩嗪）质量分数/（mg/kg）	≤5.0
水分/%	≤0.5
N，N-二甲基甲酰胺不溶物/%	≤0.5
pH值	5.0～8.0

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进行，用随机数表法确定抽样的包装件，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

甲基硫菌灵原药与甲基硫菌灵标样在4000 cm⁻¹～400 cm⁻¹范围的红外吸收光谱图应无明显区别。甲基硫菌灵标样红外光谱图见图1。

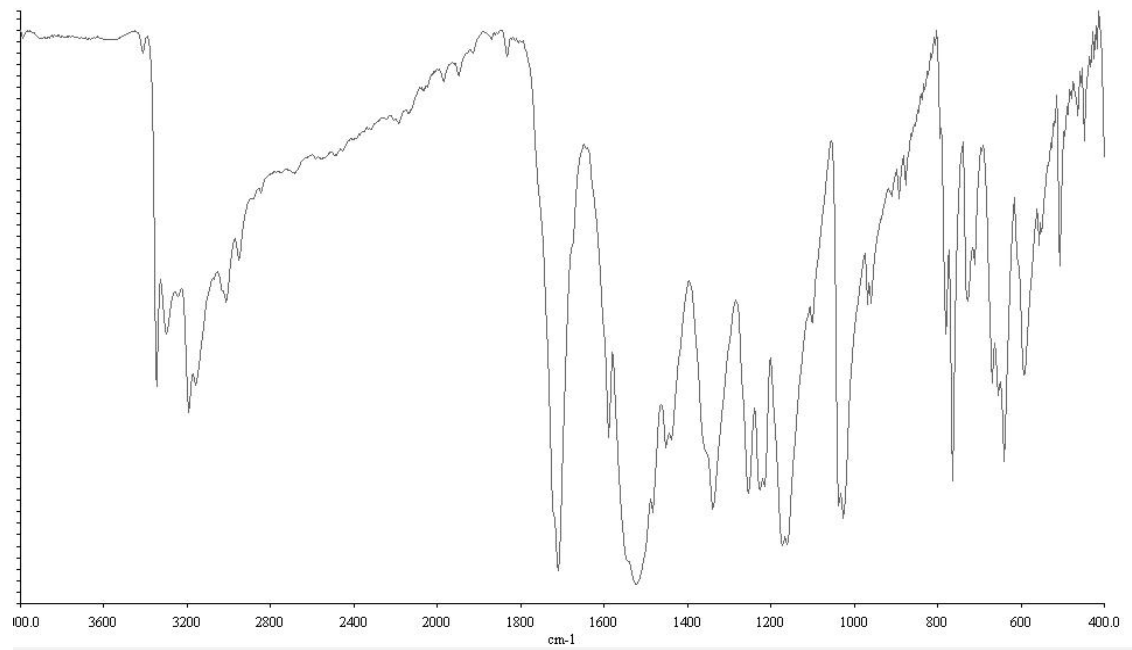


图 1 甲基硫菌灵标样的红外光谱图

5.3.2 高效液相色谱法

本鉴别试验可与甲基硫菌灵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硫菌灵色谱峰的保留时间，其相对差应在1.5%以内。

5.4 外观

采用目测法测定。

5.5 甲基硫菌灵质量分数

5.5.1 原理

试样用甲醇溶解，以甲醇+水为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长269 nm下，对试样中的甲基硫菌灵进行高效液相色谱分离，外标法定量。

5.5.2 试剂或材料

5.5.2.1 甲醇：色谱级。

5.5.2.2 甲基硫菌灵标样：已知质量分数且不低于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(内径)不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μm 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： ψ (甲醇:水)=60:40。

5.5.4.2 流速：1.0 mL/min。

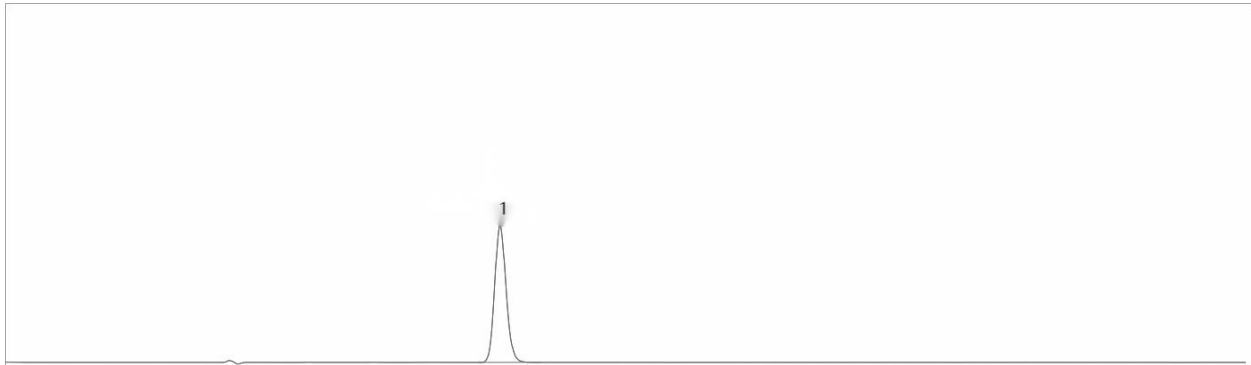
5.5.4.3 柱温：室温(温度变化应不大于2 $^{\circ}\text{C}$)。

5.5.4.4 检测波长：269 nm。

5.5.4.5 进样体积：5 μL 。

5.5.4.6 保留时间(min)：甲基硫菌灵约4.8。

5.5.4.7 5.5.4.1~5.5.4.6 高效液相色谱操作参数是典型的。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。典型的甲基硫菌灵原药的高效液相色谱图见图2。



标引序号说明：

1——甲基硫菌灵。

图 2 甲基硫菌灵原药的高效液相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取0.02 g（精确至0.000 01 g）甲基硫菌灵标样，置于100 mL容量瓶中，加入80 mL甲醇，超声波振荡5 min溶解，冷却至室温，用甲醇稀释至刻度，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）甲基硫菌灵的试样，置于100 mL容量瓶中，加入80 mL甲醇，超声波振荡5 min溶解，冷却至室温，用甲醇稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.3 测定

在5.5.4色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针甲基硫菌灵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的甲基硫菌灵的峰面积分别进行平均，试样中甲基硫菌灵的质量分数按公式(1)计算：

$$w_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- w_1 ——试样中甲基硫菌灵的质量分数，%；
- A_2 ——试样溶液中甲基硫菌灵峰面积的平均值；
- m_1 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；
- w ——标样中甲基硫菌灵的质量分数，%；
- A_1 ——标样溶液中甲基硫菌灵峰面积的平均值；
- m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.5.7 允许差

甲基硫菌灵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 HAP 和 DAP 质量分数

5.6.1 方法提要

试样用流动相溶解，以pH 8.0的磷酸二氢钾缓冲溶液+甲醇+水为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长453 nm下，对试样中的HAP和DAP进行高效液相色谱分离，外标法定量。

5.6.2 试剂或材料

5.6.2.1 甲醇：色谱级。

5.6.2.2 磷酸二氢钾

5.6.2.3 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.6.2.4 氢氧化钠溶液： $\rho_{NaOH}=40$ g/L。

5.6.2.5 缓冲溶液：称取 6.8 g 磷酸二氢钾于装有 1000 mL 水的试剂瓶中，超声振荡使其完全溶解，用氢氧化钠溶液调 pH 至 8.0。

5.6.2.6 HAP 标样：已知质量分数且不低于 97.0%。

5.6.2.7 DAP 标样：已知质量分数且不低于 99.0%。

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(内径)不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μ m 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 0.45 μ m。

5.6.3.4 超声波清洗器。

5.6.3.5 离心机。

5.6.4 高效液相色谱操作条件

5.6.4.1 流动相： ψ (甲醇:水:缓冲溶液)=45:25:30。

5.6.4.2 流速：1.0 mL/min。

5.6.4.3 柱温：室温(温度变化应不大于 2 $^{\circ}$ C)。

5.6.4.4 检测波长：453 nm。

5.6.4.5 进样体积：50 μ L。

5.6.4.6 保留时间：HAP 约 3.6min，DAP 约 10.6min。

5.6.4.7 5.6.4.1~5.6.4.6 高效液相色谱操作参数是典型的。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。HAP 和 DAP 标样的高效液相色谱图见图 3，甲基硫菌灵原药测定 HAP 和 DAP 的高效液相色谱图见图 4。

标引序号说明:

1——HAP;

2——DAP。

图 3 HAP 和 DAP 标样的高效液相色谱图

标引序号说明:

1——HAP;

2——DAP。

图 4 甲基硫菌灵原药中 HAP 和 DAP 测定的高效液相色谱图

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

5.6.5.1.1 HAP 标样溶液的制备（溶液 A）

称取0.025 g（精确至0.000 01 g）HAP标样，置于50 mL棕色容量瓶中，加入40 mL甲醇，超声波振荡10 min溶解，冷却至室温，用甲醇稀释至刻度，摇匀备用。（该溶液在4℃避光条件下2个月内稳定）。

5.6.5.1.2 DAP 标样溶液的制备（溶液 B）

称取0.025 g（精确至0.000 01 g）DAP标样，置于50 mL棕色容量瓶中，加入40 mL甲醇，超声波振荡10 min溶解，冷却至室温，用甲醇稀释至刻度，摇匀备用。（该溶液在4℃避光条件下2个月内稳定）。

5.6.5.1.3 HAP、DAP 标样溶液的制备

移取50 μL溶液A、50 μL溶液B于25 mL棕色容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀。（该标准溶液必须使用前制备。）

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取5.0 g（精确至0.000 01 g）甲基硫菌灵试样，置于100 mL棕色容量瓶中，用移液管加入50 mL流动相，超声20 min，摇匀，冷却至室温，再以3000 r/min离心5 min，取上清液过滤。

5.6.5.3 测定

在5.6.4色谱操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针HAP、DAP标样溶液，直至相邻两针HAP、DAP峰面积相对变化均小于20%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

试样中HAP、DAP的质量分数按公式(2)计算：

$$w_3 = \frac{A_4 \times m_3 \times w_2}{A_3 \times m_4 \times 500} \times 10^4 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_3 ——试样中HAP（DAP）的质量分数，mg/kg；

A_4 ——试样溶液中HAP（DAP）峰面积的平均值；

m_3 ——HAP（DAP）标样质量的数值，单位为克（g）；

w_2 ——标样中HAP（DAP）的质量分数，%；

A_3 ——标样溶液中HAP（DAP）峰面积的平均值；

m_4 ——试样质量的数值，单位为克（g）；

500——标样稀释倍数。

5.6.7 允许差

HAP（DAP）质量分数两次平行测定结果的相对偏差应不大于30%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7 水分

按 GB/T 1600—2021中4.2进行。

5.8 丙酮不溶物

按 GB/T 19138 进行。

5.9 pH 值

按 GB/T 1601进行。

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章中外观、甲基硫菌灵质量分数、HAP(2-氨基-3-羟基吩嗪)质量分数、DAP(2,3-二氨基吩嗪)质量分数、水分、丙酮不溶物和pH值。

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,则判定该批次产品不合格。

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,甲基硫菌灵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

甲基硫菌灵原药标志、标签、包装应符合 GB 3796的规定;甲基硫菌灵原药应采用清洁、干燥的聚氨酯桶包装,每桶净重应不大于200 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。

8.2 储运

甲基硫菌灵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,避免渗入地面;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)

甲基硫菌灵的其他名称、结构式和基本物化参数

甲基硫菌灵的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO通用名称：Thiophanate-methyl；

——CAS登录号：23564-05-8；

——CIPAC数字代码：262；

——化学名称：4, 4'- (1, 2-亚苯基) 双 (3-硫代脲基甲酸甲酯)；

——结构式：

——分子式： $C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$ ；

——相对分子质量：342.40；

——生物活性：杀菌；

——沸点 (°C)：172 (分解)；

——蒸气压 (25°C)：0.009 5 mPa；

——溶解度 (20 °C~25 °C)：水 26.6 mg/L、丙酮 58 g/kg、三氯甲烷 26 g/kg、环己酮 43 g/kg、甲醇 29 g/kg、乙腈 24 g/kg、乙酸乙酯 11.9 g/kg；微溶于正己烷；

——稳定性：在室温、中性水溶液中稳定；对空气和阳光稳定；在室温、弱酸性溶液中非常稳定；可与铜盐形成络合物，在植物组织及悬浮液中长期贮存时可形成多菌灵。
