

◆ 研究与开发 ◆

不同剂型液体农药的密度测定方法研究

张 博, 黄文耀, 冯文英, 张继伟, 范 娅

(中化化工科学技术研究总院 北京 100083)

摘要: 介绍了液体农药4种密度测定方法及其特点, 选择水剂、悬浮剂、可分散油悬浮剂样品进行密度测定, 比较不同测定方法的差异, 分析了液体农药密度测定的适宜方法。

关键词: 液体农药; 密度; 测定方法; 比重计; 密度瓶

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2017.05.007

Study on Determination Method for Liquid Density on Different Pesticide

ZHANG Bo, HUANG Wen-yao, FENG Wen-ying, ZHANG Ji-wei, FAN Ya

(Central Research Institute of China Chemical Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Four kinds of methods for determining the density of liquid pesticides were described briefly in this paper. The densities of AS, SC, OD were determined, the differences on analysis methods were compared. The appropriate methods were carried out.

Key words: liquid pesticide; density; determination method; hydrometer; pycnometer

密度是液体化工产品重要的物理参数之一, 通过测定密度可以区分化学组成相同而密度不同的液体物质, 鉴定液体产品的纯度。液体密度测量涉及石油、化工、建材、轻工、商检、医疗、贸易、国防以及科学研究等诸多领域, 应用十分广泛^[1]。农药登记资料对农药纯品、原药及制剂均有密度试验要求。

1 密度的定义及应用

密度是指单位体积物质的质量, 符号为 ρ , 其国际单位为 kg/m^3 , 常用单位为 g/cm^3 、 g/mL 。

《农药理化性质测定试验导则 第17部分: 密度》(NY/T 1860.17—2016)中将密度(density)定义为某种物质在规定温度下单位体积物质的质量。相对密度(relative density)定义为物质在温度 t_1 时的密度与参考物质在温度 t_2 时的密度之比, 一般选择的参考物质为4℃的水^[2]。

农药剂型主要有乳油、悬浮剂、可湿性粉剂、水分散粒剂、颗粒剂、水剂、水乳剂、可分散油悬浮剂等, 细分有100多种剂型。《农药产品标准编写规范》(HG/T 2467.1~2467.20—2003)中对原药及19种农

药剂型产品的标准进行了规范^[3]。《农药常温贮存稳定性试验通则》(NY/T 1427—2016)附录A列举了43种剂型^[4]。

农药产品密度测定主要依据以下3个标准:《农药理化性质测定试验导则 第17部分: 密度》(NY/T 1860.17—2016)^[2]、《化工产品密度、相对密度的测定》(GB/T 4472—2011)^[5]、《农药密度测定方法》(GB/T 32776—2016)^[6]。

2 测定方法及适用剂型

2.1 比重瓶法

采用比重瓶法测定密度之前需要对比重瓶体积进行校正, 校正通常采用新煮沸并冷却到室温的蒸馏水。测量过程中, 需要对样品进行超声波处理以消除气泡, 且全程需保持恒温(20 ± 0.5)℃, 每一步操作均需重新达到热平衡才可进行下一步操作。

比重瓶法适用剂型较广, 包括水剂、乳油、水乳剂、微乳剂、油剂、可溶液剂等。该方法操作简单, 准确度高。液体样品密度可以优先考虑采取比重瓶法测定, 其中窄口比重瓶适用于黏度较低的样品, 广

收稿日期: 2017-07-18

作者简介: 张博(1984—), 女, 北京市人, 硕士, 工程师, 主要从事化学品分析测试、物理安全性研究。E-mail: zhangbo_bonnie@163.com

口比重瓶适用于挥发性较低、黏度较大的样品。

2.2 比重计法

比重计法需要将样品倒入量筒中,将比重计缓缓放入其中,待其稳定后直接读取样品密度,测定全程需保持恒温(20 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 。

《农药理化性质测定试验导则 第17部分:密度》中规定,密度在 $1.0 \sim 1.1 \text{ g/mL}$ 之间、黏度不大于 $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的液体宜采用比重计法测定。比重计法采用直接读数的方法,操作简单,但由于对制剂黏度要求较高,农药样品中能够达到规定要求的样品很少,且样品用量较大,实际测定中较少采用。

2.3 悬浮剂比重计法

悬浮剂比重计法采用量程为 $1.000 \sim 1.100 \text{ g/mL}$ 的液体比重计,通过测定样品与蒸馏水(质量比 $1:1$)混合均匀的悬浮液密度,进而计算出样品本身的密度。混合过程中应缓慢混匀,减少气泡产生。

由于样品被稀释,样品的黏度大大降低,对比重计的影响也相应降低,且可测量样品的密度范围也增大到 $1.00 \sim 1.22 \text{ g/mL}$ 之间。该方法所测制剂可以涵盖95%以上的悬浮剂(包括悬浮种衣剂)。可分散油悬浮剂很难与水混合均匀,且容易结块、分层,所以不宜采用悬浮剂比重计法。

2.4 密度瓶法

密度瓶法需要用到消泡溶液(质量浓度为 0.01 g/mL 的有机硅消泡剂sag630水溶液),测定样品密度前首先需要测定消泡溶液的密度,再测定样品与消泡溶液混合液(体积比约 $1:4$)的密度,由公式计算得到样品密度。

密度瓶法适用于所有悬浮剂,包括可分散油悬浮剂和悬浮种衣剂,但其操作相比悬浮剂比重计法较为繁琐,步骤较多,易产生误差。

3 相同样品不同测定方法比较

选取3种比较有代表性的农药剂型,分别用多种方法测定密度,考察不同剂型、不同密度测定方法在试验过程中的可操作性、准确性等。

3.1 10%草铵膦水剂密度的测定

分别采用比重瓶法和比重计法测定10%草铵膦水剂的密度。

比重瓶法选用已校正的25 mL比重瓶,平行测定3次,样品用量小于 100 mL 。试验结果见表1。

比重计法采用 $1\,000 \text{ mL}$ 量筒,平行测定3次,样品1次测定用量约 $500 \sim 1\,000 \text{ mL}$ (密度越小用量

越大),3次平行测定用量大于 $1\,500 \text{ mL}$ 。直接读取比重计上数值,精确至小数点后2位,估值读1位,试验结果见表2。

表1 比重瓶法测定10%草铵膦水剂密度

序号	$m_{\text{瓶}}/\text{g}$	$m_{\text{瓶}+\text{样品}}/\text{g}$	$V_{\text{校正}}/\text{mL}$	$\rho_{\text{计算}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{平均}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1	24.157 3	50.509 9	24.930 8	1.057 0	1.056 9
2	23.246 0	50.052 3	25.368 8	1.056 7	
3	23.614 9	50.330 0	25.276 3	1.056 9	

注 比重瓶法使用万分之一天平称量,表3同。

表2 比重计法测定10%草铵膦水剂密度

序号	样品体积/mL	$\rho_{\text{读取}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{计算}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{平均}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1	870	1.053	1.054	1.055
2	850	1.054	1.055	
3	880	1.054	1.055	

注 校准证书修正值为 $+0.001 \text{ g/mL}$,表4同。

3.2 12%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂密度的测定

分别采用比重瓶法、悬浮剂比重计法、密度瓶法测定12%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂密度。

比重瓶法选用已校正的25 mL比重瓶,平行测定3次,试验结果见表3。样品中气泡需要超声波去除,种衣剂颜色鲜艳,使用过的比重瓶需要多次清洗。

表3 比重瓶法测定12%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂密度

序号	$m_{\text{瓶}}/\text{g}$	$m_{\text{瓶}+\text{样品}}/\text{g}$	$V_{\text{校正}}/\text{mL}$	$\rho_{\text{计算}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{平均}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1	24.200 2	51.285 7	25.337 2	1.069 0	1.069 3
2	22.791 8	50.065 6	25.537 3	1.068 0	
3	24.135 9	50.867 7	24.959 7	1.071 0	

悬浮剂比重计法采用250 mL量筒,平行测定3次,测定结果见表4。样品1次测定用量约 100 g ,3次平行测定用量约 300 g 。

表4 悬浮剂比重计法测定12%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂密度

序号	$\rho_{\text{读取}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{计算}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{平均}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1	1.034	1.073	1.071
2	1.033	1.070	
3	1.033	1.070	

密度瓶法采用 100 mL 密度瓶,平行测定3次,试验结果见表5。样品1次测定用量 20 mL ,3次平行测定用量 60 mL ,消泡溶液用量 240 mL 。

表5 密度瓶法测定12%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂密度

序号	校正体积/ mL	消泡液校正体积/ mL	$\rho_{\text{计算}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$\rho_{\text{平均}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1	99.876 2	99.776 8	1.070 9	1.070 9
2	98.865 1	99.776 8	1.070 8	
3	99.876 2	99.776 8	1.071 0	

注 消泡溶液的 ρ 为 $1.002 2 \text{ g/mL}$,下表同。

3.3 40%硝磺·异甲·莠可分散油悬浮剂密度测定

分别采用悬浮剂比重计法、密度瓶法测定40%硝磺·异甲·莠可分散油悬浮剂密度。

悬浮剂比重计法选用250 mL量筒,实验操作中样品与蒸馏水无法均匀混合,产生沉淀,无法继续操作。

密度瓶法采用100 mL密度瓶,平行测定3次,试验结果见表6。样品与消泡溶液可以均匀混合。

表 6 密度瓶法测定 40%硝磺·异甲·莠可分散油悬浮剂密度

序号	校正体积/ mL	消泡液校正体积/ mL	$\rho_{\text{计算}}/$ (g·mL ⁻¹)	$\rho_{\text{平均}}/$ (g·mL ⁻¹)
1	99.876 2	99.776 8	1.016 0	
2	98.865 1	99.776 8	1.014 7	1.015 7
3	99.876 2	99.776 8	1.016 5	

4 结语

根据《农药理化性质测定试验导则 第17部分:密度》中的规定和实际测定的需要,悬浮剂宜采用悬浮剂比重计法和密度瓶法进行密度测定,超过悬

浮剂比重计法测定范围的悬浮剂以及可分散油悬浮剂可采用密度瓶法测定;水剂等黏度很小的样品宜采用比重计法和比重瓶法。其余剂型宜采用比重瓶法。

参考文献

- [1] 李兴华. 密度计量 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [2] 中华人民共和国农业部. NY/T 1860.17—2016 农药理化性质测定试验导则 第17部分 密度 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. HG/T 2467.1 ~ 2467.20—2003 农药产品标准编写规范 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] 中华人民共和国农业部. NY/T 1427—2016 农药常温贮存稳定性试验通则 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4472—2011 化工产品密度、相对密度的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 32776—2016 农药密度测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. (责任编辑: 柏亚罗)

(上接第 9 页)

的发病程度。

新化合物对小麦白粉病的抑菌效果见表2。

表 2 目标化合物对小麦白粉病的抑菌效果

化合物	抑菌效果/%		
	400 mg/L	100 mg/L	25 mg/L
TM-1	100	0	0
TM-2	40		
TM-3	0		
TM-4	0		
TM-5	100	60	40
TM-6	100	30	0
TM-7	0		
TM-8	0		
TM-9	0		

结果显示, 新化合物TM-1、TM-5、TM-6在质量浓度为400 mg/L时, 对小麦白粉病具有抑制作用, 抑菌效果为100%。

3 结果与讨论

以二氟乙酰乙酸乙酯、原甲酸三乙酯为起始原

料, 经过缩合, 与甲基胍制备吡唑环, 酯水解, 再与氯化亚砷反应制备酰氯, 酰氯与L-缬氨酸制备酰胺, 酸与氯甲酸异丙酯制备酸酐, 最终酸酐与取代苯乙胺进行胺解等7步反应合成目标化合物。化合物结构经¹H NMR确证。初步活性测试结果显示, 化合物TM-1、TM-5、TM-6在400 mg/L时, 对小麦白粉病具有优异的抑菌效果。构效关系表明: R取代基为4位给电子基团时, 化合物活性优于氢, 优于吸电子基团。

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 510.
- [2] 仇是胜, 柏亚罗. 琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的研发进展() [J]. 现代农药, 2015, 14 (1): 1-7; 20.
- [3] Phillips McDougall AgriService. Products Section—2015 Market [R]. Phillips McDougall—AgriService, 2015.
- [4] 吕亮, 王刚, 单中刚, 等. 一种吡唑酰胺类化合物及用途: ZL, 201310606349.5 [P]. 2015-05-27.

(责任编辑: 顾林玲)