

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4577—2025

松脂酸铜水乳剂

Copper abietate emulsion, oil in water

2025-01-09 发布

中华人民共和国农业农村部

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。

本文件由农业农村部种植业管理司提出。

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：沈阳沈化院测试技术有限公司、创新美兰(合肥)股份有限公司、郑州先利达化工有限公司。

本文件主要起草人：孙洪峰、吴晓骏、黄轩、陈剑钊、张蓉、赫畅。



松脂酸铜水乳剂

1 范围

本文件规定了松脂酸铜水乳剂的技术要求、检验规则、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运，描述了松脂酸铜水乳剂的试验方法。

本文件适用于松脂酸铜水乳剂产品的质量控制。

注：松脂酸铜和松脂酸的其他名称、结构式和基本物化参数见附录 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 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及制品的制备
- GB/T 1601 农药 pH 值的测定方法
- GB/T 1603 农药乳液稳定性测定方法
- 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 19136—2021 农药热储稳定性测定方法
- GB/T 19137 农药低温稳定性测定方法
- GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法
- GB/T 31737 农药倾倒性测定方法
- GB/T 32776—2016 农药密度测定方法

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

稳定的乳状液体，久置后允许有少量分层，轻微摇动或搅动应是均匀的。

4.2 技术指标

松脂酸铜水乳剂应符合表 1 的要求。

表 1 松脂酸铜水乳剂技术指标

项 目	指 标
松脂酸铜质量分数，%	20.0 ^{+1.2} _{−1.2}
松脂酸铜质量浓度 ^a （20℃），g/L	196 ⁺¹² _{−12}
铜质量分数，%	1.9 ^{+0.1} _{−0.1}

表 1（续）

项 目		指 标
松脂酸质量分数，%		≥11.0
pH		5.0～8.0
倾倒性	倾倒后残余物，%	≤3.0
	洗涤后残余物，%	≤0.5
乳液稳定性（稀释 200 倍）		量筒中无浮油（膏）、沉油和沉淀析出
持久起泡性（1 min 后泡沫量），mL		≤25
低温稳定性		冷储后，离心管底部析出物的体积不大于 0.3 mL
热储稳定性		热储后，松脂酸铜质量分数应不低于热储前测得质量分数的 95%，pH 和乳液稳定性仍应符合本文件要求
* 当质量发生争议时，以松脂酸铜质量分数为仲裁。		

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。

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 5.3.2 的规定执行。用随机数表法确定取样的包装件，最终取样量应不少于 800 mL。

5.3 鉴别试验

5.3.1 松脂酸的鉴别

本鉴别试验可与松脂酸质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下，试样溶液中某个色谱峰的保留时间与标样溶液中松脂酸的色谱峰的保留时间，其相对差值应在 1.5% 以内。

5.3.2 铜离子的鉴别

称取 0.5 g 试样于 100 mL 离心管中，加入 50 mL 二次蒸馏水，振摇 10 min，离心 15 min，移取离心的上清液 2 mL 至 10 mL 试管中，用滴管逐渐加氨水溶液[$c_{(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1 \text{ mol/L}$]，试管中应出现蓝色沉淀，继续加氨水溶液，沉淀应消失，试管中形成深蓝色溶液，证明试样中含有铜离子。

5.4 外观

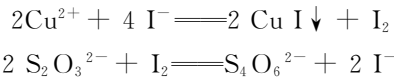
采用目测法测定。

5.5 铜质量分数、松脂酸铜质量分数、松脂酸铜质量浓度

5.5.1 方法提要

试样用硫酸+硝酸溶液消解得到铜离子，以氨水调节溶液 pH 至近碱性，用乙酸调节 pH 至弱酸性，在弱酸性条件下，加入适量的碘化钾与二价铜反应，析出等摩尔碘，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘，根据消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，计算试样中铜质量分数、松脂酸铜质量分数和松脂酸铜质量浓度。

反应式如下：



5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 碘化钾。

5.5.2.2 浓氨水。

5.5.2.3 冰乙酸。

- 5.5.2.4 浓硫酸。
- 5.5.2.5 浓硝酸。
- 5.5.2.6 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。
- 5.5.2.7 硫酸-硝酸溶液： $\phi(\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3) = 1 : 1$ 。
- 5.5.2.8 淀粉溶液： $\rho_{\text{淀粉}} = 5 \text{ g/L}$ ，按 GB/T 603 配制。
- 5.5.2.9 氟化钠：优级纯。
- 5.5.2.10 硫氰酸钾溶液： $\rho_{\text{硫氰酸钾}} = 400 \text{ g/L}$ 。
- 5.5.2.11 硫代硫酸钠标准滴定溶液， $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$ ，按 GB/T 601 配制和标定。

5.5.3 测定步骤

称取 2.0 g(精确至 0.000 1 g)试样于 250 mL 碘量瓶中，加入 20 mL 硫酸-硝酸溶液，放入少量沸石，在电热板上煮沸 10 min，然后沿瓶壁缓慢加入 2 mL 硝酸，继续加热使酸完全蒸干，观察残余物颜色，若仍呈黑色，继续加入 2 mL 硝酸，直至残余物呈现灰色或白色为止。冷却后加入 50 mL 水溶解，加入浓氨水，保持溶液不断振摇至有沉淀生成，继续滴加浓氨水生成深蓝色溶液，用冰乙酸调至溶液呈酸性，然后再加入 2 mL 冰乙酸，冷却到室温，依次加入 0.3 g 氟化钠和 2.0 g 碘化钾，混匀，用水冲洗瓶口，塞好瓶塞放置在暗处 10 min 后取出。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，直至溶液呈现淡黄色，加 3 mL 淀粉指示液及 5 mL 硫氰酸钾溶液，继续滴定至蓝黑色消失即为终点。同时作空白试验。

5.5.4 计算

试样中铜的质量分数按公式(1)计算，松脂酸铜质量分数按公式(2)计算，松脂酸铜质量浓度按公式(3)计算。

$$w_1 = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times M_1}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$w_2 = w_1 \times \frac{M_2}{M_1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\rho_1 = w_1 \times \frac{M_2}{M_1} \times \rho \times 10 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- w_1 —— 试样中铜的质量分数的数值，单位为百分号(%)；
- c —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的数值，单位为摩尔每升(mol/L)；
- V_1 —— 滴定试样时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；
- V_0 —— 滴定空白时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；
- M_1 —— 铜的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)， $M_1 = 63.55$ ；
- m —— 样品质量的数值，单位为克(g)。
- w_2 —— 试样中松脂酸铜的质量分数的数值，单位为百分号(%)；
- M_2 —— 松脂酸铜的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)， $M_2 = 666.43$ ；
- ρ_1 —— 试样中松脂酸铜的质量浓度的数值，单位为克每升(g/L)；
- ρ —— 20 ℃时试样密度的数值，单位为克每毫升(g/mL)(按 GB/T 32776—2016 中 3.1 或 3.2 的规定执行)。

5.5.5 允许差

铜质量分数两次平行测定结果之差应不大于 0.1%，取其算术平均值作为测定结果。

5.6 松脂酸质量分数

5.6.1 方法提要

试样用乙腈+磷酸水溶液溶解，以乙腈+磷酸水溶液为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 245 nm 下，对试样中的松脂酸进行反相高效液相色谱分离，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 磷酸溶液: $\varphi_{(\text{HNO}_3)}=0.1\%$ 。
- 5.6.2.3 溶样溶液: $\varphi_{(\text{乙腈}:\text{磷酸溶液})}=70:30$ 。
- 5.6.2.4 松脂酸标样:已知松脂酸质量分数, $w\geq 95.0\%$ 。
- 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。
- 5.6.3.1 色谱柱:100 mm×4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C_{18} 、2.7 μm 填充物(或具有同等效果的色谱柱)。
- 5.6.3.1 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。
- 5.6.3.1 超声波清洗器。
- 5.6.4 液相色谱操作条件
- 5.6.4.1 流动相:见表 2。

表 2 流动相的梯度条件

时间 min	乙腈 %	0.1%磷酸溶液 %
0.0	70	30
6.0	70	30
8.0	60	40
20.0	60	40
20.1	70	30
25.0	70	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 $^{\circ}\text{C}$)。
- 5.6.4.4 检测波长:245 nm。
- 5.6.4.5 进样体积:5 μL 。
- 5.6.4.6 保留时间:松脂酸约 15.5 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。典型的松脂酸铜水乳剂高效液相色谱图见图 1。

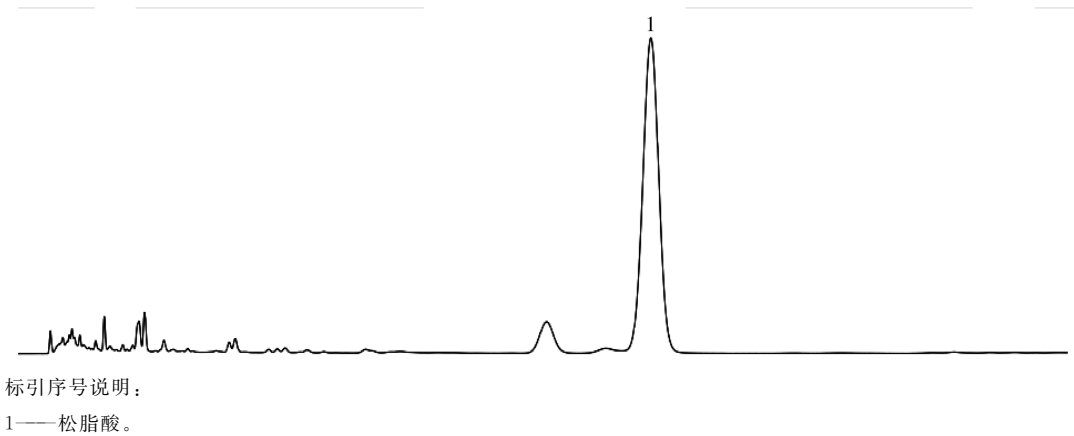


图 1 松脂酸铜水乳剂的高效液相色谱图(测定松脂酸)

- 5.6.5 测定步骤
- 5.6.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)松脂酸标样于 50 mL 容量瓶中,加入 40 mL 溶样溶液,超声振荡使之

溶解,冷却至室温,用溶样溶液稀释至刻度,摇匀。用移液管移取上述溶液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中,用溶样溶液稀释至刻度,摇匀。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.01 g(精确至 0.000 1 g)松脂酸的试样于 50 mL 容量瓶中,加入 40 mL 溶样溶液,超声振荡使之溶解,冷却至室温,用溶样溶液稀释至刻度,摇匀。

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,直至相邻两针松脂酸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。

5.6.6 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松脂酸的峰面积分别进行平均。试样中松脂酸的质量分数按公式(4)计算。

$$w_3 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2 \times n} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_3 —— 试样中松脂酸质量分数的数值,单位为百分号(%);

A_2 —— 试样溶液中松脂酸峰面积的平均值;

m_1 —— 松脂酸标样质量的数值,单位为克(g);

w —— 松脂酸标样质量分数的数值,单位为百分号(%);

A_1 —— 标样溶液中松脂酸峰面积的平均值;

m_2 —— 试样质量的数值,单位为克(g);

n —— 标样稀释倍数, $n=10$ 。

5.6.7 允许差

松脂酸质量分数两次平行测定结果之差应不大于 0.4%,取其算术平均值作为测定结果。

5.7 pH

按 GB/T 1601 的规定执行。

5.8 倾倒性

按 GB/T 31737 的规定执行。

5.9 乳液稳定性

试样用标准硬水稀释 200 倍,按 GB/T 1603 的规定执行。

5.10 持久起泡性

按 GB/T 28137 的规定执行。

5.11 低温稳定性

按 GB/T 19137—2003 中 2.1 的规定执行。

5.12 热储稳定性

按 GB/T 19136—2021 中 4.4.1 的规定执行。热储前后试样的质量变化率应不大于 1%。

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、松脂酸铜质量分数、松脂酸铜质量浓度、铜质量分数、pH、倾倒性、乳液稳定性、持久起泡性。

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,松脂酸铜水乳剂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

松脂酸铜水乳剂的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

松脂酸铜水乳剂包装采用塑料瓶或聚酯瓶包装;也可根据用户要求或订货协议采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。

8.2 储运

松脂酸铜水乳剂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)

松脂酸铜、松脂酸的其他名称、结构式和基本物化参数

A.1 松脂酸铜

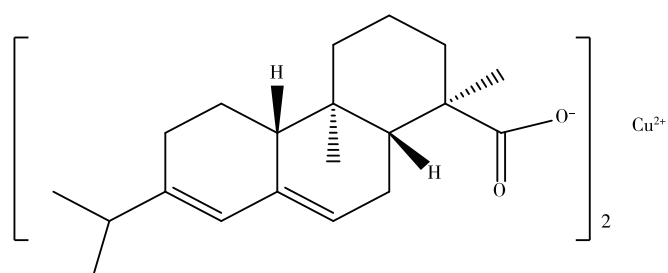
松脂酸铜的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO 通用名称:copper abietate；

——CAS 登录号:10248-55-2；

——化学名称:1,2,3,4,4A,4B,5,6,10,10A-十氢化-1,4a-二甲基-7-异丙基-1-菲甲酸铜；

——结构式：



——相对分子质量:666.43；

——分子式: $C_{40}H_{58}O_4Cu$ ；

——生物活性:杀菌；

——熔点: $173\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；

——密度(25°C): 0.43 g/cm^3 ；

——溶解性:在水中小于 1 kg/L 。易溶于甲苯、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺。

A.2 松脂酸

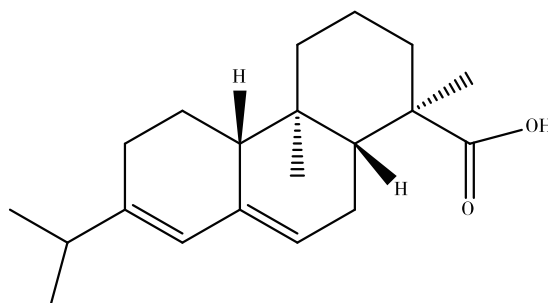
松脂酸的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

——ISO 通用名称:abietic acid；

——CAS 登录号:514-10-3；

——化学名称:1,2,3,4,4A,4B,5,6,10,10A-十氢化-1,4a-二甲基-7-异丙基-1-菲甲酸；

——结构式：



——相对分子质量:302.45；

——分子式: $C_{20}H_{30}O_2$ 。