

前 言

本标准所确定的产品检验方法及技术指标,是参照了联合国粮农组织(FAO)的农药规格《丙溴磷原药》标准(FAO Specification 461/TC/S/F),并结合国内生产企业实际情况制定的。

本标准由国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由沈阳化工研究院归口。

本标准主要起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:青岛农药厂、南通染化厂。

本标准主要起草人:高晓晖、张丕龙、杜勇强、陈 跃。



中华人民共和国化工行业标准

丙 溴 磷 原 药

HG 3625—1999

Profenofos technical

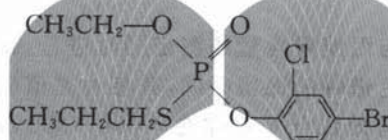
丙溴磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Profenofos

CIPAC 数字代号：461

化学名称：*O*-(4-溴-2-氯苯基)*O*-乙基 *S*-正丙基硫代磷酸酯

结构式：



实验式： $C_{11}H_{15}BrClO_3PS$

相对分子质量：373.6(按 1993 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫、杀螨

蒸气压(20℃)： $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$

溶解度(20℃)：水中 0.02 g/L；能与丙酮、甲苯、己烷、三氯甲烷混溶

稳定性：在碱性介质中易分解，在潮湿条件下会缓慢分解

1 范围

本标准规定了丙溴磷原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由丙溴磷及其生产中产生的杂质组成的丙溴磷原药。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1600—1979(1989) 农药水分测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1983 农药包装通则

GB 4838—1984 乳油农药包装

GB/T 4946—1985 气相色谱法术语

3 要求

3.1 外观：稳定的均相棕黄色液体。

3.2 丙溴磷原药应符合表 1 要求。

表 1 丙溴磷原药控制项目指标

项 目		指 标		
		优 等 品	一 等 品	合 格 品
丙溴磷含量, %	$\geq$	89.0	85.0	80.0
游离溴酚, %	$\leq$	1.0	2.0	3.0
水分, %	$\leq$	0.2	0.3	0.3

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“液体状态的采样”方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件,最终抽样量应不少于 250 mL。

4.2 鉴别试验

4.2.1 气相色谱法:本鉴别试验可与丙溴磷含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液主峰的保留时间与标样溶液丙溴磷色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 红外光谱法:试样中分离的有效成分与标样在 $4\,000\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱图应没有明显的差异。丙溴磷的红外标准谱图见图 1。

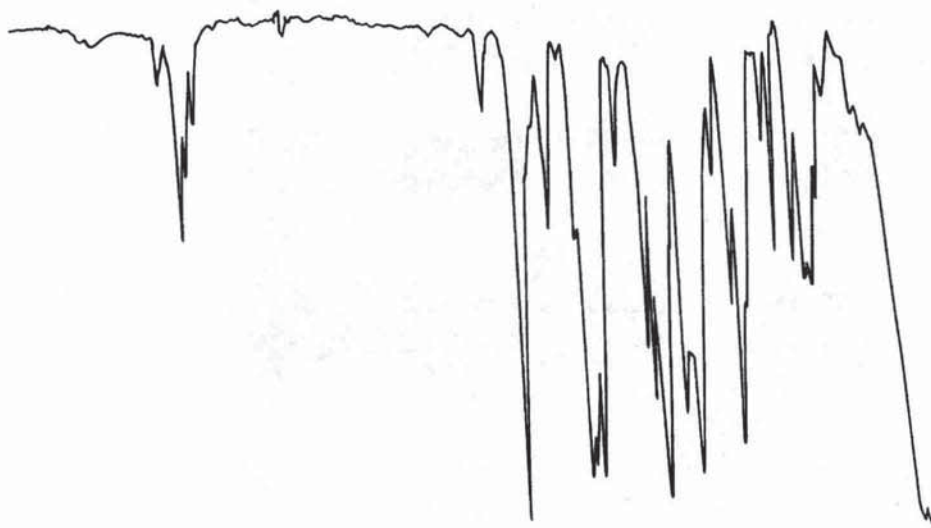


图 1 丙溴磷的红外光谱图

4.3 丙溴磷含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以磷酸三苯酯为内标物,使用 3% OV-210/Chromosorb WAW DMCS($180\sim 250\text{ }\mu\text{m}$)为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的丙溴磷进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

丙酮。

丙溴磷标样:已知含量。

内标物:磷酸三苯酯,应没有干扰分析的杂质。

固定液:OV-210。

载体:Chromosorb WAW DMCS($180\sim 250\text{ }\mu\text{m}$)。

内标溶液:称取磷酸三苯酯 2.5 g,置于 250 mL 容量瓶中,加适量丙酮溶解,并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器、设备

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:1.0 m×3.2 mm(id)玻璃柱或不锈钢柱。

柱填充物:OV-210 涂渍在 Chromosorb WAW DMCS(180~250 μm)上,固定液:(固定液+载体)=3:100(质量比)。

4.3.4 色谱柱的制备

4.3.4.1 固定液的涂渍

准确称取 0.15 g OV-210 固定液于 250 mL 烧杯中,加入适量(略大于载体体积)三氯甲烷使其完全溶解,倒入 5 g 载体,轻轻振动,使之混合均匀并使溶剂挥发近干,再将烧杯放入 120℃ 的烘箱中干燥 1 h,取出放在干燥器中冷却至室温。

4.3.4.2 色谱柱的填充

将一小漏斗接到经洗涤干燥的色谱柱的出口,分次把制备好的填充物填入柱内,同时不断轻敲柱壁,直至填到离柱出口 1.5 cm 处为止。将漏斗移至色谱柱的入口,在出口端塞一小团经硅烷化处理的玻璃棉,通过橡皮管连接到真空泵上,开启真空泵,继续缓缓加入填充物,并不断轻敲柱壁,使其填充得均匀紧密。填充完毕,在入口端也塞一小团玻璃棉,并适当压紧,以保持柱填充物不被移动。

4.3.4.3 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与气化室相连,出口端暂不接检测器,以 15 mL/min 的流量通入载气(N₂),分阶段升温至 260℃,并在此温度下老化 36 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

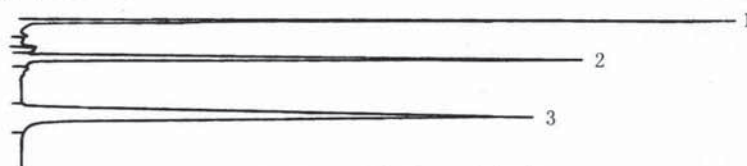
温度(℃):柱温 195;气化室 250;检测器室 250。

气体流量(mL/min):载气(N₂)50;氢气 50;空气 500。

进样量(μL):0.6。

保留时间(min):丙溴磷 5.2;内标物 12.3。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。丙溴磷原药的气相色谱图见图 2。



1—溶剂;2—丙溴磷;3—内标物

图 2 丙溴磷原药的气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的配制

称取丙溴磷标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于具塞的玻璃瓶中,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.2 试样溶液的配制

称取含丙溴磷约 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于具塞的玻璃瓶中,用与 4.3.6.1 中使用的同一支移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.3 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.0% 时,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。

4.3.7 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丙溴磷与内标物峰面积之比,分别进行平均。
以质量百分数表示的丙溴磷含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: r_1 ——标样溶液中,丙溴磷与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,丙溴磷与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——丙溴磷标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——标样中丙溴磷的质量百分数。

4.3.8 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差,应不大于1.0%。

4.4 丙溴磷中游离溴酚含量的测定

4.4.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,使用3%OV-210/Chromosorb WAW DMCS(180~250 μ m)为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的游离溴酚进行气相色谱分离和测定。

4.4.2 试剂和溶液

三氯甲烷

溴酚标样:已知含量,大于等于99.0%。

固定液:OV-210。

载体:Chromosorb WAW DMCS(180~250 μ m)。

4.4.3 仪器、设备

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:采用4.3.3规定的色谱柱。

4.4.4 气相色谱操作条件

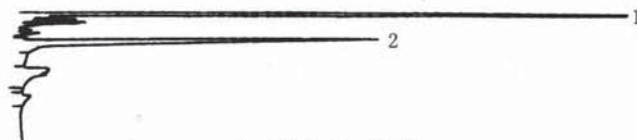
温度($^{\circ}$ C):柱温 95;气化室 150;检测器室 150。

气体流量(mL/min):载气(N_2)30;氢气 35;空气 350。

进样量(μ L):2。

保留时间(min):溴酚 3.8。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。丙溴磷原药中溴酚的气相色谱图见图3。



1—溶剂;2—溴酚

图3 溴酚的气相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的配制

称取标样0.05 g(精确至0.000 2 g),置于10 mL容量瓶中,用三氯甲烷溶解并定容至刻度,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的配制

称取含溴酚约0.05 g的试样(精确至0.000 2 g),置于10 mL容量瓶中,用三氯甲烷溶解并定容至刻度,摇匀。

4.4.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于2.0%时,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。

4.4.6 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溴酚峰面积值,分别进行平均。

以质量百分数表示的溴酚含量(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: A_1 ——标样溶液中,溴酚峰面积值;

A_2 ——试样溶液中,溴酚峰面积值;

m_1 ——溴酚标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——标样中溴酚的质量百分数。

4.4.7 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差,应不大于0.2%。

4.5 水分的测定

按GB/T 1600中的卡尔·费休法进行。

4.6 产品的检验与验收

产品的检验与验收应符合GB/T 1604的有关规定。极限数值的处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 丙溴磷原药的标志、标签和包装,应符合GB 3796和GB 4838中的有关规定,并还应有商标和生产许可证号。

5.2 丙溴磷原药应用于干净、清洁、内涂保护层的200 kg的铁桶包装,或用50 kg的塑料桶包装。

5.3 根据用户要求或订货协议,可以采用其他形式的包装,但要符合GB 4838中的有关规定。

5.4 包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.5 贮运时,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。

5.6 安全:在使用说明书或包装容器上,除有醒目的毒性标志外,还应有毒性说明、使用注意事项、中毒症状、解毒方法和急救措施。

丙溴磷是中等毒性的有机磷杀虫、杀螨剂,吞噬或吸入均有毒。故使用本品应带防护手套。喷雾时要顺风方向进行,防止口鼻吸入,皮肤或身体裸露部位接触本品后,应及时用肥皂和水洗净。如发生中毒现象应及时请医生诊治。

5.7 保证期:产品出厂时应符合3.2中表1的各项指标。在规定的贮运条件下,丙溴磷原药的保证期,从生产日期算起为1年。在保证期内,丙溴磷含量应不低于标明含量的95%。