

中华人民共和国化工行业标准

HG 2801—1996

溴氰菊酯乳油

该产品有效成分溴氰菊酯的其他名称,结构式和基本物化参数如下:

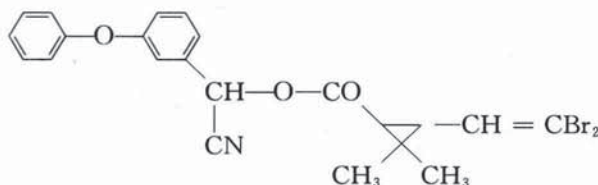
ISO 通用名称: Deltamethrin

商品名称: 敌杀死 [Dccis 专指 2.5% (m/V) 乳油]

CIPAC 数字代号: 333

化学名称: (S)- α -氰基-3-苯氧基苄基-(1R,3R)-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯。

结构式:



实验式: $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

相对分子质量: 505.2 (按 1991 年国际相对原子质量);

生物活性: 具有杀虫性能;

熔点(°C): 98~101;

蒸气压: (25°C) 2.0×10^{-6} Pa;

溶解度(g/L, 20°C): 水 $< 2 \times 10^{-6}$, 丙酮 450, 二氯甲烷 700, 环己烷 750, 二甲基甲酰胺 450, 二氧六环 900;

稳定性: 对光、热较稳定, 在中性及微酸性介质中稳定, 碱性条件下易分解。

1 范围

本标准规定了溴氰菊酯乳油的要求、试验方法、以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由符合标准的溴氰菊酯原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制成的溴氰菊酯乳油。

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 601—88 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603—88 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353/1:1982)

GB/T 1250—89 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1600—88 农药水分测定方法

GB/T 1601—1993 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1603—88 农药乳剂稳定性测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—88 商品农药采样方法

GB 3796—83 农药包装通则

GB/T 4472—84 化工产品密度、相对密度测定通则

GB 4838—84 乳油农药包装

3 要求

3.1 外观:为绿色或淡黄色的均相液体,无可见的悬浮物和沉淀。

3.2 溴氰菊酯乳油应符合表 1 要求。

表 1 溴氰菊酯乳油控制项目指标

项 目	指 标
溴氰菊酯含量, %	≥ 2.8
g/100 mL(20℃)	≥ 2.5
水分, %	≤ 0.5
pH 值	4.0~5.0
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格
低温稳定性	合格
热贮稳定性	合格
注	
1 当对溴氰菊酯含量发生争议时,以质量百分比为准。	
2 正常生产时,低温稳定性和热贮稳定性,每 3 个月至少检验一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“乳油和液体状态的采样”方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件;最终抽样量一般应不少于 100 mL。

4.2 鉴别试验

当用规定的试验方法对有效成分鉴别有疑问时,至少要用另外一种有效的方法进行鉴别。

a) 高效液相色谱法——本鉴别试验可与溴氰菊酯含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液溴氰菊酯色谱峰的保留时间,其相对差应在 1.5% 以内。

b) 气相色谱法——本鉴别试验可与溴氰菊酯含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液溴氰菊酯色谱峰的保留时间,其相对差应在 1.5% 以内。

气相色谱操作条件

FID 检测器;

色谱柱:1 m×2 mm(id)不锈钢柱;

柱填充物:5% OV-101/Chromosorb W AW DMCS(180~250 μm);

温度:柱温 240℃,气化室 270℃,检测室 250℃;

气体流量:载气(N₂)45 mL/min,氢气 30 mL/min,空气 400 mL/min;

保留时间:溴氰菊酯约 8.25 min。

4.3 溴氰菊酯含量的测定

4.3.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用异辛烷和二氧六环混合溶剂溶解,用异辛烷+二氧六环为流动相和紫外检测器(254 nm),

对试样中的有效成分进行高效液相色谱分离和测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

异辛烷；

二氧六环：使用前加 0.15% (V/V) 的水；

溴氰菊酯标样：已知含量， $\geq 99.0\%$ ；

混合溶剂¹⁾：异辛烷+二氧六环=80+20 (V/V)；

4.3.1.3 仪器

高效液相色谱仪：具有固定或可变波长紫外检测器；

色谱柱：30 cm × 4.6 mm (id) 不锈钢柱、内填充 Porasil 硅胶，5 μm (或性能相当的其他牌号的硅胶填料)；

色谱数据处理机；

进样器：50 μL ；

超声波清洗器。

4.3.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相：异辛烷+二氧六环=94+6 (V/V)；

流量：1.0 mL/min；

柱温：室温 $\pm 2^\circ\text{C}$ ；

检测波长：254 nm；

进样量：20 μL ；

保留时间：溴氰菊酯约 9.6 min。

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。

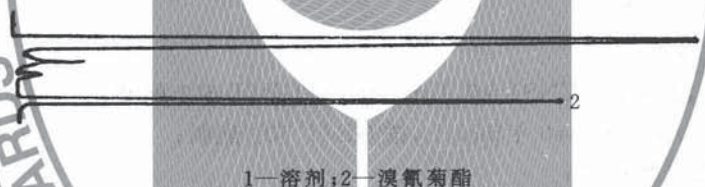


图 1 溴氰菊酯乳油高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取溴氰菊酯标样约 0.05 g (精确至 0.000 2 g)，置于 50 mL 容量瓶中，加适量混合溶剂溶解，置此容量瓶于超声波浴槽中约 10 min，取出待降至室温后用混合溶剂补加至刻度，摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含溴氰菊酯约 0.05 g 的试样 (精确至 0.000 2 g)，置于 50 mL 容量瓶中，加适量混合溶剂溶解，置此容量瓶于超声波浴槽中约 10 min，取出待降至室温后用混合溶剂补加至刻度，摇匀。

c) 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 1.5%，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。

4.3.1.6 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氰菊酯的响应值分别进行平均。溴氰菊酯质量百分含量 X_{1-1} 按式 (1) 计算，以 2.5 g/100 mL 表示的溴氰菊酯含量 X'_{1-1} 按式 (1') 计算：

1) 若试样溶液浑浊，可适当增加混合溶剂中二氧六环的比例。

$$X_{1-1} = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot P}{A_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$X'_{1-1} = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot P}{A_1 \cdot m_2} \cdot \rho \dots\dots\dots (1')$$

式中: A_1 ——标样溶液中, 溴氰菊酯峰面积(峰高)的平均值;

A_2 ——试样溶液中, 溴氰菊酯峰面积(峰高)的平均值;

m_1 ——溴氰菊酯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中溴氰菊酯的质量百分含量;

ρ ——溴氰菊酯乳油的密度(20℃), 按 GB/T 4472 中 2.3.3 测定。

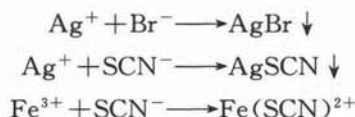
4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 0.1%。

4.3.2 化学法(仅适用于 98% 原药配制成的乳油)

4.3.2.1 方法原理

试样在异丙醇溶液中经金属钠水解, 用沉淀滴定法测定水解产生的溴, 换算成溴氰菊酯含量。



4.3.2.2 试剂和溶液

甲醛;

金属钠;

异丙醇水溶液: 50%(V/V);

硝酸溶液: 1+1(V/V);

硫氰酸钾标准滴定溶液: $c(\text{KCNS}) = 0.1 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 配制;

硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 配制;

酚酞指示液: 5 g/L 乙醇溶液;

硫酸铁铵指示液: 80 g/L, 按 GB/T 603 配制。

4.3.2.3 操作步骤

称取试样 7 g(精确至 0.000 1 g)置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 异丙醇, 再加 3 g 去掉氧化层并切成小块的金属钠, 接上球形回流冷凝器, 置于油浴中回流 1 h; 然后通过冷凝器, 缓慢加入异丙醇水溶液(2~3 滴/秒), 与试样中剩余钠反应, 再回流 10 min。用蒸馏水冲洗回流冷凝器, 取下锥形瓶, 冷至室温, 加 10 mL 甲醛摇匀, 静置 10 min, 加酚酞指示液 2 滴, 以 1+1 硝酸溶液酸化至溶液由粉色变为无色, 再多加 50% 硝酸溶液 21 mL, 加入硝酸银标准溶液 20 mL(过量), 再加 4 mL 硫酸铁铵指示液, 以硫氰酸钾标准滴定溶液滴定至试液变为淡红色为终点。

4.3.2.4 计算

试样中溴氰菊酯质量百分含量 X_{1-2} 按式(2)计算, 以 2.5 g/100 mL 表示溴氰菊酯含量 X'_{1-2} 按式(2')计算:

$$X_{1-2} = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 0.2526}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

$$X'_{1-2} = \rho \cdot \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 0.2526}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2')$$

式中: c_1 ——硝酸银标准溶液的实际浓度, mol/L;

c_2 ——硫氰酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——加入硝酸银标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

ρ ——溴氰菊酯乳油的密度(20℃), 按 GB/T 4472 中 2.3.3 测定;

m ——试样的质量, g;

0.252 6——与 1.00 mL 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的溴氰菊酯的质量。

4.3.2.5 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 0.1%。

4.4 水分的测定

按 GB/T 1600 中的卡尔·费休法进行, 允许使用精度相当的微量水分测定仪测定。

4.5 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.6 乳液稳定性的测定

按 GB/T 1603 进行; 上无浮油下无沉油或沉淀为合格。

4.7 低温稳定性试验

将 50 mL 试样放入 100 mL 烧杯中, 用适当方法冷至 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$, 并在此温度下, 保持 1 h, 期间, 不时地用玻璃棒缓缓搅拌, 无固体物或油状物析出为合格。

4.8 热贮稳定性试验

4.8.1 仪器

恒温箱(或恒温水浴): $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$;

安瓿(或 54°C 仍能密封的具塞玻璃瓶): 50 mL;

医用注射器: 50 mL。

4.8.2 测定步骤

用注射器将约 30 mL 乳油试样注入干净的安瓿(或玻璃瓶)中(避免试样接触瓶颈), 置此安瓿于冰盐浴中制冷, 用高温火焰迅速封口(避免试样溶剂挥发)。至少封 3 瓶, 分别称重。将封好的安瓿置于金属容器内, 再将金属容器放入 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温箱(或水浴)中, 放置 14 天, 取出将安瓿外面揩净后分别称量, 质量未发生变化的试样于 24 h 内对其含量、水分、pH 值、乳液稳定性等项目进行检验, 检验结果各项指标仍应符合标准要求。

4.9 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的有关规定; 极限数值处理, 采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 溴氰菊酯乳油的标志、标签和包装应符合 GB 3796 和 GB 4838 中的有关规定, 并应有生产许可证号和商标。

5.2 溴氰菊酯乳油可采用三种形式的包装。a. 用清洁、干燥的玻璃瓶或塑料瓶包装, 每瓶净重允许波动标明含量的 $\pm 2\%$, 但每箱净重不得低于标明质量。瓶外用适宜材料做衬垫, 紧密排列于钙塑箱中, 每箱净重不大于 10 kg。b. 用每瓶 2 mL 或 5 mL 安瓿包装。c. 用清洁干燥的铁桶包装, 每桶净重 179 kg 或 200 L。

5.3 根据用户要求或定货协议, 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、干燥的库房内。

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, 还应有如下有关毒性的说明:

溴氰菊酯是中等毒性拟除虫菊酯类杀虫剂, 吸入有毒、误服可致死, 使用本品应带防护手套, 穿防护

服。施药后要及时更衣,并用清水或肥皂水彻底冲洗皮肤。溴氰菊酯急性中毒目前尚无特效解毒药,主要是彻底清除毒物和对症治疗,其措施为输液、服用安定剂、大量维生素和激素等,经口误服者需及时洗胃。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,溴氰菊酯乳油的保证期,从生产之日起为两年。
