



中华人民共和国国家标准

GB 19605—2004

毒死蜱乳油

Chlorpyrifos emulsifiable concentrates

2004-12-06 发布

2005-10-01 实施

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 发布

前 言

本标准的第3章和第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准附录A是规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(CSBTC/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:浙江新安化工股份有限公司、山东华阳科技股份有限公司、大连凯飞化学股份有限公司。

本标准主要起草人:张丕龙、武铁军、陈根良、薛维家、闫新华、王延波、朱凤霞。

毒死蜱乳油

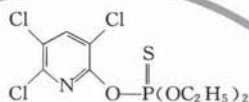
该产品有效成分毒死蜱的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称: chlorpyrifos

CIPAC 数字代号: 221. b

化学名称: O,O-二乙基-O-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯

结构式:



实验式: $C_9H_{11}Cl_3NO_2PS$

相对分子质量: 350.6 (按 2001 国际相对原子质量计)

生物活性: 杀虫

熔点: $42^{\circ}\text{C} \sim 43.5^{\circ}\text{C}$

蒸气压(25°C): 2.7 mPa

溶解度(25°C , g/kg): 水 1.4×10^{-3} , 苯 7900, 丙酮 6500, 三氯甲烷 6300, 二硫化碳 5900, 乙醚 5100, 二甲苯 5000, 辛醇 790, 甲醇 450, 易溶于大多数其他有机溶剂。

稳定性: 在通常的贮存条件下稳定, 其水解速率随 pH 值、温度升高而加速, 在铜和其他金属存在时生成螯合物, 水解半衰期 DT_{50} 为 1.5 d (pH 为 8, 25°C) 至 100 d (磷酸缓冲溶液 pH 为 7, 15°C)。

1 范围

本标准规定了毒死蜱乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于毒死蜱原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制成的毒死蜱乳油。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准, 然而, 鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备 (ISO 6353-1:1982, NEQ)

GB/T 1600 农药水分测定方法

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 4838 农药乳油包装

3 要求

3.1 组成和外观: 本品应由符合标准的毒死蜱原药制成, 应是稳定的均相液体。

3.2 毒死蜱乳油控制项目指标(表 1)。

表 1 毒死蜱乳油控制项目指标

项 目	指 标
毒死蜱质量分数/% $\geq$	40.0
水分的质量分数/% $\leq$	0.3
酸度的质量分数(以 H_2SO_4 计)/% $\leq$	0.2
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格
低温稳定性 ^a	合格
热贮稳定性 ^b	合格
a, b 低温稳定性和热贮稳定性试验在正常生产情况下,每 3 个月至少检验一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—2001 中“液体制剂采样”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 200 mL。

4.2 鉴别试验

4.2.1 液相色谱法

本鉴别试验可与毒死蜱质量分数的测定同时进行,在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中毒死蜱色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 气相色谱法

本鉴别试验可与毒死蜱质量分数的测定同时进行,在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中毒死蜱色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 毒死蜱质量分数的测定

4.3.1 毒死蜱质量分数的液相色谱测定(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用流动相溶解,以乙腈+水+乙酸为流动相,使用 C18 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(290 nm),对试样中的毒死蜱进行反相高效液相色谱分离和测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

乙酸:优级纯;

水:新蒸二次蒸馏水;

流动相: ϕ (乙腈:水:乙酸)=82:17.5:0.5,经滤膜过滤,并进行脱气;

毒死蜱标样:已知毒死蜱质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

4.3.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器;

色谱数据处理机;

色谱柱:200 mm $\times$ 4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C18、5 μm 填充物(或具等效效果的色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm ;

微量进样器:50 μL ;

定量进样管:5 μL ;

超声波清洗器。

4.3.1.4 液相色谱操作条件

流量:1.0 mL/min;

检测波长:290 nm;

进样体积:5 μ L;

保留时间:6.5 min;

柱温:室温(温差变化应不大于 2℃)。

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。典型的毒死蜱乳油高效液相色谱图见图 1。

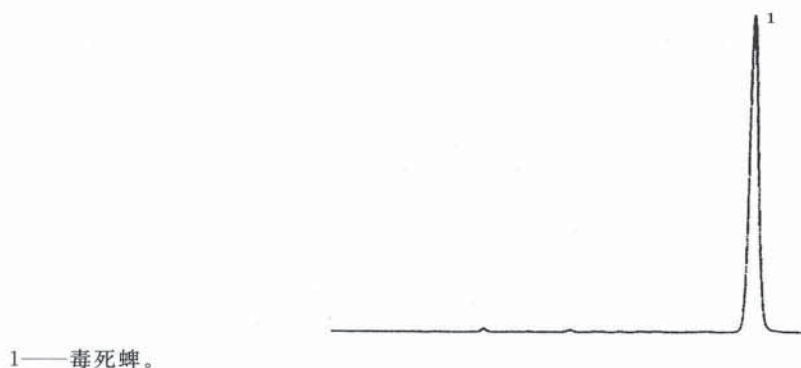


图 1 毒死蜱乳油的高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的配制

称取毒死蜱标样 0.1 g(精确至 0.0002 g),置于 100 mL 容量瓶中,用流动相溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.1.5.2 试样溶液的配制

称取含毒死蜱约 0.1 g(精确至 0.0002 g)的试样,置于 100 mL 容量瓶中,用流动相溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.1.5.3 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,直至相邻两针毒死蜱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。

4.3.1.6 计算

试样中毒死蜱的质量分数 w_1 (%)按式(1)计算:

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

式中:

A_1 ——标样溶液中,毒死蜱峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中,毒死蜱峰面积的平均值;

m_1 ——毒死蜱标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中毒死蜱的质量分数,%。

4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.0%,取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 毒死蜱质量分数的气相色谱测定

4.3.2.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二正戊酯为内标物,在 5%OV-101 柱上进行色谱分离,用氢火焰离子化检测器测定,内标法定量。

4.3.2.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

固定液:OV-101;

载体:Chromosorb WAW DMCS(180 μm ~250 μm)(或具有相同性能的其他载体);

毒死蜱标样:已知毒死蜱质量分数 $\geq 99.0\%$;

内标物:邻苯二甲酸二正戊酯(没有干扰色谱分析的杂质);

内标溶液:准确称取 8.3 g 邻苯二甲酸二正戊酯,置于 1 000 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.3 仪器

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 m $\times$ 3.2 mm(内径)硼硅玻璃柱(或不锈钢柱);

微量进样器:10 μL ;

柱填充物:OV-101 涂渍在 Chromosorb WAW DMCS(180 μm ~250 μm)上,固定液:(固定液+载体)=5:100。

4.3.2.4 气相色谱操作条件

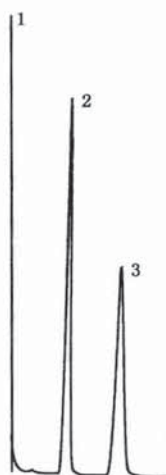
温度($^{\circ}\text{C}$):柱箱 180;气化室 250;检测器 250;

气体流量(mL/min):载气(N_2)30,氢气 30,空气 300;

进样量(μL):0.2;

保留时间(min):毒死蜱约 5.1,邻苯二甲酸二正戊酯约 9.7。

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。典型的毒死蜱乳油气相色谱图见图 2。



- 1——溶剂;
2——毒死蜱;
3——邻苯二甲酸二正戊酯。

图 2 毒死蜱乳油的气相色谱图

4.3.2.5 测定步骤

4.3.2.5.1 标样溶液的制备

称取毒死蜱标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.2.5.2 试样溶液的制备

称取含毒死蜱 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于一具塞玻璃瓶中,用与 4.3.2.5.1 中使用的同一支移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.2.5.3 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,直至相邻两针毒死蜱峰面积与内标峰面积的比相对变化小于 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。

4.3.2.6 计算

试样中毒死蜱的质量分数 w_2 (%),按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{\gamma_2 \cdot m_1 \cdot w}{\gamma_1 \cdot m_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

γ_1 ——标样溶液中,毒死蜱峰面积与内标峰面积比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中,毒死蜱峰面积与内标峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中毒死蜱的质量分数,%。

4.3.2.7 允许差

毒死蜱质量分数两次平行测定结果之差,应不大于 1.0%,取其算术平均值作为测定结果。

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 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

丙酮;

氢氧化钠标准滴定溶液 $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制;

混合指示液:溴甲酚绿乙醇溶液(1 g/L)+甲基红乙醇溶液(2 g/L)=3+1,按 GB/T 603 配制。

4.5.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.002 g),置于一个 150 mL 锥形瓶中,加入丙酮 100 mL,摇动使试样溶解。加入 3 滴混合指示液,用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至绿色即为终点。同时做空白测定。

4.5.3 计算

试样的酸度 w_3 (%),按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{c(V_1 - V_0)M}{1\,000\,m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定试样溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

M ——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=49.04]$ 。

4.6 乳液稳定性试验

将试样稀释 200 倍,按 GB/T 1603 进行。试验结果,上无浮油、下无沉油和沉淀为合格。

4.7 低温稳定性试验

4.7.1 方法提要

试样在 0℃ 保持 1 h,记录有无固体和油状物析出。继续在 0℃ 贮存 7 d,离心,将固体析出物沉降,记录其体积。

4.7.2 仪器

制冷器:保持 0℃±2℃;

离心机;

离心管:100 mL,管底刻度精度至 0.05 mL,与离心机配套。

4.7.3 试验步骤

取 100 mL±1.0 mL 样品加入离心管中,在制冷器中冷却至 0℃,让离心管及内容物在 0℃ 保持 1 h,其间每隔 15 min 搅拌 1 次,每次 15 s,检查并记录有无固体物或油状物析出。将离心管放回制冷器在 0℃ 继续放置 7 d。7 d 后,将离心管取出,在室温(不超过 20℃)下静置 3 h,离心分离 15 min(管子顶部相对离心力为 500 g~600 g, g 为重力加速度),记录管子底部离析物的体积(精确至 0.05 mL),离析物不超过 0.3 mL 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℃±2℃;

安瓿(或 54℃ 仍能密封的具塞瓶):50 mL;

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(避免溶剂挥发)。封 2 瓶,分别称量。将封好的安瓿置于金属容器内,再将金属容器放入 54℃ 恒温箱(或水浴)中,放置 14 d。取出冷却至室温,称量,质量未发生变化的试样,于 24 h 内对毒死蜱质量分数和乳液稳定性进行检验,检验结果应符合 3.2 的要求。

4.9 产品的检验与验收

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

5 标志、标签、包装和贮运

5.1 毒死蜱乳油的标志、标签和包装应符合 GB 4838 的规定。

5.2 毒死蜱乳油可用带有内塞及外盖的棕色玻璃瓶或聚酯瓶包装,每瓶净含量为 100 g、450 g、500 g 等;外包装用钙塑箱或瓦楞纸箱,每箱净含量不超过 10 kg。也可根据用户要求或订货协议,采用其他形式的包装,但要符合 GB 4838 的规定。

5.3 包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.4 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。

5.5 安全:毒死蜱属中等毒性。使用本品应带防护手套。皮肤接触后,应立即用肥皂和水洗净;如吸入,立即转移至新鲜空气处;如溅入眼中,用大量清水冲洗,如果发生中毒,应在医生指导下使用阿托品或解磷定解毒。

5.6 保证期:在规定的贮运条件下,毒死蜱乳油的保证期,从生产日期算起为 2 年。