

中华人民共和国国家标准

溴 甲 烷 原 药

Methyl bromide technical

GB 434—1995

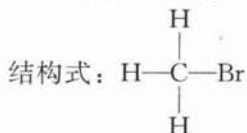
代替 GB 434—82

溴甲烷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Methyl bromide

CIPAC 数字代号：128

化学名称：一溴代甲烷



经验式： CH_3Br

相对分子质量：94.94（按 1989 年国际相对原子质量）

生物性质：具有杀虫杀菌的作用，作为熏蒸剂用。

熔点： -94°C

沸点： 3.5°C

蒸气压（ 20°C ）：0.189 MPa

溶解度（g/L， 20°C ）：易溶于低分子醇、醚、酯、酮；卤代烷烃、芳香烷烃和二硫化碳等有机溶剂。水中溶解度为 17.5。

稳定性：化学性质稳定，不易被酸碱物质所分解。常温下，贮存稳定。

1 主题内容和适用范围

本标准规定了溴甲烷原药的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。
本标准适用于由溴甲烷及其生产中产生的杂质组成的溴甲烷原药，应无添加的改性剂。

2 引用标准

GB/T 601 化学试剂 滴定分析（容量分析）用标准溶液的制备
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备
GB/T 1604 农药验收规则
GB/T 1605 商品农药采样方法
GB 2890 过滤式防毒面具
GB 3796 农药包装通则

3 技术要求

- 3.1 外观：常温常压下，为无色气体。在受压或冷冻状态下，为无色或淡黄色的透明液体。
3.2 溴甲烷原药还应符合下列指标要求：

国家技术监督局 1995-06-12 批准

1996-02-01 实施

		% (m/m)	
项 目		指 标	
		优等品	一等品
溴甲烷含量	≥	99.5	98.5
酸度(以 HBr 计)	≤	0.02	0.05
不挥发物含量	≤	0.03	0.1

4 试验方法

除另有说明外,本试验所使用的试剂均为分析纯。

4.1 溴甲烷的鉴别试验

气相色谱法——本鉴别试验可与溴甲烷含量的测定同时进行。试样溶液主色谱峰的保留时间与标样溶液在相同条件下溴甲烷的保留时间,其偏差应在 1.0% 以内。

红外光谱法——试样与标样的红外光谱图,应没有明显的差异。

4.2 溴甲烷含量的测定

4.2.1 气相色谱内标法(仲裁法)

4.2.1.1 方法提要

试样用二氯甲烷溶解,以三氯甲烷为内标物,使用 10% 聚乙二醇 20M/硅烷化 101 白色载体为填充物的不锈钢柱和热导池检测器,对溴甲烷进行气相色谱分离和测定。

4.2.1.2 试剂和溶液

丙酮(GB/T 686);

二氯甲烷(GB/T 678);

溴甲烷标样:已知含量,≥99.5% (m/m);

内标物:三氯甲烷,不应含有干扰分析的杂质;

固定液:聚乙二醇 20M;

载体:硅烷化 101 白色载体,180~250 μm(60~80 目)。

4.2.1.3 仪器

气相色谱仪:具有热导池检测器;

色谱数据处理机;

色谱柱:2 m×4 mm(id)不锈钢柱;

柱填充物:聚乙二醇固定液涂在 101 载体上,固定液:载体=10:100(m/m)。

4.2.1.4 色谱柱的制备

a. 固定液的涂渍

称取 2.0 g 聚乙二醇 20 M,置于烧杯中,加入适量的丙酮,使其成为均相溶液,按固定液的配比,加入确定量的载体(约 20 g),使其被固定液溶液所浸没,轻轻摇动烧杯,避免载体破碎。置通风橱内,于常温下使溶剂挥发近干,在 110℃ 烘箱中,干燥 2 h。

b. 色谱柱的填充

将一小漏斗接到色谱柱(经洗涤干燥)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后,通过橡皮管接到真空泵上,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。

c. 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与汽化室相连,出口端先不接检测器,以 10 mL/min 的流量通入载气,分阶段升温至 130℃,并在此温度下,至少老化 24 h。降温后,将柱出口与检测器连接好。

4.2.1.5 气相色谱操作条件

柱温:70℃

汽化室温度:100℃

检测器温度:100℃

载气(氦气或氢气)流速:约 30 mL/min;

桥电流:约 120 mA;

保留时间:溴甲烷约 1.3 min;二氯甲烷约 4.4 min,三氯甲烷约 7.9 min。

上述操作条件,系典型操作参数。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。

4.2.1.6 操作步骤

a. 标样溶液的配制:置 10 mL 二氯甲烷于 25 mL 容量瓶中,准确称量(精确至 0.000 2 g);先向容量瓶中加入 4 mL 三氯甲烷,准确称量(精确至 0.000 2 g);然后从冰浴中取出 5 mL 溴甲烷标准样品加入容量瓶中,准确称量(精确至 0.000 2 g);最后用二氯甲烷稀释至刻度,小心混合均匀。盖严置于冰浴中。

b. 试样溶液的配制:同 a。

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,待相临两针的相对响应值变化小于 1.0%,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

4.2.1.7 计算

溴甲烷相对校正因子 f (取四位有效数字)按式(1)计算:

$$f = \frac{A_{\text{内}}}{A_{\text{标}}} \times \frac{m_{\text{标}} \times P}{m_{\text{内}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $A_{\text{内}}$ ——两针标样溶液中,内标物峰面积的平均值;

$A_{\text{标}}$ ——两针标样溶液中,溴甲烷峰面积的平均值;

$m_{\text{内}}$ ——标样溶液中,内标物的称样量, g;

$m_{\text{标}}$ ——溴甲烷标准样品的称样量, g;

P ——溴甲烷标样的纯度, m/m 。

试样中,溴甲烷的质量百分含量(X_1)按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{A_{\text{样}} \times m'_{\text{内}}}{A'_{\text{内}} \times m_{\text{样}}} \times f \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: $A'_{\text{内}}$ ——两针试样溶液中,内标物峰面积的平均值;

$A_{\text{样}}$ ——两针试样溶液中,溴甲烷峰面积的平均值;

$m'_{\text{内}}$ ——试样溶液中,内标物的称样量, g;

$m_{\text{样}}$ ——试样的称样量, g;

f ——溴甲烷的相对校正因子。

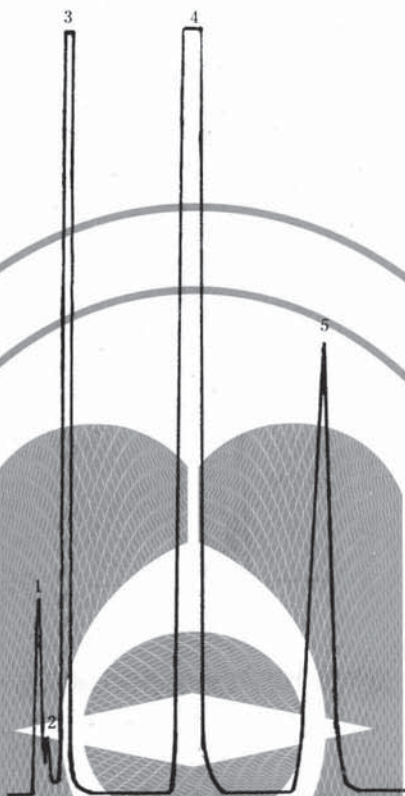


图1 溴甲烷原药气相色谱图(内标法)

1—甲醚;2—氯甲烷;3—溴甲烷;
4—溶剂;5—三氯甲烷

4.2.1.8 允许差

本方法平行测定结果相差应不大于 $1.0\%(m/m)$;
取其平均值,作为报出结果。

4.2.2 气相色谱面积归一法

4.2.2.1 方法提要

使用 10% 聚乙二醇 20M/硅烷化 101 载体为填充物的不锈钢柱和热导池检测器,对溴甲烷进行色谱分离和测定。用面积归一法计算溴甲烷百分含量。

4.2.2.2 试剂和溶液

丙酮(GB/T 686);

固定液:聚乙二醇 20M;

载体:硅烷化 101 白色载体, $180\sim 250\ \mu\text{m}$ (60~80 目)。

4.2.2.3 仪器 同 5.2.1.3。

4.2.2.4 色谱柱的制备 同 5.2.1.4。

4.2.2.5 气相色谱操作条件 同 5.2.1.5。

4.2.2.6 操作步骤

将溴甲烷试样注入洁净干燥的玻璃量筒中,迅速将其放入冰浴,然后把微量进样器放入溴甲烷中一同冷冻约 5 min,快速进样 $1\ \mu\text{L}$ 左右,得到色谱图(见图 2)。

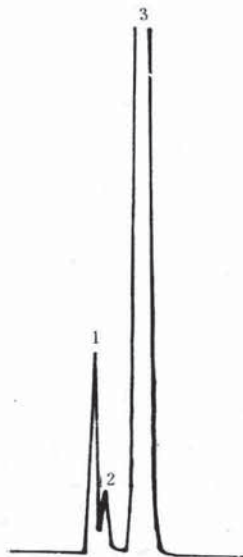


图2 溴甲烷原药气相色谱图(面积归一法)

1—甲醚;2—氯甲烷;3—溴甲烷

4.2.2.7 计算

试样中,溴甲烷的质量百分含量(X_3)按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + 0.5A_3} \times (100 - X_5) \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: A_1 ——溴甲烷的峰面积;

A_2 ——氯甲烷的峰面积;

A_3 ——甲醚的峰面积;

0.5——甲醚的校正因子;

X_5 ——由 5.4 条测得的不挥发物质量百分含量。

4.2.2.8 允许差

二次平行测定结果的差值不大于 0.5%(m/m);

取其平均值,作为报出结果。

4.3 酸度的测定

4.3.1 试剂和溶液

氢氧化钠(GB 629):标准滴定溶液, $c(\text{NaOH})=0.01 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 制备,再稀释。

甲基红(HG/T 3—958):1 g/L 乙醇溶液,按 GB/T 603 制备。

4.3.2 测定步骤

在通风橱中,快速量取 15.0 mL 试样,置于盛有 50 mL 蒸馏水的 250 mL 锥形瓶中,把锥形瓶放入 30~50℃ 水浴中,并不时摇动锥形瓶,使溴甲烷挥发至溶液呈透明状。然后,往溶液中加入甲基红指示液 3 滴,用 0.01 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由红色变为黄色为终点。同时做空白测定。

以质量百分数表示的试样的酸度(X_4),按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.0809}{1.73V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中： c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

V_1 ——滴定试样溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V ——试样的体积，mL；

1.73——试样的密度，g/cm³；

0.0809——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氢溴酸 (HBr) 的质量。

4.4 不挥发物含量的测定

快速量取 20.0 mL 试样置于已知质量的锥形瓶(精确至 0.000 2 g)中，放于水浴上，维持 30～50℃，在通风橱中蒸发至干，将锥形瓶自水浴上移开，瓶外壁用滤纸擦干净，再将其置于预先调节并恒温至 110±2℃ 的烘箱中加热 1 h，取出，放入干燥器内冷却至室温称量(精确至 0.000 2 g)。

试样的不挥发物质量百分含量(X_5)按式(5)计算：

$$X_5 = \frac{m_1 - m_2}{1.73V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中： m_1 ——不挥发物和锥形瓶的质量，g；

m_2 ——锥形瓶质量，g；

V ——试样的体积，mL；

1.73——试样的密度，g/cm³。

5 检验规则

5.1 取样方法按照 GB/T 1605，用随机方法自每批产品之任一钢瓶中取出样品。最终取样量应不少于 100 mL。

5.2 验收规则

按 GB/T 1604 进行验收。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 溴甲烷原药的包装及其标志应符合 GB 3796 中的有关规定，并加商标。

6.2 溴甲烷原药应用清洁、干燥、带铜阀的专用钢瓶包装，应无泄漏。钢瓶在灌装前经工厂检验部门按劳动部颁发的气瓶安全监察规程进行检查，合格后，方可灌装。

6.3 溴甲烷钢瓶充装量不得大于 1.57 kg/L。主要包装规格为 40 kg 和 100 kg。

6.4 贮运时，严防潮湿、曝晒和猛烈撞击，防止野蛮装卸。

6.5 溴甲烷钢瓶应贮存在通风、干燥的室内仓库中。

6.6 安全：溴甲烷是一种高毒化学品。吞噬或吸入均有毒。它可通过皮肤渗入。使用本品应穿戴非橡胶制成的宽松的防护服和手套。必要时佩戴符合 GB 2890 有关要求的过滤式防毒面具。如果溴甲烷液体溅到皮肤上或眼睛里，应迅速用大量清水冲洗。若皮肤上出现疱疹，可用葡萄糖溶液反复擦洗。若发生诸如头昏、恶心、走路摇晃、精神呆滞等中毒现象，则急速进行医疗。本品无特效解毒药。多喝糖水和牛奶对作业者和中毒者有益。

6.7 保证期:在规定的贮存条件下,溴甲烷原药的保证期,从生产日算起,为二年。在保证期内,溴甲烷原药仍应符合标准要求。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院技术归口。

本标准由连云港海水化工一厂负责起草。

本标准主要起草人苏长流、侯宇凯、章庚柱。