



中华人民共和国国家标准

GB 19604—2004



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(CSBTS/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 蜍 原 药

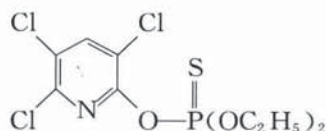
该产品有效成分毒死蜍的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

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： $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

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

本标准规定了毒死蜍原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由毒死蜍及其生产中产生的杂质组成的毒死蜍原药。

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 试验方法中所用制剂及制品的制备(ISO 6353-1:1982, NEQ)

GB/T 1600 农药水分测定方法

GB/T 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

3 要求

3.1 外观：灰棕色至白色晶体。

3.2 毒死蜱原药应符合表 1 要求。

表 1 毒死蜱原药控制项目指标

项 目	指 标
毒死蜱质量分数/%	≥ 95.0
酸度的质量分数(以 H_2SO_4 计)/%	≤ 0.2
水分的质量分数/%	≤ 0.2
丙酮不溶物的质量分数 ^a /%	≤ 0.5
^a 在正常生产情况下,丙酮不溶物每 3 个月至少检验 1 次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“商品原药采样”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 100 g。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与毒死蜱含量的测定同时进行。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。

红外光谱法——试样与标样在 $4\,000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。

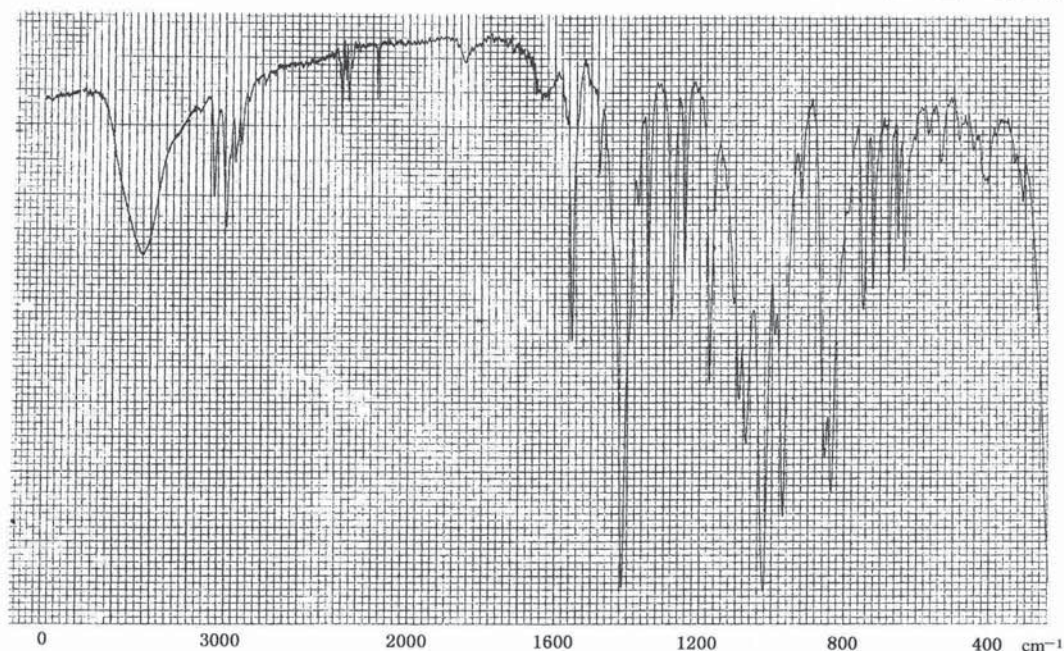


图 1 毒死蜱标样红外光谱图

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测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

乙酸:优级纯;

水:新蒸两次蒸馏水;

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 μ m 填充物(或具同等效果的色谱柱);

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μ m;

微量进样器:50 μ L;

定量进样管:5 μ L;

超声波清洗器。

4.3.1.4 高效液相色谱操作条件

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 $^{\circ}$ C);

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。
典型的毒死蜱原药高效液相色谱图见图 2。

1——毒死蜱。

图 2 毒死蜱原药的高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的制备

称取毒死蜱标样 0.1 g(精确至 0.000 2 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 试样溶液的制备

称取含毒死蜱 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 100 mL 容量瓶中,用流动相溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.1.5.3 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:

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

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 ——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 1.5%, 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

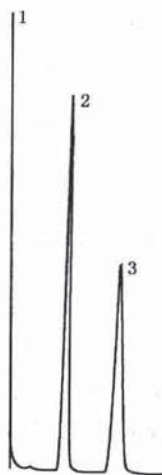
温度($^{\circ}\text{C}$): 柱箱 180; 气化室 250; 检测器 250;

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。典型的毒死蜱原药气相色谱图见图 3。



- 1——溶剂；
2——毒死蜱；
3——邻苯二甲酸二正戊酯。

图3 毒死蜱原药的气相色谱图

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 0.0002 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 1.5%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4 酸度的测定

4.4.1 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。

4.4.2 测定步骤

称取试样 1 g(精确至 0.002 g),置于一个 250 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。

4.4.3 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,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

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

4.5 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。

4.6 丙酮不溶物测定

4.6.1 试剂和仪器

丙酮;

锥形烧瓶:250 mL,带配套的冷凝器;

玻璃砂芯坩埚:G3;

烘箱:105℃±2℃;

吸滤瓶:500 mL。

4.6.2 测定方法

称取试样 10 g(精确至 0.01 g),放入锥形烧瓶中,加入 150 mL 丙酮,在热水浴中加热回流 5 min,立刻通过已恒量(精确至 0.000 2 g)的坩埚过滤,再用 60 mL 丙酮,分三次洗涤锥形瓶和漏斗,并抽滤,将坩埚置于烘箱中干燥 30 min,取出放于干燥器中冷却,称量(精确至 0.000 2 g)。

试样中丙酮不溶物的质量分数 w_4 (%),按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_1 ——干燥后坩埚与丙酮不溶物的总质量,单位为克(g);

m_0 ——恒重后坩埚的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.7 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装和贮运

5.1 毒死蜱原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

5.2 毒死蜱原药可用清洁、干燥、内衬塑料袋的钢桶或纸板桶包装,每桶净含量为 25 kg。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。

5.3 毒死蜱原药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。使用本品时应带防护手套。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 验收期:毒死蜱原药验收期为1个月。从交货之日起,在一个月內,完成产品质量验收,其各项指标均应符合标准要求。

