

ICS 65.100
G 25
备案号: 10928—2002

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3700—2002

三氯杀螨醇乳油

Dicofol emulsifiable concentrates

2002-09-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准是根据国产三氯杀螨醇乳油质量水平,参考了联合国粮农组织FAO标准和国际农药分析协作委员会(CIPAC)分析方法制定的。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

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:农业部农药检定所。

本标准参加起草单位:江苏扬农化工集团有限公司。

本标准主要起草人:李国平、赵永辉、樊文中、刘平、季颖。

本标准由全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

三氯杀螨醇乳油

该产品有效成分三氯杀螨醇的其他名称、结构式和基本理化参数如下：

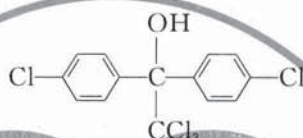
ISO 通用名称：dicofol

CAS 登录号：115-32-2

CIPAC 数字代号：123

化学名称：2,2,2-三氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇

结构式：



实验式： $C_{14}H_9Cl_5O$

相对分子质量：370.5 (按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀螨

熔点： $78.5^{\circ}\text{C} \sim 79.5^{\circ}\text{C}$

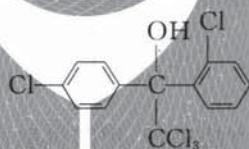
相对密度：1.45 (25°C)

蒸气压：0.053 mPa

溶解度：微溶于水，溶解在大部分有机溶剂中，如乙醚、丙酮、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷

稳定性：酸中稳定，碱中不稳定发生水解， 80°C 以下稳定

三氯杀螨醇的异构体邻，对-三氯杀螨醇也有生物活性，其结构式如下：



1 范围

本标准规定了三氯杀螨醇乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由符合标准的三氯杀螨醇原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制成的三氯杀螨醇乳油。

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 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 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1600 农药水分测定方法

GB/T 1601 农药 pH 值测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

GB 4838 农药乳油包装

3 要求

3.1 外观:棕色透明液体,无明显的悬浮物和沉淀物。

3.2 三氯杀螨醇乳油控制项目指标应符合表 1 要求。

表 1 三氯杀螨醇乳油控制项目指标

项 目	指 标	
总有效成分质量分数(三氯杀螨醇 ^a +邻,对-三氯杀螨醇)/%	≥	40.0
三氯杀螨醇质量分数/总有效成分质量分数/%	≥	84.0
滴滴涕类杂质(DDT γ)质量分数 ^b /%	≤	0.2
pH 值范围		3.0~6.0
水分质量分数/%	≤	0.5
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格	合格
低温稳定性 ^c	合格	合格
热贮稳定性 ^c	合格	合格
^a 对,对-三氯杀螨醇。 ^b 在本标准中,滴滴涕类杂质包括邻,对-滴滴涕(<i>o,p</i> -DDT)、对,对-滴滴涕(<i>p,p'</i> -DDT)、对,对-滴滴依(<i>p,p'</i> -DDE)和对,对-氯化滴滴涕(<i>p,p'</i> -CDDT)。 ^c 在正常情况下,低温、热贮稳定性试验至少每三个月检验一次。		

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“液体制剂采样”方法进行,用随机取样方法确定抽样的包装件(熔样时,不得超过 75℃),最终抽样量不应少于 100 g。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法:本鉴别试验可与有效成分含量测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某两个色谱峰的保留时间分别与标样溶液中三氯杀螨醇,邻,对-三氯杀螨醇的色谱峰的保留时间其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 三氯杀螨醇、邻,对-三氯杀螨醇含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用甲醇+水+冰醋酸作流动相,使用 C₈ 柱和紫外检测器,以外标法对试样中有效成分进行高效液相色谱分离和测定。

4.3.2 仪器

高效液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:250 mm×4.6 mm(i. d.) 不锈钢柱,内装 SUPELCOSIL LC-8(或其他同类),5 μ m 填充物。

微量进样器:50 μ L。

4.3.3 试剂和溶液

甲醇:优级纯。

水:新蒸二次蒸馏水。

冰醋酸。

三氯杀螨醇标样:已知含量。

邻,对-三氯杀螨醇标样:已知含量。

4.3.4 高效液相色谱操作条件

流动相:甲醇+水+冰醋酸=75+25+0.2。

流动相流量:1.3 mL/min。

柱温:30℃。

检测波长:235 nm。

进样体积:10 μL。

保留时间:邻,对-三氯杀螨醇约 9 min,三氯杀螨醇约 13 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器的特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。
典型的三氯杀螨醇乳油高效液相色谱图见图 1。

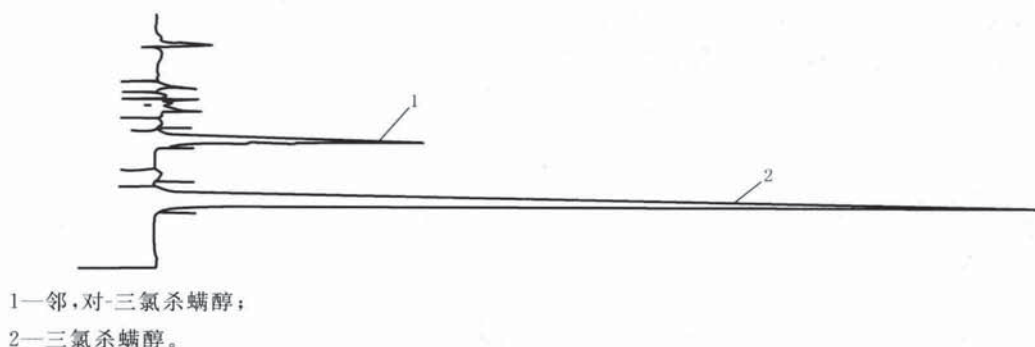


图 1 三氯杀螨醇乳油高效液相色谱图

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 标样溶液配制

称取三氯杀螨醇标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g),邻,对-三氯杀螨醇标样 0.01 g(精确至 0.000 2 g)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀。

4.3.5.2 试样溶液配制

称取与标样溶液浓度相匹配的足量试样(精确至 0.000 2 g)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀,必要时过滤。

4.3.5.3 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,计算各针相对响应值,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按标样溶液、样品溶液、样品溶液、标样溶液的顺序进针。

4.3.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样溶液前后两针标样溶液中三氯杀螨醇异构体峰面积分别进行平均。

4.3.6.1 以质量分数表示的三氯杀螨醇的含量 w_1 (%)和以质量分数表示的邻,对-三氯杀螨醇的含量 w_2 (%)分别按式(1)和式(2)计算:

$$w_1 = \frac{A_{i1} m_{s1} w_{p1}}{A_{s1} m_i} \dots\dots\dots (1)$$

$$w_2 = \frac{A_{i2} m_{s2} w_{p2}}{A_{s2} m_i} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_{i1} ——试样溶液中三氯杀螨醇峰面积的平均值;

- m_{s1} ——三氯杀螨醇标样的质量,单位为克(g);
 w_{p1} ——标样中三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;
 A_{s1} ——标样溶液中三氯杀螨醇峰面积的平均值;
 m_i ——试样的质量,单位为克(g);
 A_{i2} ——试样溶液中邻,对-三氯杀螨醇峰面积平均值;
 w_{p2} ——标样中邻,对-三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;
 A_{s2} ——标样溶液中邻,对-三氯杀螨醇峰面积的平均值;
 m_{s2} ——邻,对-三氯杀螨醇标样的质量,单位为克(g)。

4.3.6.2 以质量分数表示的总有效成分含量 w_3 (%)按式(3)计算:

$$w_3 = w_1 + w_2 \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

式中:

- w_1 ——三氯杀螨醇质量分数,以%表示;
 w_2 ——邻,对-三氯杀螨醇质量分数,以%表示。

4.3.6.3 三氯杀螨醇含量/总有效成分含量的百分数 X 按式(4)计算:

$$X = \frac{w_1}{w_3} \times 100 \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

式中:

- w_1 ——三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;
 w_3 ——总有效成分的质量分数,以%表示。

4.3.7 允许差

两次平行测定,三氯杀螨醇含量之差不应大于1.0%,邻,对-三氯杀螨醇含量之差不应大于0.5%。

4.4 滴滴涕类杂质(DDT γ)含量的测定

4.4.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以甲醇+水+冰醋酸为流动相,使用 C_{18} 柱和紫外检测器,以 p, p' -DDE 标样,对试样中 DDT γ 杂质进行高效液相色谱分离和测定。

4.4.2 仪器

同 4.3.2。

4.4.3 试剂和溶液

p, p' -DDE 标样:已知质量分数大于等于 98.0%。

o, p' -DDT 标样:无干扰峰。

p, p' -DDT 标样:无干扰峰。

p, p' -ClDDT 标样:无干扰峰。

定性溶液:0.004 mg/mL 的 DDT γ 甲醇溶液。

甲醇:色谱级。

水:新蒸二次蒸馏水。

冰醋酸:分析纯。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

同 4.3.4。

保留时间: o, p' -DDT 20 min; p, p' -DDT 22 min; p, p' -DDE 23 min; p, p' -ClDDT 36 min。

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液配制

称取 p, p' -DDE 标样约 0.020 g(精确到 0.000 1 g)于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀,作为溶液 A。准确移取 0.5 mL 溶液 A 至 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,混匀,作为标样溶液。

4.4.5.2 试样溶液配制

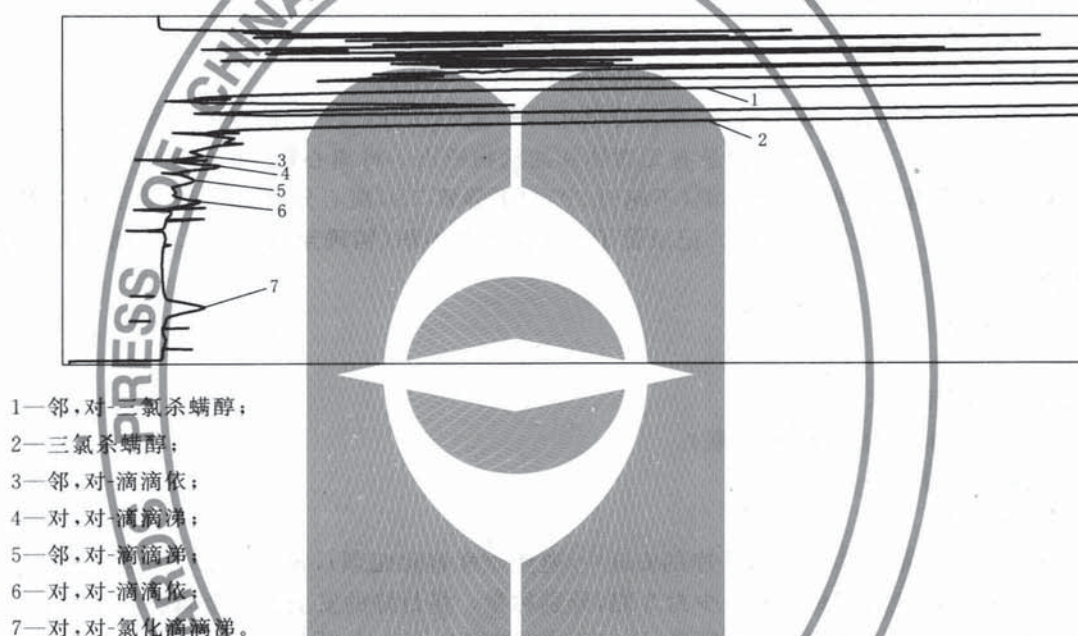
称取 1.25 g 的 40% 或 2.5 g 的 20% 乳油(精确到 0.000 1 g)于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀。

4.4.5.3 测定

4.4.5.3.1 溶剂空白:在上述操作条件下,待仪器稳定后,注入 10 μ L 溶解样品用的甲醇,应无干扰杂质测定的色谱峰存在。

4.4.5.3.2 杂质峰的定性:注入 10 μ L 定性溶液,确定四个 DDT γ 的峰的保留时间。

4.4.5.3.3 连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按标样溶液、样品溶液、样品溶液、标样溶液的顺序进针。分离效果见图 2。若三氯杀螨醇峰拖尾,应正确设定积分仪的峰处理参数,使位于它的尾上的滴滴涕相关杂质的峰按尾峰积分或峰谷对峰谷积分。

图 2 DDT γ 试样分离色谱图

4.4.5.4 计算

DDT γ 的质量分数 w_1 (%) 按式(5)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 m_1 w_p}{A_1 m_2} \times 100 \quad (5)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中 p, p' -DDE 峰面积平均值;

A_2 ——试样溶液中 o, p -DDT、 p, p' -DDT、 p, p' -DDE、 p, p' -CDDT 所有峰的面积之和的平均值;

m_1 —— p, p' -DDE 标样的质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——样品的质量,单位为毫克(mg);

w_p ——标样中 p, p' -DDE 的质量分数,以 % 表示。

4.4.5.5 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,不应大于 20%。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600 中卡尔·费休法进行,允许使用精度相当的水分测定仪。

4.6 pH 值的测定

按 GB/T 1601 中方法进行。

4.7 乳液稳定性试验

试样用标准硬水稀释 200 倍,按 GB/T 1603 进行试验。上无浮油下无沉油或沉淀为合格。

4.8 低温稳定性试验

4.8.1 方法提要

试样在 0℃ 保持 1 min,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。

4.8.2 仪器

制冷器:保持 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

离心管:100 mL,管底刻度精确至 0.05 mL。

离心机:与离心管配套。

4.8.3 试验步骤

取 (100 ± 1.0) mL 试样放入离心管中,在制冷器中冷却至 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$,并在此温度下保持 1 h,期间每隔 15 min 搅拌一次,每次 15 s 检查并记录有无固体和油状物析出。将离心管放回制冷器在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 继续放置 7 d。7 d 后,将离心管取出,在室温(不超过 20°C)下静置 3 h,离心分离 15 min(管子顶部相对离心力为 $500\text{ g} \sim 600\text{ g}$,g 为重力加速度)。记录管子底部析出物体积(精确至 0.05 mL)。析出物不超过 0.3 mL 为合格。

4.9 热贮稳定性试验

4.9.1 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)。

医用注射器:50 mL。

4.9.2 试验步骤

用注射器将 15 mL 乳油试样,注入干净的安瓿中(避免试样解除瓶颈),置此安瓿于冰盐水浴中致冷,用酒精喷灯迅速封口(避免溶剂挥发),至少封 3 瓶,分别称量。将封好的安瓿置于金属容器内,再将金属容器放入恒温箱内,放置 14 d。取出冷至室温,将安瓿外面拭净分别称量,质量未发生变化的试样,于 24 h 内对规定项目进行试验。除有效成分质量分数允许降至贮前的 95%,其他项目结果仍符合本标准为合格。

4.10 产品的检验与验收

按 GB/T 1604 有关规定进行。极限数值的处理采用 GB/T 1250 修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 三氯杀螨醇乳油的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 和 GB 4838 中的有关规定,并应有农药生产批准证书号、农药登记证号、标准号及商标。

5.2 三氯杀螨醇乳油应用聚酯瓶包装,每瓶净容量为 100 mL,外用钙塑箱作外包装。

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 3796 中的有关规定。

5.4 包装件应存放在通风、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:三氯杀螨醇乳油是一种低毒杀螨剂,使用本品应带防护手套,穿干净的防护服,施药后应立即用肥皂和水洗净,误入眼睛要用水洗净。无特殊解毒剂,如经口摄入要催吐。不要与碱性农药混配,以免分解降效。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,三氯杀螨醇乳油的质量保证期,从生产日期算起为二年。