

## 胺菊酯原药

## 1 主题内容与适用范围

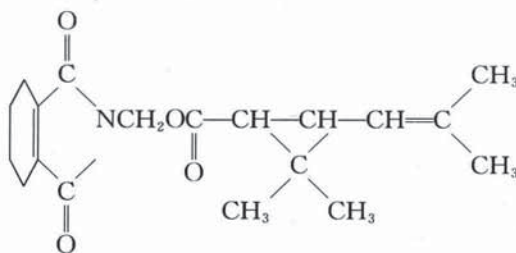
本标准规定了胺菊酯原药的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。

本标准适用于由胺醇和菊酰氯、氯甲基亚胺和菊酸钠合成工艺生产的胺菊酯。

有效成分:胺菊酯

化学名称:3,4,5,6-四氢酞酰亚胺基甲基(IRS)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯。

结构式:



分子式:  $C_{19}H_{25}NO_4$

相对分子质量: 331.41(1989年国际相对原子质量)

## 2 引用标准

GB 190 危险货物包装标志

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB 3796 农药包装通则

## 3 技术要求

## 3.1 胺菊酯原药应符合下列指标要求

项 目	指 标		
	优 等 品	一 等 品	合 格 品
外 观	白色至浅黄棕色粉状固体	黄棕色粉状或膏状固体	黄棕色膏状物
胺菊酯含量, %	≥ 92.0	86.0	80.0
酸度(以 $H_2SO_4$ 计), %	≤ 0.2	0.2	0.3
顺反异构体比例(A 顺/A 反)	≤ 20/80	30/70	40/60

中华人民共和国化学工业部 1993-07-05 批准

1994-01-01 实施

## 4 试验方法

除另有说明,本试验所使用的试剂均为分析纯试剂,水符合 GB 6682 中的三级水规格。

## 4.1 胺菊酯含量的测定

## 4.1.1 气相色谱法(仲裁法)

## 4.1.1.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以磷酸三苯酯作内标物,使用 5% QF-1/chromosorb W AW DMCS 为填充物的色谱柱和氢火焰离子化检测器,对胺菊酯进行气相色谱分离和测定。

## 4.1.1.2 试剂和溶液

丙酮:(GB 686);

胺菊酯标样,已知含量;

内标物:磷酸三苯酯,(不应含有干扰分析的杂质);

固定液:QF-1;

载体:Chromosorb W AW DMCS 180-250 $\mu$ m;

内标溶液:称取磷酸三苯酯 1.0g,置于 100 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

## 4.1.1.3 仪器

气相色谱仪:具有火焰离子化检测器;

色谱柱:2 000 $\times$ 3mm(id)玻璃柱或不锈钢柱,内装 5%QF-1/Chromosorb W AW DMCS 180~250 $\mu$ m 填充物;

微量进样器:1 $\mu$ L。

## 4.1.1.4 操作步骤

## 4.1.1.4.1 色谱柱的制备

a. 固定液的涂渍:准确称取 0.3g QF-1,溶于 25mL 丙酮中,然后加入 6g 载体轻轻摇动,使载体完全浸没于丙酮溶液中,待溶剂挥发近干后,放入 100 $^{\circ}$ C 烘箱中,干燥 1h。

b. 色谱柱的填充:将洗净干燥的色谱柱入口端接一玻璃漏斗,出口端包以纱布后,通过橡皮管与真空泵相连接。开启真空泵,从漏斗端徐徐加入制备好的填充物,不断轻轻振动色谱柱,待填充物紧密均匀地填满后,取下色谱柱,在柱出、入口端分别塞一小团玻璃棉。

c. 色谱柱的老化:将色谱柱的入口端与气相色谱的汽化室连接,出口端暂不接检测器,以约 20mL/min 的流速通氮气,于 240 $^{\circ}$ C 柱温下,保持 24h。降温后,将柱出口端与检测器相连。

## 4.1.1.4.2 气相色谱操作条件

温度:柱室 205 $^{\circ}$ C;

汽化室 250 $^{\circ}$ C;

检测室 250 $^{\circ}$ C。

气体流速:载气(H<sub>2</sub>) 50mL;

空气 500mL。

稀释气(N<sub>2</sub>):若有的仪器出现胺菊酯响应值特别低时,可在氢气管路中通入 20~30mL/min 的氮气。

进样量:0.4 $\mu$ L;

保留时间:磷酸三苯酯 约 7min;

顺式胺菊酯 约 10min;

反式胺菊酯 约 11min;

以上气-液色谱条件,系典型操作参数。分析者可根据仪器特点,对上述参数作适当调整,以获最佳效果。

## 4.1.1.4.3 标样溶液的制备

称取含胺菊酯 0.15g(精确至 0.000 1g)的标样,置于 10mL 清洁、干燥的具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10mL 内标溶液,摇匀。

## 4.1.1.4.4 试样溶液的制备

称取含胺菊酯 0.15g(精确至 0.000 1g)的试样,置于 10mL 清洁、干燥的具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10mL 内标溶液,摇匀。

## 4.1.1.4.5 测定

在上述气相色谱条件下,待仪器稳定后,注入数针标样溶液,直至相邻两针的峰面积比基本稳定(变化不大于 1.2%)后,按下列顺序进样分析:

- a. 标样溶液
- b. 试样溶液
- c. 试样溶液
- d. 标样溶液。



图 1 胺菊酯原药气相色谱图

1—溶剂;2—内标物;3—顺式胺菊酯;4—反式胺菊酯

## 4.1.1.4.6 计算

胺菊酯的质量百分含量  $X_1$  按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 m_1 w}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： $r_1$ ——标样溶液中胺菊酯与内标物峰面积之比的平均值；

$r_2$ ——试样溶液中胺菊酯与内标物峰面积之比的平均值；

$m_1$ ——胺菊酯标样的称样量，g；

$m_2$ ——胺菊酯试样的称样量，g；

$w$ ——胺菊酯标样的质量百分含量，%。

#### 4.1.1.4.7 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于1.5%。

### 4.1.2 高效液相色谱法

#### 4.1.2.1 方法提要

试样用甲醇溶解，使用紫外检测器(220 nm)，以甲醇+水=75+25(V/V)作流动相，在 $C_8$ 或 $C_{18}$ 柱上，对胺菊酯进行高效液谱分离，用外标法定量。

#### 4.1.2.2 试剂和溶液

甲醇(GB 683)：使用前需过滤；

水：二次蒸馏水(新鲜)；

胺菊酯标样：已知含量。

#### 4.1.2.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器；

色谱柱：200×4.6mm(id)不锈钢柱，内装 $C_8, 5\mu\text{m}$ 或 $C_{18}, 5\mu\text{m}$ 填充物。

#### 4.1.2.4 色谱条件

流动相：甲醇+水=75+25(V/V)；

检测器波长：220nm；

流速：1 $\mu\text{L}/\text{min}$ ；

保留时间：

顺式胺菊酯 11min；

反式胺菊酯 13min。

以上液相色谱条件，系典型操作参数。分析者可根据仪器情况，对上述参数作适当调整，以获最佳效果。

#### 4.1.2.5 操作步骤

##### 4.1.2.5.1 标样溶液和试样溶液的制备

称取含胺菊酯0.1g(精确至0.0001g)的标样或试样至于100 mL容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。

##### 4.1.2.5.2 测定

在4.1.2.4条的色谱条件下，待仪器稳定后，注入数针标样溶液，直至相邻两针的胺菊酯的响应值基本稳定后，按下列顺序进行分析：

- a. 标样溶液；
- b. 试样溶液；
- c. 试样溶液；
- d. 标样溶液。



图 2 胺菊酯原药液相色谱图

1—顺式胺菊酯；2—反式胺菊酯

## 4.1.2.5.3 计算

由 a、d 两针标样溶液和 b、c 两针试样溶液所得的胺菊酯的色谱峰面积平均值，按式(2)计算出胺菊酯的质量百分含量  $X_1$ ：

$$X_1 = \frac{m_1 A_2 w}{m_2 A_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $m_1$ 、 $m_2$ ——分别为标样和试样的质量，g；

$A_1$ 、 $A_2$ ——分别为两针标样溶液和试样溶液中胺菊酯峰面积的平均值；

$w$ ——胺菊酯标样的质量百分含量，%。

## 4.1.2.6 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于 1.5%；

## 4.2 酸度的测定

## 4.2.1 试剂和溶液

丙酮(GB 686)；

氢氧化钠(GB 629)标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.01\text{mol/L}$ ；

溴甲酚绿-甲基红指示液：将溴甲酚绿乙醇溶液(1 g/L)与甲基红乙醇溶液(2 g/L)，按 3+1 体积比混匀。

## 4.2.2 操作步骤

称取 1g 试样,精确至 0.000 1g,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 40mL 丙酮,使样品溶解后,加入 10mL 水,3 滴混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至绿色为终点,同时作空白测定。

#### 4.2.3 计算

胺菊酯原药酸度质量百分数  $X_2$  按式(3)计算

$$X_2 = \frac{c(V_1 - V_0)0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V_1$ ——滴定试样消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

$V_0$ ——滴定空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

$m$ ——试样的质量, g;

0.049——与 1.00mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [ $c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}$ ] 相当的以克表示的硫酸质量。

### 5 检验规则

5.1 胺菊酯原药应由生产厂质量监督检验部门进行检验,生产厂应保证所有出厂的胺菊酯原药,都符合本标准要求。每批胺菊酯出厂时,都应附有一定格式的质量证明书。

5.2 用户有权按照标准的各项规定,核验所收到的胺菊酯原药质量,是否符合本标准要求。

5.3 取样方法:检验试样应在每批总包装的 10% 中抽取,小批量不得少于 3 个包装件。膏状固体取样时应事先将包装置于 70℃ 左右的水浴中熔化,混合均匀。

5.4 将抽取的样品混合均匀,取其中的 200g 分装于两个清洁、干燥具磨口塞的玻璃瓶中,瓶上贴标签,注明生产厂名称、产品名称、批号、取样日期。一瓶供检验用,一瓶由质量监督检验部门保存,以备仲裁之用。

5.5 检验结果,若有的指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装容器中取样检验,重新检验的结果,即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批胺菊酯原药不能验收。

5.6 当供需双方对产品质量发生争议时,可由双方协商解决,或选定仲裁机构按本标准规定的方法,进行仲裁检验。

### 6 标志、包装、运输和储存

6.1 胺菊酯原药的标志和包装应符合 GB 3796 中的有关规定,并注明产品商标。

6.2 胺菊酯原药用聚乙烯塑料大口瓶包装。外包装为钙塑箱,每箱净重不超过 10kg。

6.3 包装瓶上要有牢固的标志,内容包括:生产厂名称、产品名称、商标、批号、生产日期、净重、本标准编号、农药登记号和符合 GB 190 规定的“有毒品”标志。每箱产品应附有符合本标准要求的质量证书。

6.4 贮运时,必须严防雨淋、日晒、保持通风良好,不得与食物、种子和饲料混放,避免与皮肤接触,防止由口鼻吸入。

6.5 本产品的保证期从生产之日起为两年。

#### 附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部科技司提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院技术归口。

本标准由化工部沈阳化工研究院负责起草,扬州农药厂、上海农药厂参加起草。

本标准主要起草人梁琴英、邢君、贾丽君、吴延凤、樊文忠、范园园、姚文英、张荣甫、张耀。