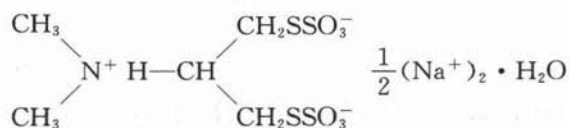


杀虫单原药

本品有效成分杀虫单的其他名称、结构式和物化参数如下：

化学名称：一水合二甲基-氢代-2-(1,3-二磺酸单钠硫代丙基)铵

结构式：



实验式： $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_7\text{S}_4\text{Na}$

相对分子质量：351.42(按1991年国际相对原子质量)；

生物性质：杀虫性能；

熔点：142.5℃(分解)；

溶解度(g/L, 20℃)：水 500, 甲醇 20, 丙酮 2.5×10^{-4} ；

稳定性：在50℃以下密闭贮存稳定。

1 范围

本标准规定了杀虫单原药的要求、试验方法,以及标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于由杀虫单及其生产中产生的杂质组成的杀虫单原药。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—88 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 1250—89 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1601—1993 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—88 商品农药采样方法

GB 3796—83 农药包装通则

GB/T 6682—92 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

GB 6853—86 pH 基准试剂 磷酸二氢钾

GB/T 9008—88 液相色谱法术语

3 要求

3.1 外观：白色至微黄色粉状固体,无可见外来杂质。

3.2 杀虫单原药应符合表1要求。

表 1 杀虫单原药控制项目指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
杀虫单含量, %	≥ 98.0	95.0	90.0
氯化钠含量, %	≤ 1.0	3.0	5.0
硫代硫酸钠含量, %	≤ 0.5	1.0	1.5
加热减量, %	≤ 0.3	1.0	2.0
pH 值范围	4.0~5.5		

4 试验方法

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

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中原药采样方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件;最终抽样量应不少于 250 g。

4.2 鉴别试验

HPLC(高效液相色谱法)——本鉴别试验可与杀虫单含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液主峰的保留时间与标样溶液杀虫单色谱峰的保留时间,其相对变化应在 1.5% 以内。

TLC(薄层色谱)——试样溶液经展开得到的主斑点与同时展开的标样溶液的斑点,其 R_f 值应一致。展开条件为:流动相,甲醇+乙酸乙酯=6+4(V/V);固定相,硅胶 G 或硅胶 GF₂₅₄。

IR(红外光谱法)——试样与标样在 4 000~400 cm^{-1} 范围内的红外光谱图,应没有明显差异。

4.3 杀虫单含量的测定

4.3.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用水溶解,以 0.035 mol/L 磷酸二氢钾水溶液为流动相,在以 C_{18} 为填料的液相色谱柱上进行反相高效液谱分离,有效成分用外标法峰面积定量。

4.3.1.2 试剂和溶液

水:新蒸二次蒸馏水;

磷酸二氢钾:符合 GB 6853;

流动相:称取 4.8 g 磷酸二氢钾,溶于 1 000 mL 二次蒸馏水中,经 G5 玻璃砂芯漏斗过滤,并经超声波浴槽脱气 20 min,密封保存;

杀虫单标样:已知含量,≥99.0% (m/m)。

4.3.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器和定量进样阀;

色谱数据处理机;

色谱柱:4.6 mm(id)×250 mm 不锈钢柱,内装 Spherisorb C_{18} , 10 μm 填充物;

过滤器:滤膜孔径约 0.5 μm ;

微量进样器:50 μL 。

4.3.1.4 液相色谱操作条件

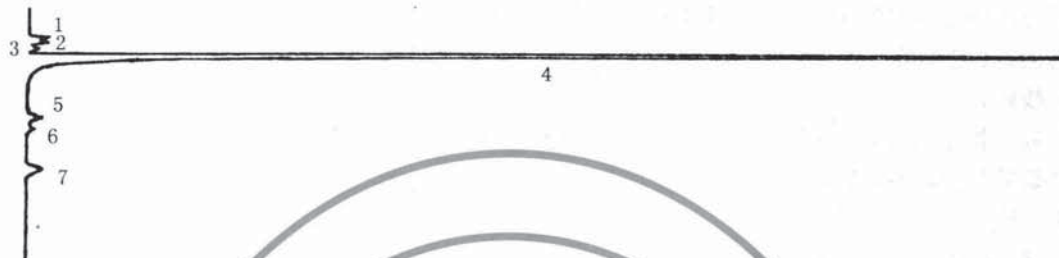
柱温:室温(温差变化应不大于 2℃);

流动相流量:1.0 mL/min;

检测波长:242 nm;

进样体积:20 μL ;

保留时间:硫代硫酸钠约 2.0 min,杀虫单异构体约 2.3 min,杀虫单约 3.3 min(见图 1)。



1—硫代硫酸钠;2—杀虫单异构体;3、5、6、7—未知杂质;4—杀虫单

图 1 杀虫单原药液相色谱图

上述液相色谱操作条件,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。

4.3.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取杀虫单标样 0.09 g(精确至 0.000 2 g),于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并定容,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含杀虫单 0.09 g 的试样(精确至 0.000 2 g),于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并定容,摇匀。再用 0.5 μm 孔径滤膜过滤。

c) 测定

在上述操作条件下¹⁾,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针的峰面积变化小于 1.0%后,按“标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液”顺序进样分析。

4.3.1.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中杀虫单的峰面积分别进行平均。

杀虫单的质量百分含量 X_{1-1} 按式(1)计算:

$$X_{1-1} = \frac{A_1 \cdot m_2 \cdot P}{A_2 \cdot m_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中: A_1 ——试样溶液中杀虫单峰面积的平均值;

A_2 ——标样溶液中杀虫单峰面积的平均值;

m_1 ——试样的质量, g;

m_2 ——杀虫单标样的质量, g;

P ——标样中杀虫单的质量百分含量。

4.3.1.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.3.2 非水滴定法

4.3.2.1 方法提要

用石油醚萃取除去试样中原有的沙蚕毒、游离胺氯化物等杂质,在盐酸介质中加热水解,杀虫单有效成分生成二氢沙蚕毒,加碱中和至碱性,二氢沙蚕毒被氧化成沙蚕毒,用四氯化碳、石油醚混合溶剂萃取。在非水介质中,沙蚕毒能与盐酸定量反应生成沙蚕毒盐酸盐,根据盐酸标准溶液的用量计算杀虫单

1) 磷酸二氢钾缓冲溶液与有机溶剂(如甲醇)混合后易析出磷酸盐,从而堵塞液路系统。因此在使用该流动相前,应将液谱仪液路系统完全过渡至水相;在试验结束后,应将液路系统中的流动相用二次蒸馏水彻底冲净,再过渡至有机相。

有效成分含量。

4.3.2.2 试剂和溶液

氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=2\text{ mol/L}$ ；

氢氧化钠：饱和溶液；

亚硫酸钠；

磷酸氢二钠溶液： $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})=0.3\text{ mol/L}$ ；

无水碳酸钠：基准试剂；

四氯化碳；

石油醚(沸程 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 或 $60\sim 90^\circ\text{C}$)；

萃取溶剂：四氯化碳+石油醚=3+2(V/V)混合溶剂；

异丙醇；

乙二醇；

异丙醇、乙二醇混合溶剂：异丙醇+乙二醇=2+1(V/V)；

冰乙酸；

酚酞溶液：2 g/L；

百里香酚蓝溶液：2 g/L；

混合指示液：3份 2 g/L 酚酞溶液与 1份 2 g/L 百里香酚蓝溶液混合；

盐酸。

4.3.2.3 仪器

酸式微量滴定管：10 mL, A 级；

容量瓶：50 mL；

移液管：2 mL。

4.3.2.4 非水盐酸标准滴定溶液的配制和标定

配制

量取 9.0 mL 浓盐酸，注入 1 000 mL 异丙醇、乙二醇混合溶剂中，充分摇匀，放置 24 h。

标定

称取 0.1 g(精确至 0.000 2 g)无水碳酸钠(经 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 烘干至恒量)置于 250 mL 三角瓶中，加入 4~5 mL 冰乙酸，在电炉上缓慢加热溶解并蒸发至干，加 35 mL 异丙醇、乙二醇混合溶剂溶解残渣，加 50 mL 四氯化碳、石油醚混合溶剂和 2 g/L 百里香酚蓝指示液 3 滴，用 0.1 mol/L 非水盐酸标准滴定溶液滴定至溶液呈红色。在相同条件下做空白测定。

非水盐酸标准滴定溶液的浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(2)计算：

$$c = \frac{m}{(V_1 - V_0) \times 0.05299} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： m ——无水碳酸钠的质量，g；

V_1 ——消耗非水盐酸标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——空白测定消耗非水盐酸标准滴定溶液的体积，mL；

0.05299——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl})=1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的无水碳酸钠的质量。

4.3.2.5 测定步骤

称取 8.0 g 试样(精确至 0.000 1 g)，置于 50 mL 容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管准确吸取 2.00 mL 置于 50 mL 试管中，加 3 滴混合指示液，用 2 mol/L 氢氧化钠中和至溶液呈紫色，加 5 mL 石油醚振荡萃取 5 min，静置分层后，用吸管尽量将有机相吸出(弃去)，接着按上述方法重复萃取一次，用移液管沿试管壁周围加 8 mL 浓盐酸。

将盛有试样的试管置于沸水浴中,加热 6 min,试液完全移入 125 mL 分液漏斗中,用约 30 mL 水分 4~5 次洗涤试管,洗涤液并入同一分液漏斗中;加 5 滴混合指示液,用饱和氢氧化钠溶液在摇动下逐滴缓缓加入中和至溶液呈黄色,再用 2 mol/L 氢氧化钠继续中和至溶液出现紫色(pH=9~9.5);加 0.3 mol/L 磷酸氢二钠溶液 10 mL,摇匀,加约 2 g 亚硫酸钠,振摇使之完全溶解,放置 2 min,加 15 mL 四氯化碳、石油醚混合溶剂萃取 6 min(每分钟摇 200 次),静置分层后,将萃取液移入 250 mL 三角瓶中,接着按上法重复萃取两次,萃取液并入同一三角瓶中,加 35 mL 异丙醇、乙二醇混合溶剂和 2 g/L 百里香酚蓝指示液 3 滴,用 0.1 mol/L 非水盐酸标准滴定溶液滴定至溶液呈红色。在相同条件下做空白测定。

杀虫单有效成分的质量百分含量 X_{1-2} 按式(3)计算:

$$X_{1-2} = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.3514}{m \times \frac{2}{50} \times [1 + 0.0009(t_1 - t_0)]} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——非水盐酸标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——消耗非水盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——空白测定消耗非水盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样质量, g;

t_0 ——标定标准溶液时的温度, °C;

t_1 ——滴定试样时的温度, °C;

0.3514——与 1.00 mL 非水盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的杀虫单的质量;

0.0009——异丙醇、乙二醇混合溶剂膨胀系数。

4.3.2.6 允许差

本方法平行测定结果之差,应不大于 0.8%。

4.4 氯化钠含量的测定

4.4.1 方法提要

试样用无离子水溶解后,用硝酸和过氧化氢将硫代硫酸根和杀虫单等干扰物质破坏后,以硫酸铁铵作指示剂,用银量法测定氯化钠含量。

4.4.2 试剂和溶液

苯甲醇;

硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 中 4.21 进行配制和标定;

硫氰酸钠标准滴定溶液: $c(\text{NaSCN})=0.1 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 中 4.20 进行配制和标定;

硝酸溶液: 1+1(V/V);

30%过氧化氢溶液;

硫酸铁铵饱和溶液(加几滴硫酸)。

4.4.3 测定步骤

称取试样 1.0 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 三角瓶中,加入 1+1 硝酸 40 mL,30%过氧化氢溶液 10 mL 和无离子水 80 mL,加热微沸 10 min,冷却至室温。用滴定管准确加入 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液 15 mL,摇匀。加入苯甲醇 5~8 mL,剧烈振摇 2 min,加 1 mL 硫酸铁铵指示剂,在摇动下用 0.1 mol/L 硫氰酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈浅棕红色,并保持 30 s 不变为终点。

4.4.4 计算

氯化钠的质量百分含量 X_2 按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 0.05845}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: c_1 ——硝酸银标准溶液的实际浓度, mol/L;

c_2 ——硫氰酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——加入硝酸银标准溶液的体积, mL;

V_2 ——消耗硫氰酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样质量, g;

0.058 45——与 1.00 mL 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯化钠的质量。

4.4.5 允许差

本方法平行测定结果之差, 应不大于 0.3%。

4.5 硫代硫酸钠含量的测定

4.5.1 试剂和溶剂

碘标准滴定溶液: $c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=0.1 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 中 4.9 进行配制和标定;

冰乙酸水溶液: 36%(V/V);

淀粉指示液: 5 g/L。

4.5.2 测定步骤

称取试样 8 g (精确至 0.000 2 g), 置于 250 mL 三角瓶中, 加入 100 mL 水和 36% 冰乙酸溶液 2 mL, 用 0.1 mol/L 碘标准滴定溶液滴定至近终点时, 加入 5 g/L 淀粉溶液 3 mL, 继续滴至溶液呈蓝色, 并保持 30 s 不变为终点。

4.5.3 计算

硫代硫酸钠的质量百分含量 X_3 按式(5)计算:

$$X_3 = \frac{c \cdot V \times 0.1583}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: c ——碘标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——消耗碘标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样质量, g;

0.158 3——与 1.00 mL 碘标准滴定溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{I}_2)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫代硫酸钠的质量。

4.5.4 允许差

本方法平行测定结果之差, 应不大于 0.2%。

4.6 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行测定。

4.7 加热减量的测定

4.7.1 仪器

恒温烘箱;

称量瓶: 内径 50 mm, 高 20 mm;

干燥器。

4.7.2 测定步骤

将称量瓶放入 $(70 \pm 1)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 1.0 h, 然后放入干燥器内冷却至室温称量(精确至 0.000 1 g)。重复上述步骤, 直至称量瓶恒重为止。在瓶内放置 10 g 试样, 铺平称量(精确至 0.000 1 g)。将称量瓶放回烘箱, 不加盖烘 2.0 h 后, 盖上盖, 取出并放入干燥器内冷却 0.5 h 称量(精确至 0.000 1 g)。

4.7.3 计算

加热减量的质量百分含量 X_4 按式(6)计算:

$$X_4 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中： m_1 ——试样和称量瓶烘干前的质量，g；

m_2 ——试样和称量瓶烘干后的质量，g；

m_3 ——称量瓶烘干恒重后的质量，g。

4.7.4 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于 0.2%。

4.8 检验与验收

产品的检验与验收应符合 GB/T 1604 的有关规定，极限数值的处理采用 GB/T 1250 中修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 杀虫单原药的标志、标签、包装，应符合 GB 3796，并应有生产许可证号和商标。

5.2 杀虫单原药的小包装用镀铝塑料袋或复合铝膜袋等，每袋净重不超过 200 g。外包装用纸箱或钙塑箱，每箱净重不超过 20 kg。

5.3 杀虫单原药大包装用耐腐蚀、坚固、密封的容器，不得用铁桶、纸桶直接包装。每个包装单位净重不得超过 100 kg。

5.4 根据用户要求或订货协议，可以采用其他形式的包装，但要符合 GB 3796 的有关规定。

5.5 杀虫单原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.6 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。

5.7 安全：在使用说明书或包装容器上，除要有相应的“中等毒”标志外，还应有以下说明：杀虫单是一种沙蚕毒类杀虫剂。吞噬和吸入均有毒，它可以通过皮肤渗入。使用本品应带防护手套、防毒面具，穿干净的防护服。施药后，应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒，应请医生，阿托品是特效解毒药；必要时做人工呼吸。

5.8 保证期：在规定的贮存条件下，杀虫单原药的保证期，从生产日期算起，至少为两年。在保证期内，年分解率不大于 1.5%。