

中华人民共和国国家标准

GB 13650—92

杀螟硫磷乳油

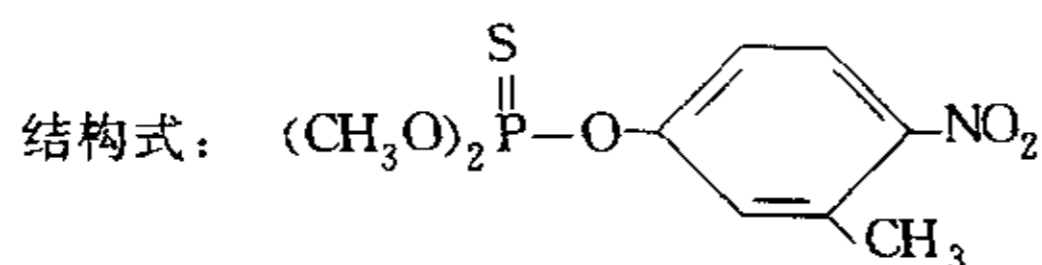
Fenitrothion emulsifiable concentrate

1 主题内容和适用范围

本标准规定了杀螟硫磷乳油的技术条件、检验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。本标准适用于由杀螟硫磷原药作为有效成分,与适宜的乳化剂和溶剂配制成的杀螟硫磷乳油。

有效成分:杀螟硫磷

化学名称:O,O-二甲基-O-(4-硝基-3-甲苯基)硫代磷酸酯。



分子式: $C_9H_{12}O_5NPS$

相对分子质量: 277.24(1987年国际相对原子质量)

2 引用标准

- GB 1600 农药水分测定方法
- GB 1603 农药乳液稳定性测定方法
- GB 1604 农药验收规则
- GB 1605 商品农药采样方法
- GB 4838 乳油农药包装

3 技术要求

3.1 外观:淡黄色至深棕色液体,无可见的悬浮物和沉淀物。

3.2 杀螟硫磷乳油还应符合下列指标要求:

项 目	指 标
杀螟硫磷含量,%(m/m)	≥ 45.0
酸度(以 H_2SO_4 计),%(m/m)	≤ 0.3
水分,%(m/m)	≤ 0.3
乳液稳定性(稀释 500 倍)	合格
低温稳定性 ¹⁾	合格
热贮稳定性 ²⁾	合格

注:1)、2)至少半年检验一次。

国家技术监督局 1992-09-01 批准

1993-07-01 实施

4 试验方法

4.1 杀螟硫磷含量的测定

4.1.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以林丹为内标物,在5%OV 101柱上,用氢火焰离子化检测器进行气相色谱测定。

4.1.2 试剂和溶液

4.1.2.1 三氯甲烷(GB 682);

4.1.2.2 林丹:内标物(无干扰该气相色谱分析的杂质);

4.1.2.3 杀螟硫磷标准样:已知含量大于等于98.0%(*m/m*);

4.1.2.4 色谱固定液:OV 101;

4.1.2.5 载体:Chromosorb W-HP(或具有相同性能的其他载体),粒径125~150 μm(100~120目);

4.1.2.6 内标溶液:准确称取约5.0 g林丹置于500 mL容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀;

4.1.2.7 标样溶液:准确称取杀螟硫磷标准样0.11 g,精确至0.000 1 g,置于20 mL具塞玻璃瓶中,用移液管加入10 mL内标溶液,摇匀。

4.1.3 仪器

4.1.3.1 气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

4.1.3.2 记录仪或电子数字积分仪;

4.1.3.3 色谱柱:500 mm×2.2 mm(内径)不锈钢柱,填充物为5%OV 101/Chromosorb W-HP,125~150 μm(100~120目);

4.1.3.4 微量进样器:10 μL。

4.1.4 操作步骤

4.1.4.1 色谱柱的制备

a. 固定液的涂渍:准确称取OV 101 0.50g,置于一个250 mL烧杯中,加入适量的三氯甲烷搅拌使其溶解,按固定液欲配制的比例,加入确定量的载体,使其正好被固定液溶液所浸没,用蒸汽浴或红外灯加热至溶剂挥发近干,于105℃烘箱中,干燥2 h。

b. 色谱柱的填充:将洗净烘干的色谱柱入口端接一个小漏斗,出口端塞适量的玻璃棉(经硅烷化处理)并裹以纱布,通过橡皮管与真空泵相连,开启真空泵,从漏斗处分次加入柱填充物,同时,不断轻敲管壁,使填充物均匀紧密地填满色谱柱,在入口端也塞一小团玻璃棉,并适当压紧,以保持填充物不被移动。

c. 色谱柱的老化:将色谱柱的入口端与气相色谱仪的汽化室相连,出口端暂不接检测器,以大约10 mL/min的载气流速,分阶段升温至230℃,并在此温度下至少老化24 h。降温后,将柱出口端与检测器相连。

4.1.4.2 气相色谱操作条件

温度:

柱室 155±5℃;

汽化室 220℃;

检测室 250℃。

气体流速:

载气(N₂) 约15 mL/min;

氢气 约30 mL/min;

空气 约300 mL/min。

进样体积:0.4~0.6 μL。

纸速:0.1 cm/min。

保留时间:

杀螟硫磷 约 11 min;

林丹 约 5 min;

4-硝基-3-甲酚 约 2 min;

S-甲基异构体 约 16 min。

上述操作条件,系 SP-3700 型气相色谱仪典型操作参数。可根据仪器特点,对操作参数做适当调整,以获最佳效果。



杀螟硫磷乳油气相色谱图

1—溶剂;2—4-硝基-3-甲酚;3—林丹;4—杂质;
5—杀螟硫磷;6—S-甲基异构体

4.1.4.3 试样溶液的配制

准确称取含杀螟硫磷 0.11g 的试样,精确至 0.0001g,置于 20 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

4.1.4.4 测定

待仪器稳定后,注入数针标样溶液,直至相邻两针杀螟硫磷与内标物的峰面积比变化不大于 1.5% 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。

用微量进样器每次注入 0.4~0.6 μL 试、标样溶液,两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液色谱图上,杀螟硫磷与内标物的峰面积比之差,除以其平均值,应不大于 1.5%,否则需重复进样。

4.1.4.5 计算

将求得的 a、d 和 b、c 的峰面积比分别进行平均。杀螟硫磷百分含量 w_1 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{r_2 m_1 w_0}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: r_1 —— 标样溶液中杀螟硫磷与内标物峰面积比的平均值;

r_2 —— 试样溶液中杀螟硫磷与内标物峰面积比的平均值;

- m_1 —— 杀螟硫磷标样的质量, g;
 m_2 —— 杀螟硫磷试样的质量, g;
 w_s —— 杀螟硫磷标准样品的百分含量, % (m/m)。

4.1.5 允许差

本方法两次平行测定结果之差应不大于 1.0%。

4.2 酸度的测定

4.2.1 试剂和溶液

4.2.1.1 95%乙醇(GB 679);

4.2.1.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$;

4.2.1.3 甲基红-溴甲酚绿混合指示液: 取 2 mL 甲基红乙醇溶液(1g/L)和 10 mL 溴甲酚绿乙醇溶液(1g/L)相混合, 摇匀。

4.2.2 操作步骤

称取约 4 g 试样, 精确至 0.01g, 放入 250 mL 三角瓶中, 加入 95%乙醇 40 mL, 充分摇动, 加入混合指示液 2 mL, 用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.1.2)滴定至试液由黄色变成暗绿色为终点。记下氢氧化钠溶液消耗的体积, 同时做空白测定。以质量百分含量表示的杀螟硫磷乳油的酸度 w_2 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

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_2 —— 滴定空白消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m —— 试样质量;

0.049 —— 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, 以克表示的硫酸的质量。

4.3 水分的测定

按 GB 1600 中的卡尔·费休法测定。

4.4 乳液稳定性试验

取 0.2 mL 试样, 按 GB 1603 测定。上无浮油, 下无沉淀(或沉油)为合格。

4.5 低温稳定性试验

量取约 80 mL 试样于 100 mL 烧杯中, 放入 $0 \pm 1^\circ\text{C}$ 的冰箱或冰-水浴中, 放置 1 h, 并不时加以搅拌, 观察杯内是否有固体或油状物析出。没有, 即为合格。

4.6 热贮稳定性试验

4.6.1 仪器

4.6.1.1 恒温箱或恒温水浴;

4.6.1.2 安瓿: 50 mL, 长颈;

4.6.1.3 注射器: 50 mL。

4.6.2 操作步骤

用注射器将约 20 mL 的试样, 注入干净的安瓿中(避免试样接触安瓿颈), 将安瓿于冰浴中冷却, 用煤气灯封口。将封好的安瓿放入金属容器内, 再将该容器放入 $54 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温箱中(或将安瓿放入恒温水浴中), 贮存 14 d。从恒温箱(或恒温水浴)取出安瓿后, 应在 24 h 内完成所有检验项目。热贮后, 允许杀螟硫磷含量降至贮前测得含量的 95%, 酸度升至小于等于 1.0%。

5 检验规则

5.1 杀螟硫磷乳油验收规则执行 GB 1604 标准。

5.2 取样方法:按 GB 1605 商品农药采样方法进行。

5.3 低温稳定性和热贮稳定性至少半年检验一次,其他项目均作为出厂检验。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 杀螟硫磷乳油的标志和包装应符合 GB 4838 中的有关规定。

6.2 贮运时,防止潮湿、日晒,保持通风良好;不得与食物、种子、饲料混放;避免与皮肤接触,防止由口鼻吸入。

6.3 本产品正常贮运条件下,保证期为 2 年,2 年内允许相对分解率小于等于 5%,酸度小于等于 1.5%。

附录 A
杀螟硫磷含量国际标准测定方法
(补充件)

A1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以癸二酸二丁酯为内标物,在 7.5% OV 210 柱上,对试样中的杀螟硫磷进行分离和定量。

A2 试剂和溶液

- A2.1 癸二酸二丁酯:内标物(无干扰该气相色谱分析的杂质);
A2.2 杀螟硫磷标准样:已知含量大于等于 98.0%(m/m);
A2.3 色谱固定液:OV 210;
A2.4 载体:Chromosorb W-HP;粒径 150~180 μm (80~100 目);
A2.5 内标溶液:准确称取 2.0 g 癸二酸二丁酯,置于 500 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀;
A2.6 标准溶液:准确称取杀螟硫磷标准样 0.11g,精确至 0.0001g,置于 20 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

A3 仪器

- A3.1 气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;
A3.2 记录仪或电子数字积分仪;
A3.3 色谱柱:2000 mm \times 2.2 mm(内径)玻璃柱,填充物为 7.5% OV 210/Chromosorb W-HP,粒径 150~180 μm (80~100 目);
A3.4 微量进样器:10 μL 。

A4 操作步骤

A4.1 气相色谱操作条件

温度:

柱室 170 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$;

汽化室 220 $^{\circ}\text{C}$;

检测器 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

气体流速:

载气(N_2) 30 mL/min;

氢气 30 mL/min;

空气 300 mL/min。

进样体积:1~2 μL 。

纸速:0.1 cm/min。

保留时间:

杀螟硫磷 约 28 min;

癸二酸二丁酯 约 31 min;

4-硝基-3-甲酚 约 5 min。

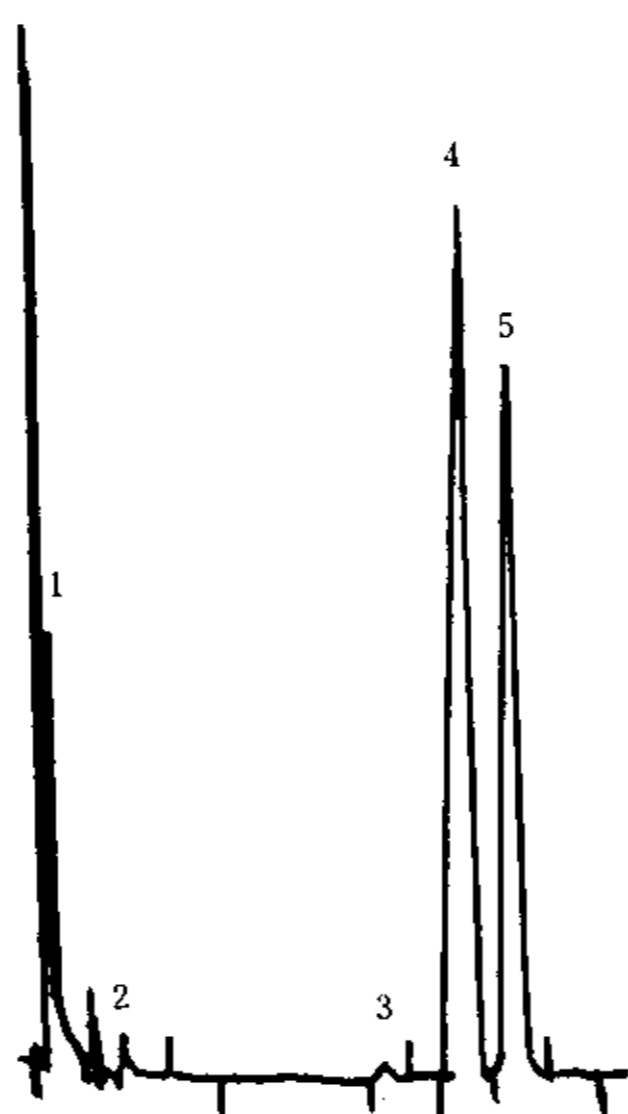


图 A1 杀螟硫磷乳油气相色谱图

1—溶剂；2—4-硝基-3-甲酚；3—杂质；
4—杀螟硫磷；5—癸二酸二丁酯

A4.2 试样溶液的配制

准确称取含杀螟硫磷 0.11g 试样，精确至 0.000 1g，置于 20 mL 具塞玻璃瓶中，用移液管准确加入 10 mL 内标溶液，摇匀。

A4.3 测定

待仪器稳定后，注入数针标样溶液，直至相邻两针杀螟硫磷与内标物峰面积比变化不大于 1.5% 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。

用微量进样器每次注入 1~2 μL 试样，两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液色谱图上，杀螟硫磷与内标物的峰面积比之差，除以其平均值，不得大于 1.5%，否则需重复进样。

A4.4 计算

同 4.1.4.5 条。当用 4.1 条规定的方法做仲裁分析发生争议时，以上述国际标准方法为准。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由沈阳化工研究院技术归口。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院负责起草。

本标准主要起草人刘国秀、张云真、侯宇凯、谢冉祥、许来威、赵莉、罗天祯。