

备案号:7490—2000

HG 3307—2000

前 言

本标准是在化工行业标准 HG 3307—1990《40%氧乐果乳油》的基础上,结合国内生产实际修订而成的。

本标准与 HG 3307—1990 的主要差异:

- 增加了“前言”;
- 对乳液稳定性的稀释倍数,从 500 倍调整为 200 倍;
- 氧乐果含量的测定保留了薄层-溴化法作为仲裁法,增加了高效液相色谱法,该法等效采用国际农药分析合作理事会(CIPAC)202/TC/M/-方法;
- 增加了鉴别试验;
- 明确了极限数值的处理采用修约值比较法;
- 取消“检验规则”一章,将其主要内容“抽样”和“检验规则”分别放入“试验方法”一章的开头和结尾。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 3307—1990。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由沈阳化工研究院归口。

本标准负责起草单位:上海市农药研究所。

本标准参加起草单位:山东农药工业股份有限公司、重庆农药化工(集团)有限公司、河北新兴化工有限责任公司。

本标准主要起草人:陈忠敏、张丕龙、滕军、段儒华、周文君、王永兰、龚洪岗、叶文炳。

本标准于 1990 年 4 月首次发布。

本标准由全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

40% 氧乐果乳油

代替 HG 3307—1990

40% Omethoate Emulsifiable Concentrates

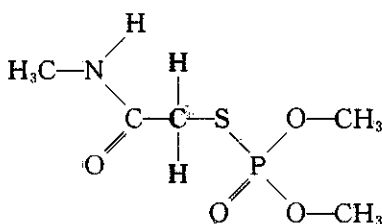
氧乐果的其他名称、结构式和基本物化参数如下。

ISO 通用名称: Omethoate

CIPAC 数字代号: 202

化学名称: *O,O*-二甲基-*S*-(*N*-甲基氨基甲酰甲基)硫代磷酸酯

结构式:



实验式: $C_5H_{12}NO_4PS$

相对分子质量: 213.2 (按 1995 年国际相对原子质量)

生物活性: 杀虫

沸点: 135℃ (分解); 100~110℃/0.1333Pa

蒸气压(20℃): 3.3×10^{-3} Pa

溶解度: 易溶于水、丙酮、氯仿、甲醇、乙醇、正丁醇和烃类, 微溶于乙醚, 几乎不溶于石油醚

稳定性: 在中性、偏酸性介质中较稳定, 在高温或碱性中能较快水解; 在 22℃ 时半衰期: pH 4 时 120 d; pH 7 时 17 d; pH 9 时 28 h

1 范围

本标准规定了 40% 氧乐果乳油的要求、试验方法及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由符合标准的氧乐果原药与适当的乳化剂、溶剂配制而成的 40% 氧乐果乳油。

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—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1600—1979(1989) 农药水分测定方法

GB/T 1603—1979(1989) 农药乳剂稳定性测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 4838—1984 乳油农药包装

3 要求

- 3.1 外观:稳定的均相液体,无明显的悬浮物及沉淀物。
3.2 40%氧乐果乳油控制项目指标应符合表1要求。

表1 40%氧乐果乳油控制项目指标

项 目	指 标
氧乐果含量,%	\geq 40.0
水分,%	\leq 0.4
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计),%	\leq 0.5
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格
低温稳定性	合格
热贮稳定性	合格
注:低温稳定性、热贮稳定性试验,正常生产时,每六个月至少进行一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—1979(1989)中的“乳剂和液体状态的采样”方式进行。用随机数表法确定抽样包装件,最终抽样量应不少于 250 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法:本鉴别试验可与氧乐果含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样的某一色谱峰的保留时间与标样溶液的氧乐果的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

薄层层析法:试样溶液经展开得到的主斑点与对照的标样溶液的氧乐果斑点,其 R_f 值应一致。

4.3 氧乐果含量的测定

4.3.1 薄层-溴化法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

采用硅胶-G 薄层板,以氯仿、正己烷和冰乙酸混合溶液为展开溶液,将氧乐果从试样中分离出来,以氯化钡为显色剂,用溴化法测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

硅胶-G。

无水乙醇。

硫酸溶液: ρ (硫酸:水)=1:4。

盐酸溶液: ρ (盐酸:水)=1:1。

碘化钾溶液:150 g/L。

展开溶液: ρ (氯仿:正己烷:冰乙酸)=5:3:2。

溴酸钾-溴化钾溶液: $c(\text{KBrO}_3)=0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取溴酸钾 1.5 g 和溴化钾 13 g,溶于少量水中,并稀释到 1 000 mL,摇匀。

氯化钡显色液:1 g/L。

称取氯化钡 0.1 g,用 0.1 mol/L 盐酸 1 mL 溶解,用水稀释至 100 mL。

硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.02 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601 中的 4.6 配制和标定。

淀粉指示液:5 g/L。

称取可溶性淀粉 1 g,加水 10 mL 调匀,搅拌下将其慢慢倒入 190 mL 沸水中,微沸 2 min,冷却,取上层清液备用。使用期为两周。

4.3.1.3 仪器、设备

层析缸。

玻璃板:10 cm×20 cm。

玻璃喷雾器。

碘量瓶:500 mL。

微量注射器:100 μL(经重新校正过)。

容量瓶:10 mL。

移液管:10 mL。

恒温水浴。

4.3.1.4 测定步骤

a) 硅胶板的制备

采用平铺法涂制(每块板约用 4~5 g 硅胶),放置水平处风干后,在 105~110℃ 烘箱中烘 2 h 左右,取出,放入干燥器中备用。

b) 测定步骤

称取含氧乐果约 0.5 g(精确至 0.000 2 g)的试样于 10 mL 容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,摇匀。

准确吸取试样溶液 100 μL,在一块已活化好的硅胶板上距底边 3 cm、两侧各 1.5 cm 处,将试样溶液点成细直线,把薄层板的两边各刮去 5 mm 宽的硅胶,以防止展开溶液沿边缘扩散。在距薄层板的顶边 3 cm 处,平行于顶边刮去 1 mm 宽的硅胶,此带作为展开溶液的上限。将点样的薄层板直立于充满展开溶液的饱和蒸汽的层析缸中,板浸入展开溶液的深度为 7~10 mm。当展开溶液上升到预先划好的上限,将板从层析缸中取出,放入通风柜中,在红外灯下干燥,使溶剂挥发至干,用氯化钡喷雾显色,将 R_f 值为 0.35 左右的氧乐果黄色谱带,全部移入 500 mL 碘量瓶中,用 50 mL 水冲洗瓶壁。

准确加入溴酸钾-溴化钾溶液 10 mL 及 1+1 盐酸(或 1+4 硫酸¹⁾)10 mL,塞紧瓶塞,摇匀,用少量水液封瓶口,于(30±1)℃ 的恒温水浴中放置 10 min。取出碘量瓶,加入 150 g/L 碘化钾溶液 5 mL,放置 2~3 min,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色,加入 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴定至溶液中的蓝色消失即为终点。

同时做空白试验。

4.3.1.5 计算

以质量分数表示的试样中氧乐果的含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.03553}{\frac{m}{10} \times 0.1} \times 100 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 3.553}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

0.035 53——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氧乐果的质量。

注

1) 用硫酸酸化时必须预温至 30℃。

4.3.1.6 允许差

两次平行测定结果之差应不大于1.0%。取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 高效液相色谱法

4.3.2.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以水+甲醇为流动相,用以键合C₁₈为填料的高效液相色谱柱和紫外检测器,对试样中氧乐果进行反相高效液相色谱分离。外标法定量。

4.3.2.2 试剂和溶液

甲醇:色谱纯。

水:新蒸二次蒸馏水。

流动相: ϕ (水:甲醇)=90:10。流动相经0.45 μm 孔径的滤膜过滤,并在超声波浴槽中脱气10 min。

氧乐果标样:已知含量,大于等于95.0%。

4.3.2.3 仪器、设备

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:150 mm \times 3.9 mm(id)不锈钢柱,内装键合C₁₈填充物,粒径5 μm 。

进样器:50 μL 。

超声波清洗器。

过滤器:滤膜孔径约为0.45 μm 。

4.3.2.4 高效液相色谱操作条件

流量:1.0 mL/min。

柱温:室温(温差变化应不大于2℃)。

检测波长:220 nm。

进样体积:10 μL 。

保留时间:氧乐果10 min。

上述操作条件,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。典型的40%氧乐果乳油高效液相色谱图见图1。

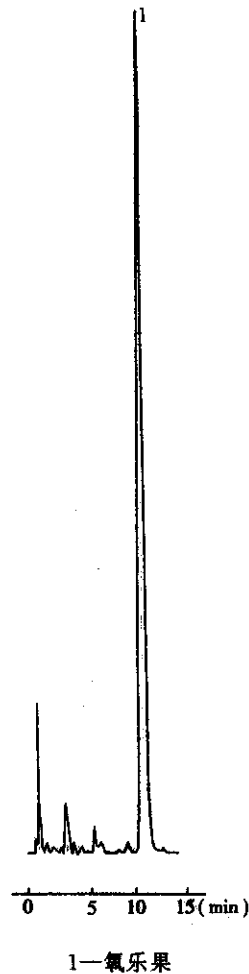


图1 氧乐果乳油高效液相色谱图

4.3.2.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取氧乐果标样 0.06 g (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀。置此容量瓶于超声波浴槽中脱气 10 min, 冷却至室温, 再用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

b) 试样溶液的配制

称取含氧乐果 0.06 g 的试样 (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀。置此容量瓶于超声波浴槽中脱气 10 min, 冷却至室温, 再用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。

c) 测定

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针响应值的重复性, 待相邻两针的响应值变化小于 1.5%, 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

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中氧乐果的峰面积, 分别进行平均。

以质量分数表示的试样中氧乐果的含量 X_2 (%) 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: A_1 —— 标样溶液中氧乐果峰面积的平均值;

A_2 —— 试样溶液中氧乐果峰面积的平均值;

m_1 —— 氧乐果标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中氧乐果的质量分数, %。

4.3.2.7 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 1.0%。取其算术平均值作为测定结果。

4.4 水分的测定

按 GB/T 1600—1979(1989)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。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

乙醇溶液: ψ (乙醇: 水) = 50: 50。

甲基红指示液: 2 g/L 乙醇溶液。

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 中的 4.1 配制。

4.5.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.000 2 g), 置于预先盛有 50 mL 乙醇溶液的 250 mL 锥形瓶中, 加甲基红指示液三滴, 用 0.05 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至黄色为终点。

同时做空白测定。

4.5.3 计算

以质量分数表示的试样的酸度 X_3 (%) 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: c ——氢氧化钠标准滴定溶液实际浓度, 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 1.00 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质量。

4.6 乳液稳定性试验

按 GB/T 1603 进行, 稀释 200 倍。上无浮油, 下无沉油和沉淀为合格。

4.7 低温稳定性试验

量取试样 50 mL 于 100 mL 烧杯中, 放入冰箱内或冰水浴内, 冷至 $(0 \pm 2)^\circ\text{C}$, 并在此温度下放置 1 h, 放置期间, 约 15 min 搅拌一次, 每次搅拌 30 s, 无固体物或油状物析出为合格。

4.8 热贮稳定性

4.8.1 仪器、设备

烘箱: 温度控制精度为 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

安瓿: 容量约为 50 mL, 长颈。

4.8.2 测定

用医用注射器吸取约 30 mL 试样注入干净的安瓿中(注意: 不要使样品接触安瓿颈), 置此安瓿于冰盐浴中, 用煤气灯(或酒精喷灯)封口(注意: 在封口时要避免溶剂蒸发), 至少封两瓶并称量, 将封好的安瓿先放入一个金属容器内, 再置于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中, 贮存 14 d, 从烘箱中取出安瓿后, 冷却称量, 质量未发生变化的, 在 24 h 内完成所有检验项目。热贮后, 氧乐果含量允许降至贮前测得平均含量的 90%, 酸度允许升高至 1.5%。

4.9 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 中的规定。极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 氧乐果乳油的标志、标签和包装,应符合 GB 4838 的规定。

5.2 氧乐果乳油的包装,可采用 100 mL、250 mL、500 mL 的玻璃瓶包装,外用防震网套、泡沫塑料、草套或瓦楞纸作衬垫,紧密排列于钙塑箱中,每箱不大于 10 kg,或由供需双方协商采用其他形式的包装,但容器必须保持清洁、干燥,能防止潮气渗透到瓶内,避免产品的加速分解。

5.3 氧乐果乳油包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.4 贮存时必须严防雨淋和日晒,保持通风良好,不得与食物、种子、饲料等混放,避免与皮肤接触,防止由口鼻吸入。

5.5 安全:氧乐果是高毒有机磷杀虫剂,吞嚥或吸入均有毒,还可通过皮肤渗入;使用本品应穿防护服;皮肤或身体裸露部位接触本品,应及时用肥皂和水洗净。发生中毒现象,可用阿托品和解磷毒急救,并立即送医院救治。

5.6 保证期:在规定的贮运条件下,本产品的保证期自生产之日起为两年。出厂时氧乐果乳油应符合 3.2 要求,一年内氧乐果含量应不低于 38.0%,酸度应不大于 1.0%,两年内氧乐果含量应不低于 37.0%,酸度不大于 1.0%。
