

ICS 65.100.10
G 25



中华人民共和国国家标准

GB 13649—2009
代替 GB 13649—1992

杀螟硫磷原药

Fenitrothion technical

2009-11-30 发布

2010-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准使用重新起草法修改采用FAO规格35/TC/S(1988)《杀螟硫磷原药》。

本标准与FAO规格35/TC/S(1988)的主要技术差异如下:

——本标准规定杀螟硫磷质量分数不小于95.0%,FAO规格规定杀螟硫磷质量分数不小于930 g/kg。

本标准代替GB 13649—1992《杀螟硫磷原药》。

本标准与GB 13649—1992相比,主要差异如下:

——杀螟硫磷原药质量分数由不小于93%、85%和70%改为不小于95%;

——增加S-甲基杀螟硫磷控制指标;

——酸度由不大于0.3%、0.4%和0.5%改为不大于0.1%;

——水分由不大于0.2%改为不大于0.1%。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/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:浙江嘉化集团股份有限公司、宁波中化化学品有限公司。

本标准主要起草人:姜宜飞、李友顺、王小丽、陈铁春、王国联、李国平、徐强华、唐光传。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 13649—1992。

杀螟硫磷原药

本产品有效成分杀螟硫磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

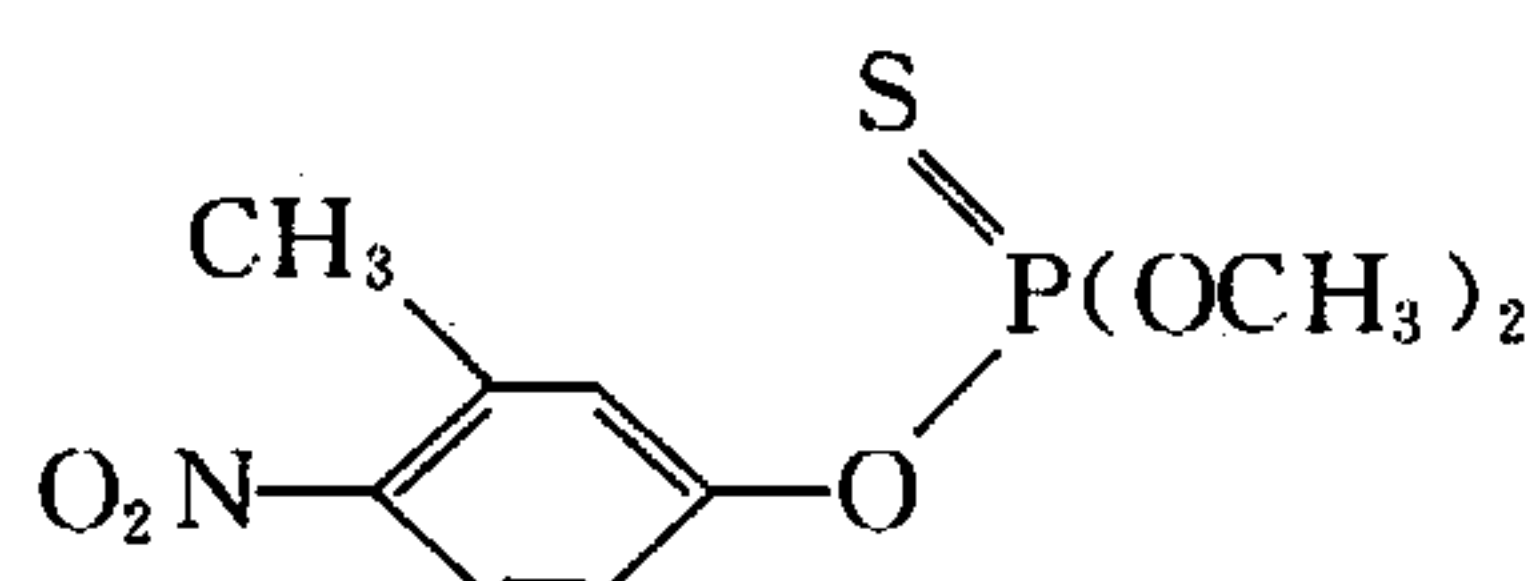
ISO 通用名称：fenitrothion

CIPAC 数字代号：35

CA 登记号：122-4-5

化学名称：O,O-二甲基-O-(4-硝基-3-甲基苯基)硫代磷酸酯

结构式：



实验式： $C_9H_{12}NO_5$

相对分子质量：277.2(按 2005 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫

熔点： $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$

沸点： $140\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ (分解)

蒸气压($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)：18 mPa

溶解度：水 14 mg/L($30\text{ }^{\circ}\text{C}$)，易溶于醇类、酯类、酮类、芳香烃类和氯代烃类，己烷 24，异丙醇 138(g/L, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

稳定性：正常条件下相对稳定，不易水解

1 范围

本标准规定了杀螟硫磷原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由杀螟硫磷及其生产中产生的杂质组成的杀螟硫磷原药。

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 1600 农药水分测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 要求

3.1 组成和外观：本品应由杀螟硫磷及其生产中产生的杂质组成，应为淡黄色至深棕色液体，无可见的外来物。

3.2 杀螟硫磷原药应符合表 1 要求。

表 1 杀螟硫磷原药控制项目指标

项 目		指 标
杀螟硫磷质量分数/%	≥	95.0
S-甲基杀螟硫磷质量分数/%	≤	2.0
水分/%	≤	0.1
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)/%	≤	0.3

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.1“商品原药采样”进行。用随机数表法确定抽样的包装件,最终抽样量不少于 100 g。

4.2 鉴别试验

气相色谱法——本鉴别试验可与杀螟硫磷(S-甲基杀螟硫磷)质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中杀螟硫磷(S-甲基杀螟硫磷)色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

红外光谱法——试样与标样在 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹ 波数范围内的红外光谱图,应没有明显的差异。杀螟硫磷标样的红外光谱图见图 1。

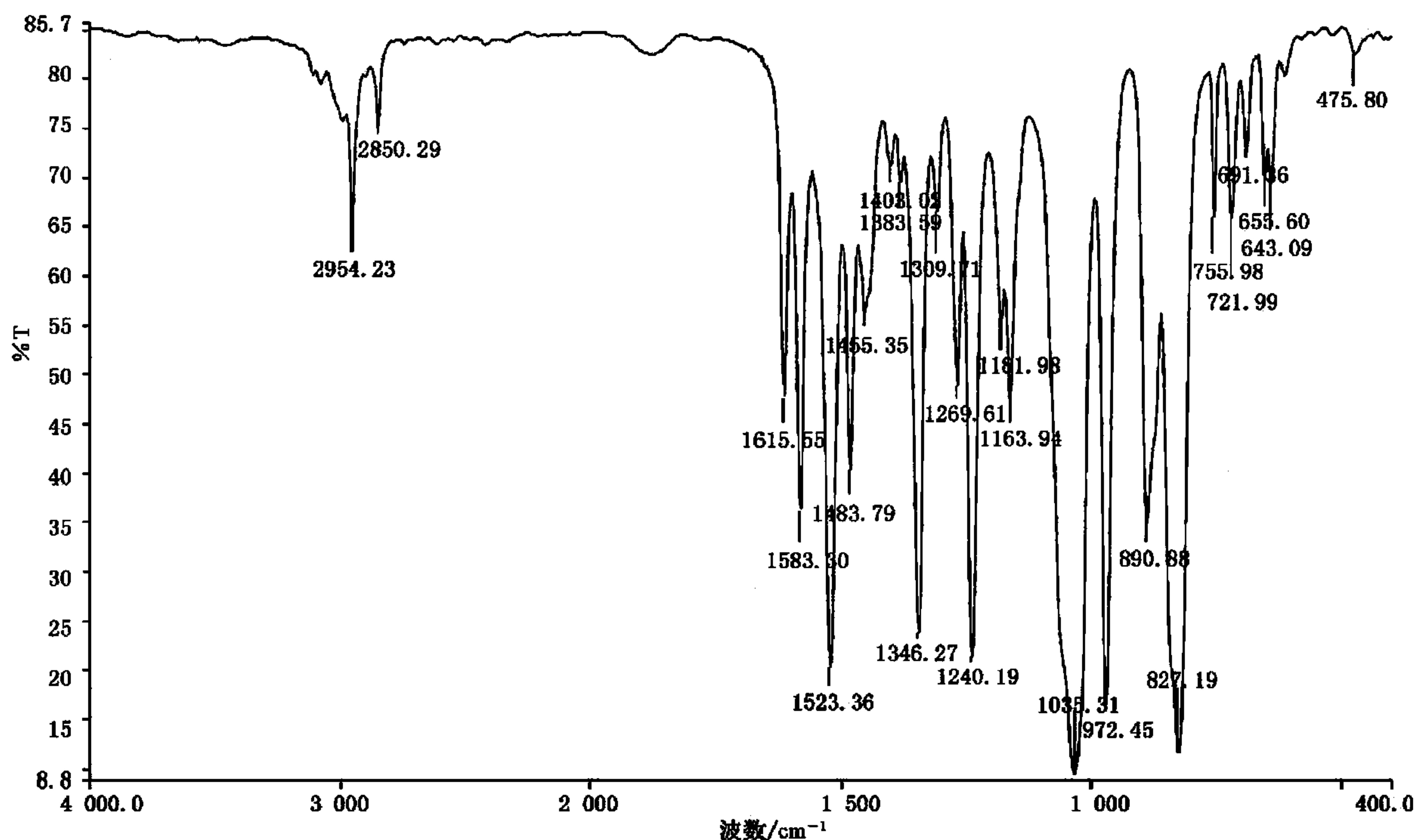


图 1 杀螟硫磷标样的红外光谱图

4.3 杀螟硫磷、S-甲基杀螟硫磷质量分数的测定

4.3.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以邻苯二甲酸二丙烯酯为内标物,使用 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的杀螟硫磷、S-甲基杀螟硫磷进行气相色谱分离和测定,内标法定量。也可使用填充柱气相色谱法测定,色谱操作条件参见附录 A。

4.3.2 试剂和溶液

丙酮:分析纯;

杀螟硫磷标样:已知质量分数, $w \geq 98.0\%$;

内标物:邻苯二甲酸二丙烯酸酯,不应含有干扰分析的杂质;

内标溶液:称取邻苯二甲酸二丙烯酸酯 2.5 g,置于 500 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器,分流/不分流进样口;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:30 m×0.32 mm(i. d.)HP-5 毛细管柱,膜厚 0.25 μm ;

微量进样器:10 μL 。

4.3.4 气相色谱操作条件

温度($^{\circ}\text{C}$):柱室 210,气化室 230,检测室 270;

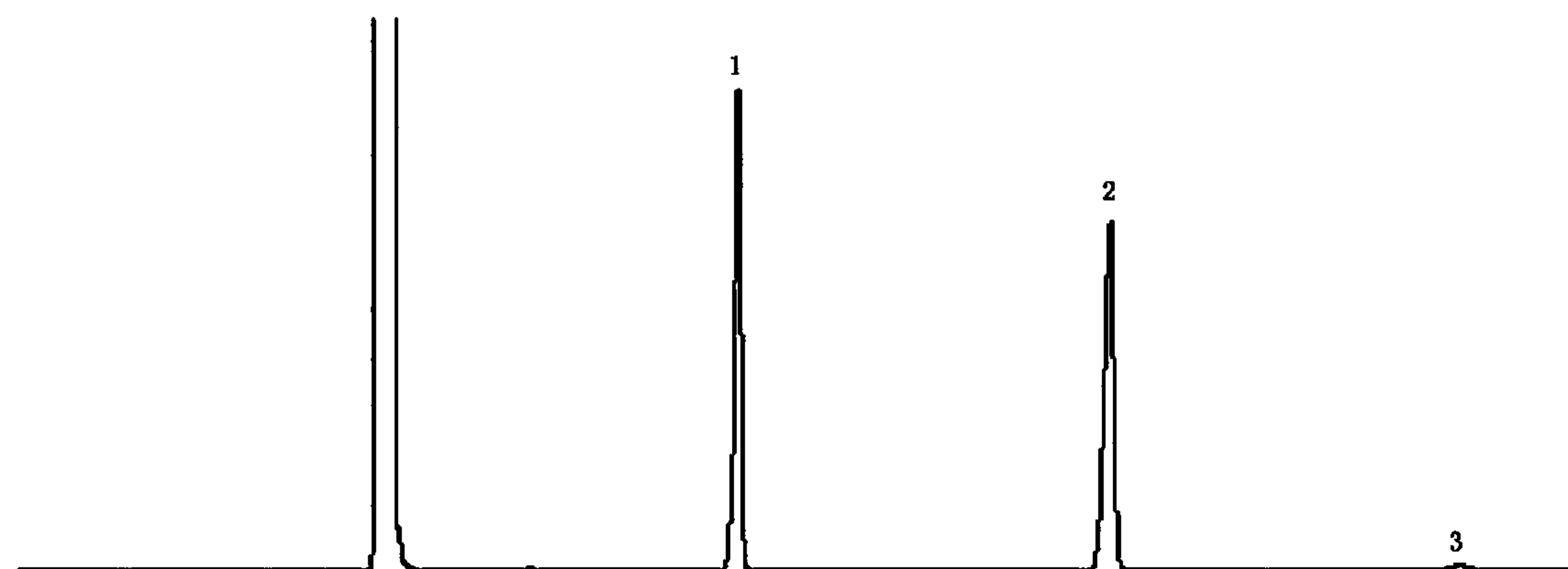
气体流量(mL/min):载气(N_2)1.5,尾吹气(N_2)30,氢气 30,空气 300;

分流比:50:1;

进样体积:1.0 μL ;

保留时间:杀螟硫磷 4.9 min,S-甲基杀螟硫磷 6.4 min,邻苯二甲酸二丙烯酸酯 3.2 min。

上述操作条件,系典型操作参数,可根据不同仪器及色谱柱特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的杀螟硫磷原药气相色谱图见图 2。



1——内标物(邻苯二甲酸二丙烯酸酯);

2——杀螟硫磷;

3——S-甲基杀螟硫磷。

图 2 杀螟硫磷原药气相色谱图

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 标样溶液的制备

称取杀螟硫磷标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.5.2 试样溶液的制备

称取含杀螟硫磷 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用与 4.3.5.1 中同一只移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

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,直至相邻两针杀螟硫磷与内标物峰面积比的相对变化小于 1.2%后,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。

4.3.6 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螟硫磷与内标物峰面积比分别进行平均。

试样中杀螟硫磷的质量分数 w_1 (%)按式(1)计算:

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

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 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中杀螟硫磷的质量分数,以%表示。

将测得的两针试样溶液中杀螟硫磷与 S-甲基杀螟硫磷峰面积分别进行平均。试样中 S-甲基杀螟硫磷的质量分数 w_2 (%)按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{A_2}{A_1} \times w_1 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A_1 ——试样溶液中,杀螟硫磷峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中,S-甲基杀螟硫磷峰面积的平均值;

w_1 ——试样中杀螟硫磷的质量分数,以%表示。

4.3.7 允许差

两次平行测定结果之差,杀螟硫磷应不大于 1.2%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4 水分的测定

按 GB/T 1600 中的“卡尔·费休法”进行。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

95%乙醇;

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

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

4.5.2 测定步骤

称取试样 4 g(精确至 0.002 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 95%乙醇,振摇使试样溶解,加入 2 mL 混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至暗绿色为终点。

同时做空白测定。

4.5.3 计算

试样的酸度 w_3 (%) ,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{c \cdot (V_1 - V_0) \cdot M}{1\ 000m} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定试样溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

M ——硫酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $[M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=49 \text{ g/mol}]$ 。

4.6 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值的处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

- 5.1 杀螟硫磷原药的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 的规定。
- 5.2 杀螟硫磷原药应用清洁、干燥的内壁涂保护层的铁桶包装,每桶净含量应不大于 200 kg。也可根据用户要求或订货协议,采用其他形式的包装,但要符合 GB 3796 的规定。
- 5.3 杀螟硫磷原药包装件应贮存在通风、干燥的库房中。
- 5.4 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。
- 5.5 **安全:**本品为中毒有机磷杀虫剂农药,吞噬或吸入均有毒,对眼睛、皮肤有刺激性。使用本品应戴防护手套、口罩和护目镜,穿干净的防护服,施药后立即用肥皂水洗净,避免皮肤和眼睛接触药液。如果误服,应及时送医院诊治。
- 5.6 **验收期:**杀螟硫磷原药验收期为 1 个月。从交货之日起,在 1 个月内,完成产品质量验收,其各项指标应符合本标准要求。

附录 A

(资料性附录)

杀螟硫磷质量分数填充柱气相色谱测定方法

A.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以林丹为内标物,使用 5%OV-101/Chromosorb W-HP 为填充物的不锈钢柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的杀螟硫磷、S-甲基杀螟硫磷进行气相色谱分离和测定,内标法定量。

A.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

杀螟硫磷标样:已知质量分数, $w \geq 98.0\%$;

内标物:林丹,应不含有干扰分析的杂质;

固定液:OV-101;

载体:Chromosorb W-HP,粒径 $125 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ (100 目~120 目);

内标溶液:称取林丹 5 g,置于 500 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

A.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

色谱数据处理机或色谱工作站;

色谱柱:500 mm×2.2 mm(i. d.) 不锈钢柱,内填 5%OV-101/Chromosorb W-HP 填充物;

微量进样器:10 μL 。

A.4 气相色谱操作条件

温度($^{\circ}\text{C}$):柱室 155 ± 5 ,气化室 220,检测室 250;

气体流量(mL/min):载气(N_2)15,氢气 30,空气 300;

进样体积:1.0 μL ;

保留时间:杀螟硫磷约 11 min,S-甲基杀螟硫磷约 16 min,林丹约 5 min。

上述操作条件,系典型操作参数,可根据不同仪器及色谱柱特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的杀螟硫磷原药气相色谱图见图 A.1。



- 1——内标物(林丹);
2——杀螟硫磷;
3——S-甲基杀螟硫磷。

图 A.1 杀螟硫磷原药气相色谱图

A.5 测定步骤

A.5.1 标样溶液的制备

称取杀螟硫磷标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

A.5.2 试样溶液的制备

称取含杀螟硫磷 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用与 A.5.1 中同一只移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

A.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,直至相邻两针杀螟硫磷与内标物峰面积比的相对变化小于 1.5% 后,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。

A.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螟硫磷与内标物峰面积比分别进行平均。试样中杀螟硫磷的质量分数 w_1 (%) 按式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{r_2 \times m_1 \times w}{r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (A.1)$$

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 ——标样的质量,单位为克(g);
 m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中杀螟硫磷的质量分数,以%表示。

将测得的两针试样溶液中杀螟硫磷与 S-甲基杀螟硫磷峰面积分别进行平均。试样中 S-甲基杀螟硫磷的质量分数 w_2 (%)按式(A.2)计算:

$$w_2 = \frac{A_2}{A_1} \times w_1 \quad \dots\dots\dots(A.2)$$

式中:

A_1 ——试样溶液中,杀螟硫磷峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中,S-甲基杀螟硫磷峰面积的平均值;

w_1 ——试样中杀螟硫磷的质量分数,以%表示。

A.7 允许差

两次平行测定结果之差,杀螟硫磷应不大于 1.2%,取其算术平均值作为测定结果。
