

前 言

本标准的第3章、第5章是强制的,其余是推荐的。

本标准是对强制性国家标准 GB 334—1981(1989)《敌百虫原粉》的修订。

本标准与 GB 334—1981(1989)的主要差异为:

1. 本次标准修订,将原精制品改为优等品,考虑到国内生产和使用实际情况,将原一级品做为合格品暂予以保留。

2. 优等品水分指标由 0.4%改为 0.3%。

3. 合格品的酸度指标由 1.5%放宽至 1.8%。

4. 增加合格品水分指标。

5. 增加丙酮不溶物指标。

6. 对敌百虫含量的测定方法,删去原有电位滴定法,增加高效液相色谱法作为仲裁法。

7. 增加了保证期。

本标准自生效之日起,代替 GB 334—1981(1989)

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:山东大成农药股份有限公司,湖南南天实业股份有限公司。

本标准主要起草人:马亚光、邢君、王宝杰、肖冬良、邢兆伍。

本标准于 1964 年首次发布,1981 年作了第一次修订。

本标准为第二次修订。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

中华人民共和国国家标准

GB 334—2001

敌百虫原药

代替 GB 334—1981(1989)

Trichlorfon technical

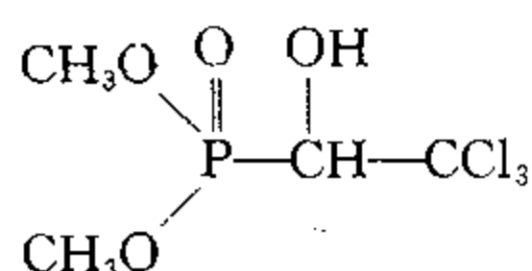
敌百虫的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

ISO 通用名称: Trichlorfon

CIPAC 数字代号: 68

化学名称: O,O-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)磷酸脂

结构式:



实验式: $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$

相对分子质量: 257.4 (按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性: 杀虫

熔点: $83^\circ\text{C} \sim 84^\circ\text{C}$

蒸气压: 0.21 MPa (20°C)

溶解度 (g/L, 20°C): 在水中的溶解度为 120, 可溶于苯、乙醇和大多数氯代烃, 不溶于石油醚, 微溶于乙醚和四氯化碳中。

稳定性: 在酸性介质中稳定; pH 大于 6 时逐渐转化为敌敌畏; 半衰期 (22°C): pH=4 为 510 d, pH=7 为 46 h, pH=9 小于 30 min。

1 范围

本标准规定了敌百虫原药的要求、试验方法及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由敌百虫及生产中产生的杂质组成的敌百虫原药。

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—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1600—2001 农药水分测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 3796—1999 农药包装通则

3 要求

3.1 外观

白色固体。

3.2 敌百虫原药应符合表 1 要求

表 1 敌百虫原药控制项目指标 % (质量分数)

项 目	指 标	
	优等品	合格品
敌百虫 \geq	97.0	90.0
酸度 \leq	0.3	1.8
水分 \leq	0.3	0.4
丙酮不溶物 \leq	0.5	0.5

注：丙酮不溶物，每三个月检验一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 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 200 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 高效液相色谱法：本鉴别试验可与敌百虫含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下，试样溶液中主色谱峰的保留时间与标样溶液中敌百虫色谱峰的保留时间，其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 红外光谱法：试样与标样在 $4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱图应无明显差异（见图 1）。

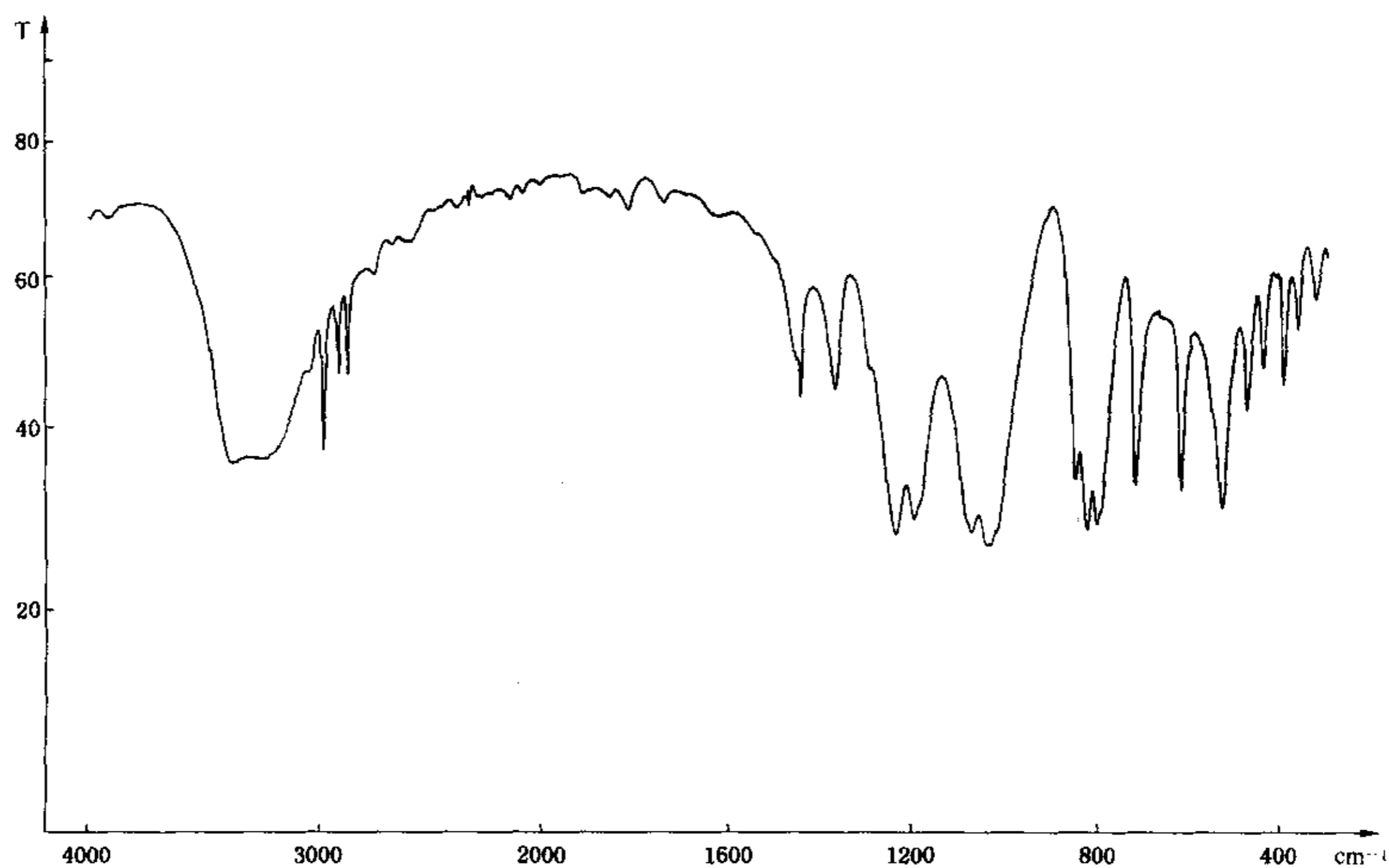


图 1 敌百虫标样红外光谱图

4.3 敌百虫含量的测定

4.3.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用乙腈溶解,以乙腈/水(用磷酸将水调至 $\text{pH}=3.0$)为流动相,使用 Shimadzuvp ODS 为填料的不锈钢柱和紫外检测器,对试样中敌百虫进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。

4.3.1.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

磷酸;

水:新蒸二次蒸馏水;

流动相: $\phi(\text{乙腈}: \text{水})=15:85$ (水用磷酸调 $\text{pH}=3.0$);

敌百虫标样:已知含量, $\geq 99.0\%$ 。

4.3.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具可变波长紫外检测器;

色谱柱:150 mm \times 4.6 mm(id)不锈钢柱,内填充 Shimadzu-vp ODS 填充物,粒径 5 μm ;

色谱数据处理机;

超声波清洗器;

过滤膜:0.45 μm 有机滤膜;

定量进样管:5 μL ;

微量进样器:50 μL 。

4.3.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相: $\phi(\text{乙腈}: \text{水})=15:85$ (水用磷酸调 $\text{pH}=3.0$);

流量:1.0 mL/min;

柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;

检测波长:200 nm;

进样体积:5 μL

保留时间:敌百虫药 11.0 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的敌百虫原药高效液相色谱图(见图 2)。

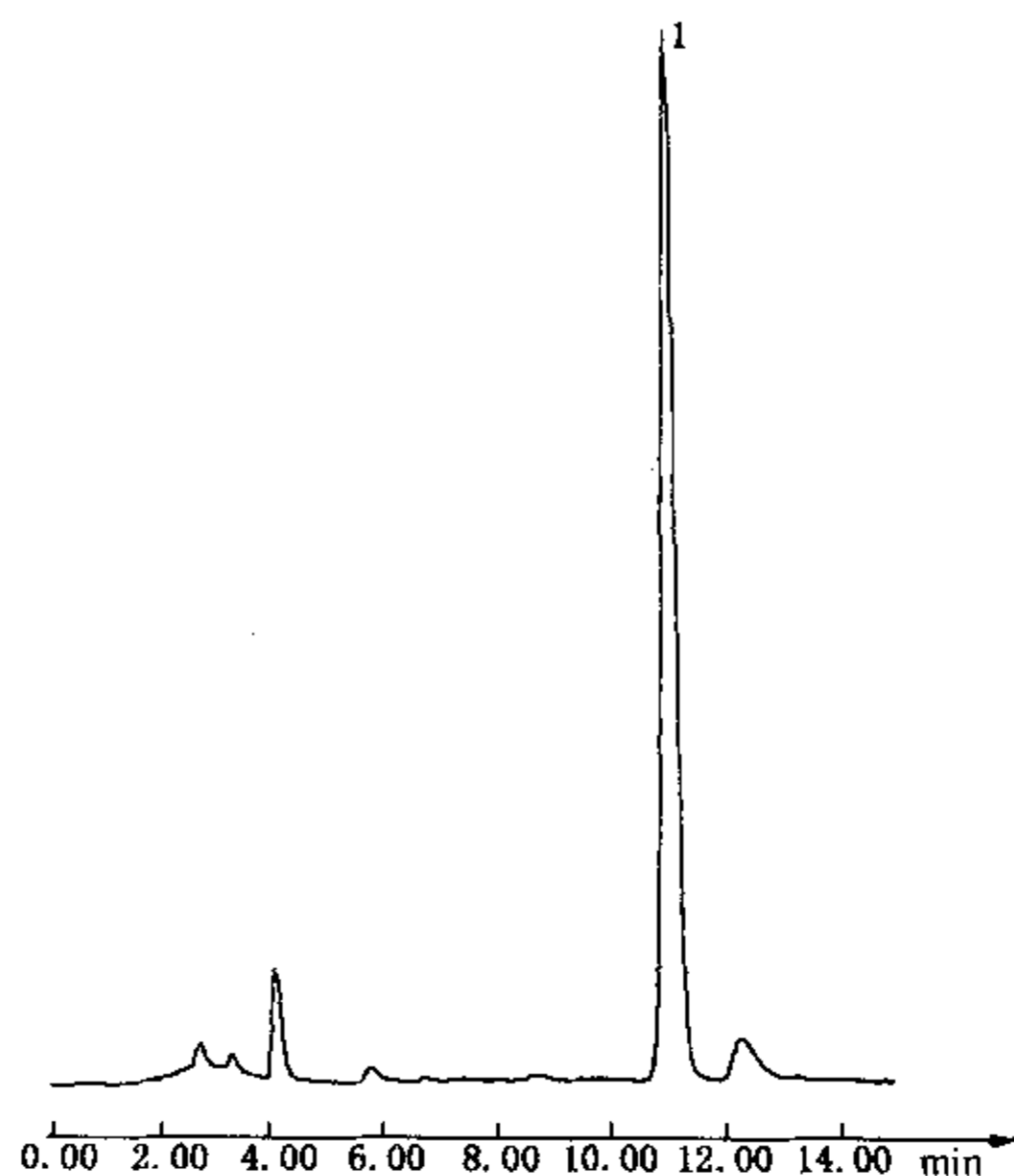


图 2 敌百虫原药高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取敌百虫标样约 0.2 g, 精确至 0.000 2 g, 置于 50 mL 容量瓶中, 用 10 mL 乙腈溶解, 再用酸性水(用磷酸调 pH=3.0)稀释至刻度, 摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含敌百虫约 0.2 g(精确至 0.000 2 g)的试样, 置于 50 mL 容量瓶中, 用 10 mL 乙腈溶解, 再用酸性水(用磷酸调 pH=3.0)稀释至刻度, 摇匀。

c) 测定

在 4.3.1.4 规定操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 待相邻两针的响应值变化小于 1.2% 时, 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。

4.3.1.6 计算

将测得的两针试样溶液及试样前后两针标样溶液中敌百虫的峰面积分别进行平均, 试样中敌百虫质量分数 $X_1(\%)$, 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot p}{A_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中: A_1 ——标样溶液中敌百虫峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中敌百虫峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

p ——标样中敌百虫的质量分数, %。

4.3.1.7 允许差

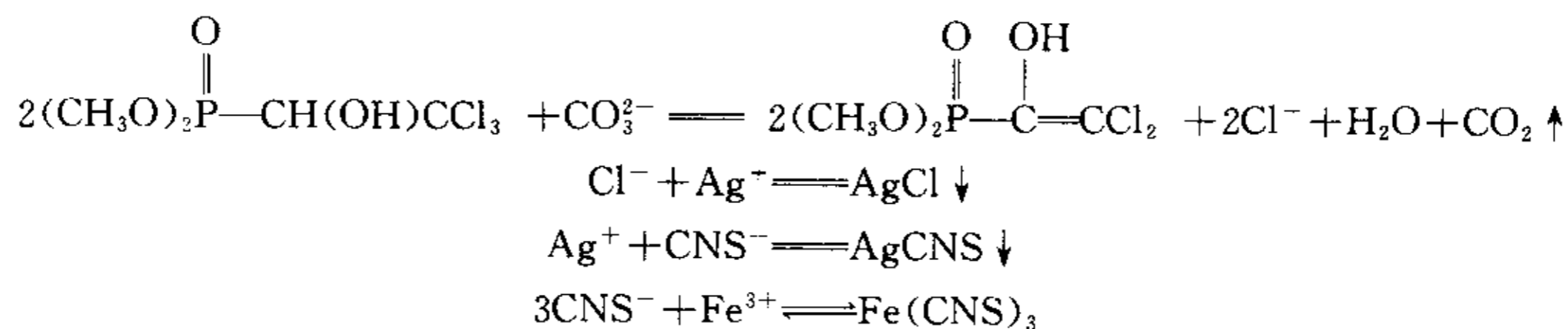
两次平行测定结果之差, 应不大于 1.2%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 碱解定氯法

4.3.2.1 方法提要

试样经碱解消去反应脱掉氯化氢, 加入一定量(过量)的硝酸银标准溶液使 Cl^- 转化为 AgCl 沉淀, 以硫酸铁铵作指示剂用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定过量的 Ag^+ 至淡红色即为终点。

4.3.2.2 反应原理



4.3.2.3 试剂和溶液

邻苯二甲酸二丁酯;

硝酸溶液: $\phi(\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$;

碳酸钠溶液: $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$;

乙醇溶液: $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$;

硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.05 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 配制;

硫氰酸铵标准滴定溶液: $c(\text{NH}_4\text{CNS}) = 0.05 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 配制;

硫酸铁铵溶液: $\rho[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = 100 \text{ g/L}$, 按 GB/T 603 配制。

4.3.2.4 仪器

恒温水浴: $30^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$;

滴定管:25 mL,50 mL。

4.3.2.5 测定步骤

称取 0.3 g~0.4 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 乙醇溶液,待试样溶解后,置于 30℃±0.5℃ 的恒温水浴中,静置 10 min,使该溶液温度与浴温达成平衡,加入 5 mL 碳酸钠溶液,10 min 后立即缓缓加入 5 mL 硝酸溶液,从恒温水浴中取出锥形瓶,加入 20 mL 水、35 mL 硝酸银标准溶液、3 mL 硫酸铁铵溶液及 3 mL 邻苯二甲酸二丁酯,充分摇动使氯化银沉淀完全凝聚;用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至溶液呈较稳定的淡红色为终点。

空白测定:称取 0.3 g~0.4 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 乙醇溶液,待试样溶解后,加入 7 mL 硝酸溶液,缓慢加入 5 mL 碳酸钠溶液,在恒温水浴中维持 10 min 后,取出锥形瓶加入 40 mL 水、10 mL 硝酸银标准溶液、3 mL 硫酸铁铵溶液及 3 mL 邻苯二甲酸二丁酯,充分摇动使氯化银沉淀完全凝聚,用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至溶液呈较稳定的淡红色为终点。

4.3.3 计算:敌百虫质量分数 $X_2(\%)$,按式(2)计算:

$$X_2 = \left(\frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{m_1} - \frac{c_1 V_3 - c_2 V_4}{m_2} \right) \times 0.2574 \times 1.01 \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_1 ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

c_2 ——硫氰酸铵标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试样时加入硝酸银标准溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定试样时消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液的体积, mL;

V_3 ——滴定空白试样时加入硝酸银标准溶液的体积, mL;

V_4 ——滴定空白试样时消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液的体积, mL;

m_1 ——试样质量, g;

m_2 ——空白试样质量, g;

0.2574——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的敌百虫的质量;

1.01——校正系数。

4.3.4 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—2001 中的“卡尔·费休法”进行。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制;

甲基红乙醇溶液: $\rho(\text{甲基红})=1 \text{ g/L}$ 。

4.5.2 测定步骤

称取试样 1 g~2 g(精确至 0.002 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水,待试样溶解后,加入 3 滴甲基红指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。同时作空白测定。

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:

$$X_3 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, 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, mL;

V_2 ——滴定空白溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样质量, 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的质量。

4.6 丙酮不溶物的测定

4.6.1 仪器和试剂

丙酮: 经无水硫酸钠干燥;

玻璃砂芯坩埚: G3;

吸滤瓶: 500 mL;

烘箱: 110℃;

4.6.2 测定步骤

称取试样 10 g (精确至 0.01 g), 放入锥形瓶中, 加入 50 mL 丙酮, 振摇至所有可溶物溶解。用已恒重的坩埚过滤, 再用 60 mL 丙酮分 3 次洗涤锥形瓶, 并抽滤。将坩埚取下, 放在烘箱中烘 30 min。

试样中丙酮不溶物质量分数 X_4 (%), 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_0 ——恒重后砂芯坩埚的质量, g;

m_1 ——恒重后坩埚和丙酮不溶物的总质量, g;

m ——试样质量, g。

4.7 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的有关规定。极限数值处理, 采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装和贮运

5.1 标志、标签和包装, 应符合 GB 3796 的规定。

5.2 敌百虫原药内包装为塑料瓶包装, 外包装用纸瓦楞箱, 每箱净含量 10 kg。也可根据用户要求或订货协议, 采取其他型式的包装, 但应符合 GB 3796 的规定。

5.3 包装件应存放在通风、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: 本品为有机磷农药, 中等毒性。施药时应带防护手套、防毒面具, 穿干净防护服。施药后, 应立即用肥皂和水洗净。如果发生中毒, 应在医生指导下使用阿托品或解磷定解毒。

5.6 保证期: 在规定的贮运条件下, 敌百虫原药的保证期, 从生产日期算起为二年。二年内敌百虫含量应不低于标明含量的 95%; 酸度: 优等品不高于 0.5%, 合格品不高于 2.5%; 水分: 优等品不高于 0.4%, 合格品不高于 1.0%。