

前 言

本标准的第3章、第5章是强制的,其余是推荐的。

本标准是等效采用联合国粮农组织标准[FAO Specification 59/Tc/s(1990) Dimethoate technical],对强制性国家标准 GB 9558—1988《乐果原粉及晶体乐果》的修订而成。

本标准与 FAO Specification 59/Tc/s(1990) Dimethoate technical 的主要差异为:

- 1 乐果含量:FAO 农药规格规定 $\geq 95.0\%$;本标准规定 $\geq 96.0\%$ 。
- 2 本标准未控制氧乐果指标,FAO 农药规格控制氧乐果含量 $\leq 0.5\%$;而国产的晶体乐果经全分析检验,未检出氧乐果成分。
- 3 酸度:FAO 农药规格规定 $\leq 1.0\%$;本标准规定 $\leq 0.5\%$ 。
- 4 丙酮不溶物:FAO 农药规格规定 $\leq 0.5\%$;本标准规定 $\leq 0.2\%$ 。
- 5 本标准有效成分含量分析方法中的流动相采用了磷酸,代替了 FAO 农药规格中的冰乙酸,消除了流动相对分析的干扰。

本标准与 GB 9558—1988《乐果原粉及晶体乐果》的主要技术差异如下:

- 1 乐果含量由 $\geq 96.0\%$ (乐果原粉)、 $\geq 98.0\%$ (晶体乐果)改为 $\geq 96.0\%$ 。
- 2 水分由 $\leq 0.5\%$ (乐果原粉)、 $\leq 0.3\%$ (晶体乐果)改为 $\leq 0.2\%$ 。
- 3 酸度由 $\leq 0.2\%$ (乐果原粉)、 $\leq 0.1\%$ (晶体乐果)放宽至 $\leq 0.5\%$ 。
- 4 丙酮不溶物由 $\leq 0.5\%$ (乐果原粉)、 $\leq 0.1\%$ (晶体乐果)改为 $\leq 0.2\%$ 。
- 5 有效成分含量的测定采用高效液相色谱法代替了气相色谱法。
- 6 标准名称改为《晶体乐果》。

本标准自实施之日起,代替 GB 9558—1988。

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。

参加起草单位:重庆民丰农化有限公司。

本标准主要起草人:姜敏怡、李秀杰、段儒华、刘春春、刘雪凌。

本标准于1989年12月1日首次发布。

本标准为第一次修订。

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 9558—2001

晶体乐果

代替 GB 9558—1988

Crystallo-dimethoate

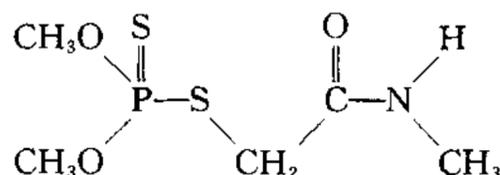
该产品有效成分乐果的其他名称、结构式和基本物化参数如下:

ISO 通用名称: Dimethoate

CIPAC 数字代号: 59

化学名称: O,O-二甲基 S-(N-甲基氨基甲酰甲基)二硫代磷酸酯

结构式:



实验式: $C_5H_{12}NO_3PS_2$

相对分子质量: 229.26 (按 1997 国际相对原子质量计)

生物活性: 杀虫

熔点(°C): 51~52

蒸气压(25°C): 1.1 mPa

相对密度(d_4^{20}): 1.281

折光指数(n_D^{25}): 1.533 4

溶解度: 水中 25 g/L (20°C); 易溶于苯、甲苯、乙醇、丙酮、三氯甲烷、二氯甲烷等有机溶剂; 微溶于四氯化碳、正己烷、正庚烷及脂肪烃; 难溶于石油醚

稳定性: 在碱性介质中易水解, 加热分解, 湿气也能引起分解

1 范围

本标准规定了晶体乐果的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由乐果及其生产中产生的杂质组成的晶体乐果。

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 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

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

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 2001-07-13 批准

2002-02-01 实施

3 要求

3.1 外观:白色晶体,无可见外来杂质。

3.2 晶体乐果应符合表 1 要求。

表 1 晶体乐果控制项目指标 %(质量分数)

项 目	指 标
乐果 \geq	96.0
水分 \leq	0.2
酸度(以 H_2SO_4 计) \leq	0.5
丙酮不溶物 \leq	0.2
注:丙酮不溶物至少每 3 个月检验一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“原粉采样”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

高效液相色谱法:本鉴别试验可与乐果含量的测定同时进行。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乐果色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

红外光谱法:试样与标样在 $4\ 000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。

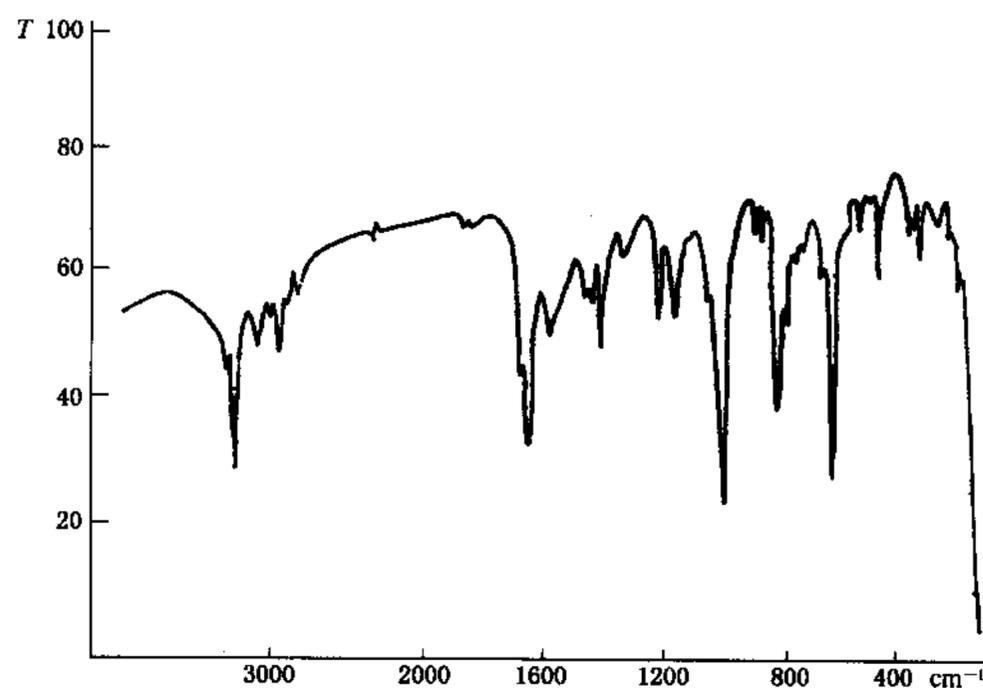


图 1 乐果标样红外光谱图

4.3 乐果含量的测定

4.3.1 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(磷酸调 $\text{pH}=3.0$)为流动相,使用 Shim-pack vp-ODS 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(210 nm),对试样中的乐果进行高效液相色谱分离,外标法定量。

4.3.1.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级;

水:新蒸二次蒸馏水;

磷酸；

流动相： $\phi(\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}) = 30 : 70$ ，其中水用磷酸调 $\text{pH} = 3.0$ 。经滤膜过滤，并在超声波浴槽中脱气 20 min；

乐果标样：已知含量， $\geq 99.0\%$ 。

4.3.1.3 仪器

高效液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器；

色谱数据处理机；

色谱柱：150 mm \times 4.6 mm (id) 不锈钢柱，内装 Shim-pack vp-ODS, 5 μm 填充物；

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm ；

微量进样器：50 μL ；

定量进样管：5 μL ；

超声波清洗器。

4.3.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相： $\phi(\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}) = 30 : 70$ ，其中水用磷酸调 $\text{pH} = 3.0$ ；

流量：1.0 mL/min；

柱温：室温；

检测波长：210 nm；

进样体积：5 μL ；

保留时间：乐果约 5 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。典型的晶体乐果高效液相色谱图见图 2。

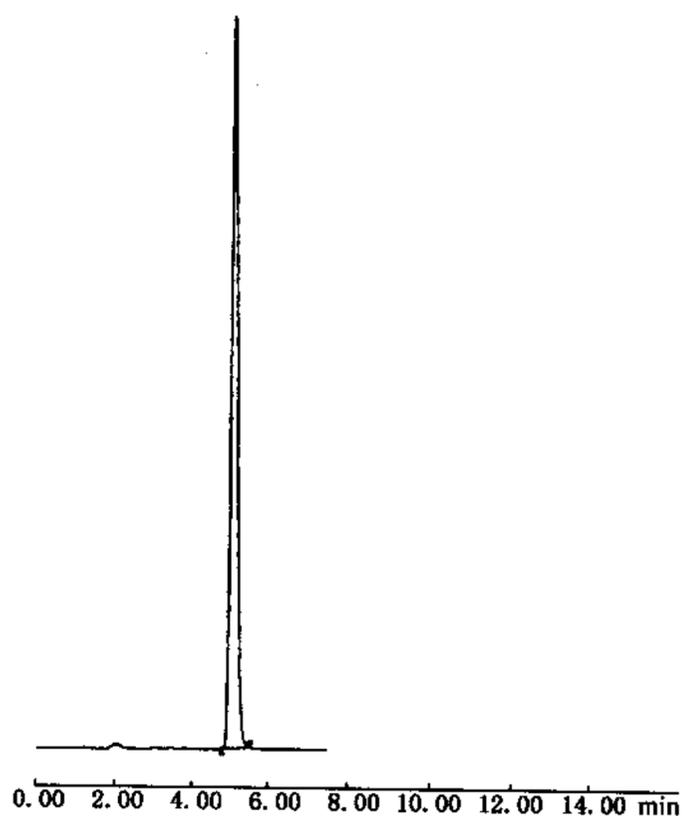


图 2 晶体乐果高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取乐果标样 0.06 g，精确至 0.000 2 g，置于 50 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀。

b) 试样溶液的制备

称取经充分混匀的试样 0.06 g，精确至 0.000 2 g，置于 50 mL 容量瓶中，用乙腈溶解并稀释至刻度，摇匀。

淀粉指示液： $\rho(\text{淀粉})=5\text{ g/L}$ 。称取 1.0 g 可溶性淀粉，加 10 mL 蒸馏水调成糊状，在搅拌下加入 190 mL 沸水中，再煮沸 2 min。静置后取上层清液备用；

硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$ ，按 GB/T 601—1988 进行配制和标定。

4.3.2.3 仪器及装置

玻璃板：20 cm×20 cm；

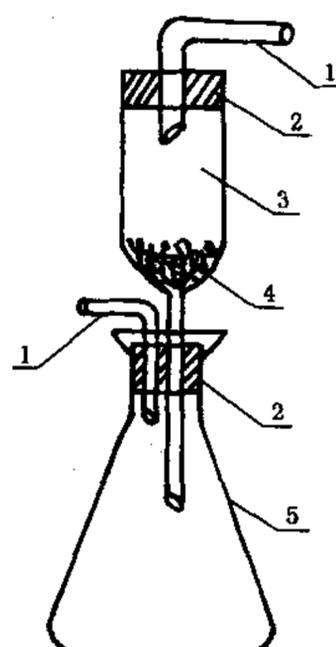
层析缸：20 cm×20 cm×20 cm；

容量瓶：25 mL，A 级；

移液管：1 mL（按实际操作条件对容量进行校正）；

玻璃喷雾器；

筒形漏斗及抽滤装置见图 3。



1—玻璃管，内径 4 mm；2—橡皮塞；3—筒形漏斗；
4—玻璃棉；5—500 mL 碘量瓶

图 3 筒形漏斗及抽滤装置

4.3.2.4 操作步骤

a) 层析板的制备

称取 20 g 硅胶 G，置于玻璃研钵中，加入约 40 mL 水。仔细研磨成均匀糊状，立即倒在洁净并用乙醇擦过的玻璃板上。轻轻振动玻璃板，使硅胶在板上分布均匀且无气泡，置板于水平处固化，风干。放入 110℃~120℃ 烘箱中活化 1 h。稍冷后，取出存于干燥器中冷却备用。

b) 试样溶液的制备

称取 0.8 g~1.0 g（精确至 0.000 2 g）试样于 25 mL 容量瓶中，用无水乙醇溶解并稀释至刻度，摇匀。

c) 薄层分离

准确吸取上述试样溶液 1 mL，在一块已活化好的层析板上成直线状点样（点样直线离层析板底边 2.5 cm、两侧各 2 cm），用少量无水乙醇洗涤移液管尖端，并点在板上。待溶剂挥发干后，将板直立于充满展开剂饱和蒸气的层析缸中展开。当溶剂前沿上升至距原点约 12 cm 时将板取出。待溶剂挥发干后，喷氯化钼显色液显色。用抽滤装置将 R_f 约 0.4 的乐果黄色谱带抽入筒形漏斗中。再用脱脂棉球沾沸水擦洗谱带位置的玻璃板，并将此棉球放入筒形漏斗中。然后用沸腾的水洗涤筒形漏斗中的硅胶，每次用水量约 15 mL。重复洗涤 5 次，全部抽入碘量瓶中，再用少量水冲洗瓶壁，冷至室温。

d) 测定

在上述碘量瓶中，准确加入溴酸钾-溴化钾溶液 25 mL、硫酸溶液 10 mL，立即塞好瓶塞，水封，摇匀。将其置于 28℃±1℃ 下放置 15 min。迅速加入碘化钾溶液 10 mL，摇匀。放置 1~2 min 后，用 0.1

mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴至淡黄色时,加入淀粉指示液 3 mL,继续滴至蓝色消失为终点。在同样的条件下做空白滴定。

4.3.2.5 计算

试样中乐果的质量分数 $X_2(\%)$,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.01638}{(m/25)V_0} \times 100 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 40.95}{m \cdot V_0} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_1 ——空白滴定耗用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_2 ——样品滴定耗用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_0 ——点板使用的 1 mL 移液管的校正值,mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,mol/L;

m ——试样质量,g;

0.01638——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以克表示的乐果的质量。

4.3.2.6 允许差

二次平行测定结果相差,应不大于 0.8%。取其算术平均值,作为测定结果。

4.4 水分测定

按 GB/T 1600—2001 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: $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O})=50:50$;

混合指示剂: $\phi(1 \text{ g/L}$ 溴甲酚绿乙醇溶液: 2 g/L 甲基红乙醇溶液) $=3:1$;

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601—1988 中的 4.1 配制。

4.5.2 测定步骤

称取试样 5 g(精确至 0.000 2 g)置于 250 mL 三角瓶中,加入 50 mL 乙醇溶液,振摇使试样溶解,加入三滴溴甲酚绿与甲基红混合指示剂,用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至亮绿色为终点。同时作空白测定。

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 丙酮不溶物的测定

4.6.1 试剂和仪器

丙酮;

锥形烧瓶:250 mL,带配套的冷凝器;

玻璃砂芯坩埚: G_3 ;

吸滤瓶:500 mL。

4.6.2 测定方法

称取试样 10 g(精确至 0.01 g)放入锥形烧瓶中,加入 100 mL 丙酮,加热回流直至所有的可溶物溶

解,通过已称重的坩埚过滤,再用 60 mL 丙酮,分三次洗涤锥形瓶,并抽滤。将坩埚置于 110℃ 烘箱中干燥 30 min,取出放于干燥器中冷却,称量。

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_1 ——恒重后坩埚与丙酮不溶物的总质量, g;

m_0 ——恒重后坩埚的质量, g;

m ——试样的质量, g。

4.7 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。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 晶体乐果的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 晶体乐果用铁桶包装,内衬塑料袋,并用线绳扎紧塑料袋口,封桶时要加橡胶圈,以保证封口严密。因湿气也能引起乐果分解,所以使用的包装材料应保证产品不受外界湿气的影晌。

5.3 根据用户要求或订货协议,可以采用其它形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。出口产品应符合使用国的有关安全、运输的各项规定。每桶净含量应不超过 160 kg。

5.4 晶体乐果包装件应贮存在通风良好、低温、干燥的库房中。

5.5 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。

5.6 安全:乐果是一种抑制胆碱酯酶的有机磷杀虫剂,中等毒性。应避免与皮肤接触,并防止由口鼻吸入。用药后要用肥皂和清水冲洗干净。如果发生中毒,应在医生指导下使用阿托品或解磷毒解毒。