

ICS 65.100
G 25



中华人民共和国国家标准

GB/T 20437—2006

硫 丹 乳 油

Endosulfan emulsifiable concentrates

2006-01-23 发布

2006-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准附录 A 是资料性附录。

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(CSBTS/TC 133)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:拜尔作物科学天津公司、德州恒东农药化工有限公司。

本标准主要起草人:许来威、邢红、刘菁、贾爱君、孟香清。

硫 丹 乳 油

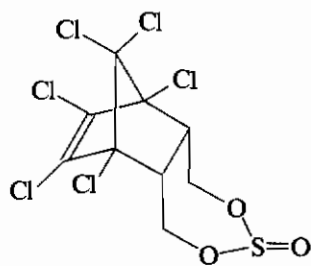
该产品有效成分硫丹的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：endosulfan

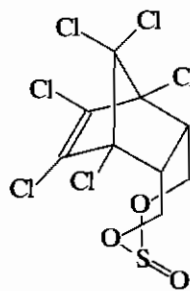
CIPAC 数字代码：89

化学名称：(1,4,5,6,7,7-六氯-9,9,10-三降冰片-5-烯-2,3-亚基双甲撑)亚硫酸酯

结构式：



α -硫丹



β -硫丹

实验式： $C_9H_6Cl_6O_3S$

相对分子质量：406.9(按 2001 国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫

熔点： α -硫丹：109.2℃； β -硫丹：213.3℃

密度(20℃)：1.8 g/cm³

蒸气压(20℃)：0.83 mPa(α -硫丹： β -硫丹=2：1 的混合物)

溶解度(20℃, g/L)：水中 α -硫丹 3.2×10^{-4} 、 β -硫丹 3.3×10^{-4} ，乙酸乙酯 200、二氯甲烷 200、甲苯 200、乙醇 65、正己烷 24

稳定性：对日光稳定；在酸性或碱性水溶液中缓慢水解为硫丹醇和二氧化硫。

1 范围

本标准规定了硫丹乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由硫丹原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制而成的硫丹乳油。

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 1601 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1603 农药乳液稳定性测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 4838 农药乳油包装

GB/T 19136 农药热贮稳定性测定方法

3 要求

3.1 组成和外观:本品应由符合标准的硫丹原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制而成,应为稳定的均相液体,无可见的悬浮物和沉淀。

3.2 硫丹乳油应符合表1要求。

表1 硫丹乳油质量控制项目指标

项 目	指 标
硫丹质量分数/%	≥ 标明值(精确至小数点后1位)
α/β	1.8~2.3
水分/%	≤ 0.3
pH 值范围	5.0~8.0
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: α/β 、低温稳定性、热贮稳定性试验,每3个月至少进行1次。

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605 中“液体制剂采样”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 250 mL。

4.2 鉴别试验

下列方法可任选其一。当用一种方法不能确定时,应再使用另一种方法加以确定。

气相色谱法——本鉴别试验可与硫丹含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某两个色谱峰的保留时间与标样溶液中硫丹的两个色谱峰的保留时间,其相对差值分别应在 1.5% 以内。

液相色谱法——本鉴别试验可与硫丹含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某两个色谱峰的保留时间与标样溶液中硫丹的两个色谱峰的保留时间,其相对差值分别应在 1.5% 以内。

4.3 硫丹质量分数和 α/β 的测定

4.3.1 毛细管柱气相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二正辛酯为内标物,使用 14% 氰基苯甲基硅酮涂壁的石英毛细管色谱柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的硫丹进行气相色谱分离和测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

邻苯二甲酸二正辛酯:不含有干扰分析的杂质;

内标溶液:称取 4.0 g 邻苯二甲酸二正辛酯,于 1 000 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

硫丹标样:已知质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

4.3.1.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

色谱柱: 30 m × 0.32 mm (i. d.) 石英毛细柱, 内壁涂 HP-1701 (14% 氰基苯甲基硅酮), 膜厚 0.25 μm;

色谱数据处理机或色谱工作站。

4.3.1.4 气相色谱操作条件

温度(°C): 柱温 220, 气化室 280, 检测器室 280;

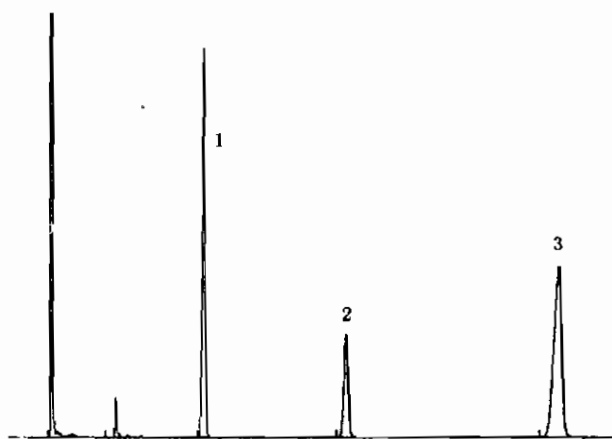
气体流量(mL/min): 载气(N₂) 2.0、氢气 30、空气 300、补偿气(N₂) 25;

分流比: 40 : 1;

进样量(μL): 1.0;

保留时间(min): α-硫丹 5.2; β-硫丹 8.9; 内标物 14.5。

上述气相色谱操作条件, 系典型操作参数。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。典型的硫丹乳油的毛细管柱气相色谱图见图 1。



1——α-硫丹;

2——β-硫丹;

3——内标物(邻苯二甲酸二正辛酯)。

图 1 4 硫丹乳油气相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的配制

称取硫丹标样 0.1 g (精确至 0.000 2 g), 置于一 15 mL 具塞玻璃瓶中, 用移液管准确加入 10 mL 内标溶液, 摇匀。

4.3.1.5.2 试样溶液的配制

称取含硫丹 0.1 g 的试样 (精确至 0.000 2 g), 置于一 15 mL 具塞玻璃瓶中, 用与 4.3.1.5.1 同一支移液管准确加入 10 mL 内标溶液, 摇匀。

4.3.1.5.3 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, 计算各针硫丹(α+β)与内标物峰面积之比的重复性, 待相邻两针硫丹与内标物峰面积比的相对变化小于 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以及试样前后两针标样溶液中硫丹与内标物峰面积比分别进行平均。试样中硫丹的质量分数 w_1 (%) 按式(1)计算:

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

式中:

r_1 ——标样溶液中,硫丹($\alpha+\beta$)与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,硫丹($\alpha+\beta$)与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——硫丹标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w_p ——标样中硫丹($\alpha+\beta$)的质量分数,以(%)表示。

试样中硫丹的两种异构体比 α/β 按式(2)计算:

$$\alpha/\beta = \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_1 ——试样溶液中 α -硫丹的峰面积;

A_2 ——试样溶液中 β -硫丹的峰面积。

4.3.1.7 允许差

硫丹质量分数的两次平行测定结果之差,应不大于 0.5%,取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 填充柱气相色谱法

4.3.2.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二正辛酯为内标物,使用 10%OV-210/Gas Chrom Q 为填料的色谱柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的硫丹进行气相色谱分离和测定。

4.3.2.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

硫丹标样:已知质量分数 $\geq 99.0\%$;

邻苯二甲酸二正辛酯:不应含有干扰分析的杂质;

内标溶液:称取 4.0 g 的邻苯二甲酸二正辛酯,置于 1 000 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

色谱柱:2 m \times 3 mm(i. d.)玻璃柱;

柱填充物:10%OV-210/Gas Chrom Q(147 μ m~175 μ m);

色谱数据处理机或色谱工作站。

4.3.2.4 气相色谱操作条件

温度($^{\circ}$ C):柱温 220,气化室 280,检测器室 280;

气体流量(mL/min):载气(N_2)30,氢气 30,空气 300;

进样量(μ L):1.0;

保留时间(min): α -硫丹 2.0; β -硫丹 3.3;内标物 6.3。

上述操作参数是典型的,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。典型的硫丹乳油的填充柱气相色谱图见图 2。

4.3.2.5 测定步骤

4.3.2.5.1 标样溶液的配制

称取硫丹标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于一 15 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.2.5.2 试样溶液的配制

称取含硫丹 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于一 15 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入

10 mL内标溶液,摇匀。

4.3.2.5.3 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,计算各针硫丹与内标物峰面积之比的重复性,待相邻两针硫丹与内标物峰面积比的相对变化小于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。



- 1— α -硫丹;
- 2— β -硫丹;
- 3—内标物(邻苯二甲酸二正辛酯)。

图 2 硫丹乳油气相色谱图

4.3.2.6 计算

试样中硫丹的质量分数 w_2 (%)按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot w_p}{r_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- r_1 ——标样溶液中,硫丹与内标物峰面积比的平均值;
- r_2 ——试样溶液中,硫丹与内标物峰面积比的平均值;
- m_1 ——硫丹标样的质量,单位为克(g);
- m_2 ——试样的质量,单位为克(g);
- w_p ——标样中硫丹的质量分数,以(%)表示。

试样中硫丹的两种异构体比 α/β 按式(4)计算:

$$\alpha/\beta = \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A_1 ——试样溶液中 α -硫丹的峰面积;

A_2 ——试样溶液中 β -硫丹的峰面积。

4.3.2.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 0.5%,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 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.6 乳液稳定性试验

试样用标准硬水稀释 200 倍,按 GB/T 1603 进行试验,上无浮油、下无沉淀为合格。

4.7 低温稳定性试验

按 GB/T 19137 中“乳剂和均相液体制剂”进行,离心管底部析出物的体积不超过 0.3 mL 为合格。

4.8 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136 中“液体制剂”进行。热贮后的硫丹质量分数允许降至热贮前测得质量分数的 97%,乳液稳定性仍应符合标准要求。

4.9 产品的检验和验收

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 硫丹乳油的标志、标签和包装,应符合 GB 4838 的规定。

5.2 硫丹乳油包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.3 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。

5.4 安全:本品属高毒有机氯农药,吞噬和吸入均有毒,可经皮肤渗入。使用本品时要戴护镜和胶皮手套以及其他必要的防护衣物。如皮肤、眼睛不慎沾上本品,应立即用大量清水冲洗。误服者立即用盐水或芥末水催吐并立即送医院急救。

5.5 保证期:在规定的贮存、运输条件下,硫丹乳油的保证期,从生产日期算起为 2 年。

附 录 A
(资料性附录)

液相色谱测定硫丹质量分数和 α/β 的方法

A.1 方法提要

试样用异辛烷+二氧六环溶解,以异辛烷+二氧六环+甲醇为流动相,使用 Lichrosphere SI-60 为填充物的不锈钢柱和紫外检测器,对试样中的硫丹进行正相液相色谱分离和测定。

A.2 试剂和溶液

异辛烷:色谱纯;
二氧六环:色谱纯;
甲醇:色谱纯;
硫丹标样:已知质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

A.3 仪器

液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器和定量进样阀;
色谱数据处理机或色谱工作站;
色谱柱:4.6 mm(i. d.) \times 200 mm 不锈钢柱,内装 Lichrosphere SI-60、5 μ m 填充物(或具有相同柱效的其他正相色谱柱);
过滤器:滤膜孔径约 0.45 μ m;
微量进样器:50 μ L。

A.4 液相色谱操作条件

流动相: ψ (异辛烷:二氧六环:甲醇)=97.5:2.5:0.3;
流动相流量:1.5 mL/min;
柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}$ C);
检测波长:230 nm;
进样体积:10 μ L;
保留时间: α -硫丹约 3.1 min、 β -硫丹约 12.3 min。

上述液相色谱操作条件,系典型操作参数。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。典型的硫丹乳油的液相色谱图见图 A.1。

A.5 测定步骤

A.5.1 标样溶液的配制

称取硫丹标样 0.02 g(精确至 0.000 02 g),置于 50 mL 容量瓶中,加入 40 mL 流动相,放入超声波浴槽中超声溶解 10 min。取出,冷却至室温后,用流动相定容,摇匀。

A.5.2 试样溶液的配制

称取含硫丹 0.02 g 的试样(精确至 0.000 02 g),置于 50 mL 容量瓶中,加入 40 mL 流动相,放入超声波浴槽中超声溶解 10 min。取出,冷却至室温后,用流动相定容,摇匀。

A.5.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针硫丹峰面积相对变

GB/T 20437—2006

化小于 1.2% 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

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硫丹($\alpha+\beta$)的峰面积分别进行平均。试样中硫丹($\alpha+\beta$)的质量分数 w_3 (%)按式(A.1)计算:

$$w_3 = \frac{A_2 \times m_1 \times w_p}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中硫丹($\alpha+\beta$)峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中硫丹($\alpha+\beta$)峰面积的平均值;

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_p ——硫丹标样中硫丹($\alpha+\beta$)的质量分数,以(%)表示。

试样中硫丹的两种异构体比 α/β 按式(A.2)计算:

$$\alpha/\beta = \frac{A_1}{A_2} \dots\dots\dots (A.2)$$

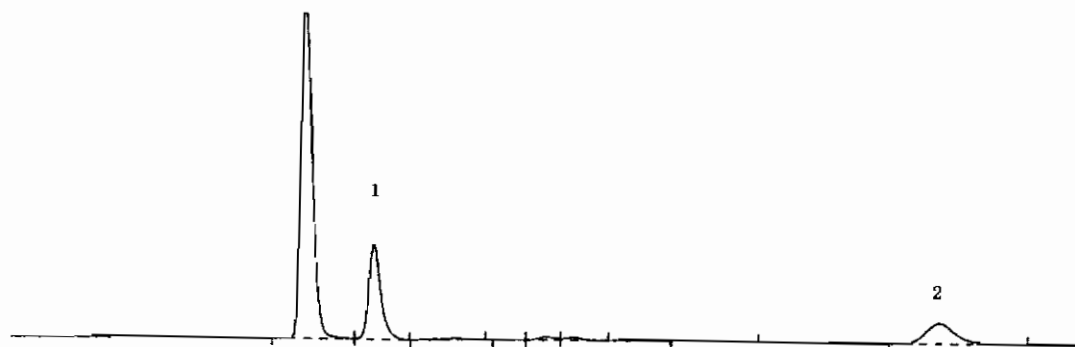
式中:

A_1 ——试样溶液中 α -硫丹的峰面积;

A_2 ——试样溶液中 β -硫丹的峰面积。

A.7 允许差

硫丹质量分数的两次平行测定结果之差,应不大于 0.5%,取其算术平均值作为测定结果。



1 — α -硫丹;

2 — β -硫丹。

图 A.1 硫丹乳油的液相色谱图