



中华人民共和国国家标准

GB/T 19604—2017
代替 GB/T 19604—2004

毒死蜱原药

Chlorpyrifos technical material

2017-11-01 发布

2018-05-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 19604—2004《毒死蜱原药》，与 GB/T 19604—2004 相比，主要技术变化如下：

——毒死蜱质量分数由不低于 95.0% 修订为不低于 97.0%；

——丙酮不溶物由不高于 0.5% 修订为不高于 0.2%；

——增加了治螟磷控制指标。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

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：沈阳化工研究院有限公司。

本标准参加起草单位：南京红太阳股份有限公司、浙江新农化工股份有限公司、江苏宝灵化工股份有限公司、山东天成生物科技有限公司、安徽华星化工股份有限公司、利尔化学股份有限公司、江苏克胜集团股份有限公司。

本标准主要起草人：侯春青、李东、刘奎涛、蔡河财、殷汉军、李亮、殷宏树、刘惠华、吴重言。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 19604—2004。

毒死蜱原药

1 范围

本标准规定了毒死蜱原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。

本标准适用于由毒死蜱及其生产中产生的杂质组成的毒死蜱原药。

注：毒死蜱及其相关杂质治螟磷的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19138 农药丙酮不溶物测定方法

GB/T 28135 农药酸(碱)度测定方法 指示剂法

3 要求

3.1 外观

浅棕色至白色固体。

3.2 技术指标

毒死蜱原药应符合表 1 要求。

表 1 毒死蜱原药控制项目指标

项 目	指 标
毒死蜱质量分数/%	≥ 97.0
治螟磷质量分数/%	≤ 0.3
水分/%	≤ 0.3
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)/%	≤ 0.1
丙酮不溶物*/%	≤ 0.2
* 正常生产时,丙酮不溶物每 3 个月至少测定一次。	

4 试验方法

安全提示:使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 修约值比较法进行。

4.2 抽样

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

4.3 鉴别试验

红外光谱法——试样与毒死蜱标样在 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ~ $400\ \text{cm}^{-1}$ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。毒死蜱标样红外光谱图见图 1。

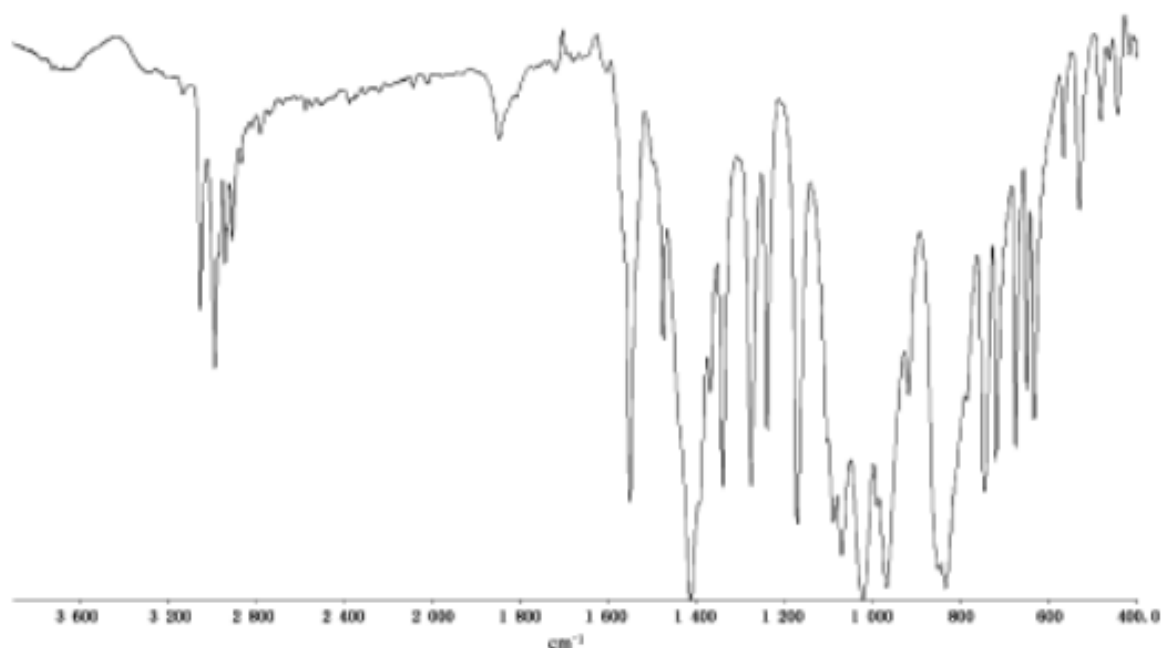


图 1 毒死蜱标样的红外光谱图

液相色谱法——本鉴别试验可与毒死蜱质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中毒死蜱的色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

气相色谱法——本鉴别试验可与毒死蜱质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中毒死蜱的色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.4 毒死蜱质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用流动相溶解,以乙腈+水+冰乙酸为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器在

波长 290 nm 下,对试样中的毒死蜱进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。毒死蜱质量分数的测定也可采用气相色谱法,色谱操作条件参见附录 B。当发生质量争议时,以液相色谱法为仲裁法。

4.4.2 试剂和溶液

乙腈;色谱级。

冰乙酸。

水;超纯水或新蒸二次蒸馏水。

毒死蜱标样:已知质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪;具有可变波长紫外检测器。

色谱数据处理机或色谱工作站。

色谱柱;200 mm×4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具等同效果的色谱柱)。

过滤器;滤膜孔径约 0.45 μm 。

定量进样管;5 μL 。

超声波清洗器。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相: ϕ (乙腈:水:冰乙酸)=82:17.5:0.5,经滤膜过滤,并进行脱气。

流速;1.0 mL/min。

柱温;室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$)。

检测波长;290 nm。

进样体积;5 μL 。

保留时间;毒死蜱 约 6.5 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。典型的毒死蜱原药高效液相色谱图见图 2。



说明:

1——毒死蜱。

图 2 毒死蜱原药的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)毒死蜱标样于 100 mL 容量瓶中,用流动相定容至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含毒死蜱 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的试样于 100 mL 容量瓶中,用流动相定容至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。

4.4.5.3 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,直至相邻两针毒死蜱峰面积相对变化小于 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。

4.4.5.4 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毒死蜱峰面积分别进行平均。试样中毒死蜱的质量分数按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w_1 ——试样中毒死蜱的质量分数, %;
- A_2 ——试样溶液中,毒死蜱峰面积的平均值;
- m_1 ——毒死蜱标样的质量,单位为克(g);
- w ——毒死蜱标样的质量分数, %;
- A_1 ——标样溶液中,毒死蜱峰面积的平均值;
- m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.4.6 允许差

毒死蜱质量分数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。

4.5 治螟磷质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以正十八烷为内标物,使用 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的治螟磷进行气相色谱分离和测定。

4.5.2 试剂和溶液

丙酮。

治螟磷标准品:已知质量分数, $w \geq 94.0\%$ 。

内标物:正十八烷,应不含有干扰色谱分析的杂质。

内标溶液:称取正十八烷 0.01 g(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 容量瓶中,用丙酮溶解定容,摇匀备用。

4.5.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱柱:HP-5 30 m×0.32 mm (内径)毛细管柱,液膜厚 0.25 μm。

微量进样器:10 μL。

4.5.4 色谱操作条件

温度:柱温 130 °C (保持 30 min),升温至 260 °C (30 °C/min)(保持 8 min),汽化室 230 °C,检测器 280 °C。

气体流量(mL/min):载气(N₂)2.0,氢气 30,空气 300。

分流比:30:1。

进样量:1.0 μL。

保留时间:治螟磷约 17.3 min,正十八烷约 28.1 min,毒死蜱约 33.6 min。

上述操作条件为典型操作系数,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当的调整,以期获得最佳效果,典型的毒死蜱原药中治螟磷测定的气相色谱图见图 3。



说明:

1——治螟磷;

2——正十八烷;

3——毒死蜱。

图 3 毒死蜱原药中治螟磷测定的气相色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的配制

称取治螟磷标样 0.03 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 容量瓶中,加入丙酮定容至刻度,再用移液管移取 1 mL 溶液至一具塞玻璃瓶中,并用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的配制

称取含毒死蜱 1 g(精确至 0.000 1 g)的试样于一具塞玻璃瓶中,用 4.5.5.1 的同一移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.5.5.3 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,计算各针相对响应值的重复性。待相邻两针相对响应值变化小于 10%时,按照下列顺序进行气相色谱分析:标样溶液,试样溶液,试样溶液,标样溶液。

4.5.6 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的治螟磷与内标物峰面积之比,分别进行平均。治螟磷的质量分数按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{r_2 \times m_1 \times w}{10 \times r_1 \times m_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- w_2 ——试样中治螟磷的质量分数, %;
- r_2 ——两针试样溶液中治螟磷与内标物峰面积之比的平均值;
- m_1 ——治螟磷标样的质量,单位为克(g);
- w ——标样中治螟磷的质量分数, %;
- 10——标样溶液的稀释倍数;
- r_1 ——两针标样溶液中治螟磷与内标物峰面积之比的平均值;
- m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.5.7 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于 30%;取其算术平均值作为测定结果。

4.6 水分的测定

按 GB/T 1600 中“卡尔·费休法”进行。

4.7 酸度的测定

按 GB/T 28135 进行。使用甲基红与溴甲酚绿混合指示剂。



4.8 丙酮不溶物的测定

按 GB/T 19138 进行。

4.9 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5 标志、标签、包装、贮运、安全和验收期

5.1 标志、标签、包装

毒死蜱原药的标志、标签和包装应符合 GB 3796 的规定。

毒死蜱原药可用清洁、干燥、衬塑钢桶或纸板桶包装,每桶净含量一般为 25 kg,也可根据用户要求或订货协议采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。

5.2 贮运

包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

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。

5.3 安全

本品属中等毒性杀虫剂。使用本品时要戴防护镜和胶皮手套,穿必要的防护衣物。施药后应用肥皂和清水冲洗。误服者应立即送医院对症治疗。

5.4 验收期

毒死蜱原药的验收期为1个月。从收货之日起,在1个月内完成产品的质量验收,其各项指标均应符合标准要求。

附录 A
(资料性附录)

毒死蜱及其相关杂质治螟磷的其他名称、结构式和基本物化参数

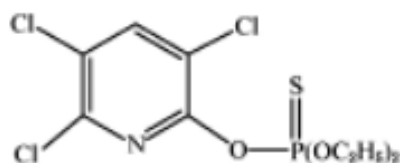
A.1 本产品有效成分毒死蜱的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称:chlorpyrifos

CAS 登录号:2921-88-2

化学名称:*O,O*-二乙基 *O*-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯

结构式:



实验式: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

相对分子质量:350.6

生物活性:杀虫

熔点: $42\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 43.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, g/kg):水中 1.4 mg/L($25\text{ }^{\circ}\text{C}$);苯 7 900,丙酮 6 500,氯仿 6 300,二硫化碳 5 900,乙醚 5 100,二甲苯 5 000,异辛醇 790,甲醇 450。

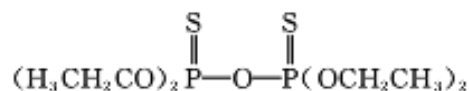
稳定性:在通常的贮存条件下稳定,其水解速率随 pH 值、温度升高而加速,在铜和其他金属存在时生成螯合物,水解半衰期 DT_{50} 为 1.5 d(pH 为 8, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)至 100 d(磷酸缓冲溶液 pH 为 7, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

A.2 本产品中杂质治螟磷的名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称:sulfotep

化学名称:*O,O,O,O'*-四乙基二硫代焦磷酸酯

结构式:



实验式: $C_8H_{20}O_5P_2S_2$

相对分子质量:322.32

蒸汽压:为 $1.4\times 10^4\text{ Pa}$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

溶解度:在水中溶解度为 10 mg/L,易溶于大多数有机溶剂。

稳定性:不易水解,降解半衰期分别为 10.7 d(pH 4)、8.2 d(pH 7)和 9.1 d(pH 9)($22\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

附录 B
(资料性附录)
毒死蜱的气相色谱测定方法

B.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二正戊酯为内标物,使用 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的毒死蜱进行气相色谱分离和测定。

B.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

毒死蜱标准品:已知质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

内标物:邻苯二甲酸二正戊酯,应不含有干扰色谱分析的杂质。

内标溶液:称取邻苯二甲酸二正戊酯 4 g(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解,定容,摇匀备用。

B.3 仪器

气相色谱仪,具有氢火焰离子化检测器。

色谱柱:HP-5 30 m×0.32 mm(内径)毛细管柱,液膜厚 0.25 μm 。

微量进样器:10 μL 。

B.4 色谱操作条件

温度:柱温 180 $^{\circ}\text{C}$,汽化室 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

气体流量(mL/min):载气(N_2)2.0,氢气 30,空气 300。

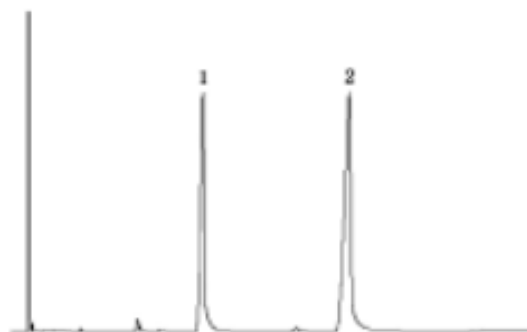
分流比:30:1。

进样量:1.0 μL 。

保留时间:毒死蜱 约 7.8 min,邻苯二甲酸二正戊酯 约 13.1 min。

上述操作条件为典型操作系数,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当的调整,以期获得最佳效果,典型的毒死蜱原药中毒死蜱与内标物的气相色谱图见图 B.1。





说明:

1——毒死蜱;

2——邻苯二甲酸二正戊酯.

图 B.1 毒死蜱原药中毒死蜱与内标物的气相色谱图

B.5 测定步骤

B.5.1 标样溶液的配制

称取毒死蜱标样 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

B.5.2 试样溶液的配制

称取含毒死蜱 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的试样于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

B.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,计算各针相对响应值的重复性。待相邻两针相对响应值变化小于 1.5% 时,按照下列顺序进行气相色谱分析:标样溶液,试样溶液,试样溶液,标样溶液。

B.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的毒死蜱与内标物峰面积之比,分别进行平均。试样中毒死蜱的质量分数按式(B.1)计算:

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

式中:

w_1 —— 试样中毒死蜱的质量分数, %;

r_2 —— 两针试样溶液中毒死蜱与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 —— 毒死蜱标样的质量, 单位为克(g);

w —— 标样中毒死蜱的质量分数, %;

r_1 ——两针标样溶液中毒死蜍与内标物峰面积之比的平均值；

m_2 ——试样的质量，单位为克(g)。

B.7 允许差

毒死蜍质量分数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。
