

前 言

本标准是对 GB 333—79(89)《滴滴涕原粉》的修订。

修订后的行业标准,在内容和形式上作了以下改动:

- 1 将标准名称由《滴滴涕原粉》改为《滴滴涕原药》。
- 2 取消了产品的分等分级。
- 3 取消了凝固点、水解氯含量指标及其测定方法。
- 4 增加了“引用标准”一章。
- 5 在试验方法一章,等效采用了 WHO 气相色谱法代替原重量法作为测定 4,4'-滴滴涕含量的方法,并补充了方法提要和允许差,明确了极限数值处理采用修约值比较法。
- 6 取消了检验规则一章,将其主要内容“抽样”和“验收规则”作为两条,分别放入试验方法一章的开头和结尾。
- 7 关于标题的改变由“主题内容与适用范围”改为“范围”,“技术要求”改为“要求”,“检验方法”改为“试验方法”,“包装、标志、贮存、运输”改为“标志、标签、包装、贮运”;在最后一章,补充了有关“安全”和“保证期”的内容。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准自实施之日起,代替 GB 333—79(89)。

本标准由中华人民共和国化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院归口。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院负责起草,扬州农药厂参加起草。

本标准主要起草人:侯宇凯、王学诚、樊文中、杨建、祁恩和、高志一。

本标准于 1964 年首次发布,1979 年、1983 年和 1989 年进行了修订和确认。

滴滴涕原药

代替 GB 333—79(89)

DDT technical

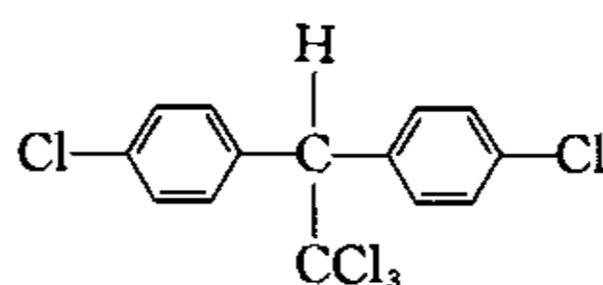
滴滴涕的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：DDT

CIPAC 数字代号：3

化学名称：2,2-双(对氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷

结构式：



实验式： $C_{14}H_9Cl_5$

相对分子质量：354.49(按 1993 国际相对原子质量计)；

生物活性：杀虫；

熔点(°C)：108.5；

蒸汽压(20°C)： 2.5×10^{-2} mPa；

溶解度：几乎不溶于水，中度溶于一些石油醚和其他极性溶剂，易溶于大多数芳烃和氯代烃溶剂；

稳定性：在碱性介质中不稳定，高于熔点温度，可脱掉氯化氢，生成无活性化合物，在一般条件下稳定。

1 范围

本标准规定了滴滴涕原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由滴滴涕及其生产中产生的杂质组成的滴滴涕原药。

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，使用本标准的各方都应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—89 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 1250—89 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1600—79(89) 农药水分测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—79(89) 商品农药采样方法

GB 3796—83 农药包装通则

GB/T 4946—85 气相色谱法术语

3 要求

3.1 外观:白色或浅黄色块状($\leq 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$)或片状固体。

3.2 滴滴涕原药应符合表1要求。

表1 滴滴涕原药控制项目指标

%

项 目	指 标
4,4'-滴滴涕含量 \geq	70.0
水分 \leq	0.4
丙酮不溶物 \leq	0.4
酸度(以 H_2SO_4 计) \leq	0.3

注:丙酮不溶物每季度至少检验一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 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 250 g。

4.2 鉴别试验

气相色谱法:本鉴别试验可与滴滴涕含量测定同时进行。在相同的操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液 4,4'-滴滴涕的保留时间,其相对差应在 1.5% 以内。

4.3 4,4'-滴滴涕含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以二硝基联苯作内标物,使用 5%OV-210/Chromosorb W-HP 为填充物的玻璃柱和火焰离子化检测器,对试样中的 4,4'-滴滴涕进行分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

4,4'-滴滴涕标样;已知纯度, $\geq 99.0\%$;

内标物:2,2'-二硝基联苯,应不含有干扰分析的杂质;

固定液:OV-210;

载体:Chromosorb W-HP, 125~194 μm ;

内标溶液:称取 2,2'-二硝基联苯 28.00 g,置于 1 000 mL 容量瓶中,加入三氯甲烷溶解,并稀释至刻度,摇匀。密封、低温下保存,四周之内稳定,使用前温热至室温。

4.3.3 仪器

气相色谱仪:具火焰离子化检测器;

色谱数据处理机;

色谱柱:1.83 m \times 2 mm(id)玻璃柱;

柱填充物:将 OV-210 固定液涂渍在 Chromosorb W-HP(125~194 μm)载体上,固定液:(载体+固定液)=5:100(m/m)。

4.3.4 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍

按常规方法进行。

b) 色谱柱的填充

将一小漏斗接到洗净干燥的色谱柱的出口,分次把制备好的填充物填入柱内,同时不断轻敲柱壁,

直至填到离柱出口 1.5 cm 处为止。将漏斗移至色谱柱的入口,在柱出口端塞一小团经硅烷化处理的玻璃棉,通过橡胶管接到真空泵上,开启真空泵,继续缓缓加入填充物,并不断轻敲柱壁,使其填充的均匀紧密。填充完毕,在入口端也塞一小团玻璃棉,并适当压紧,以保持柱填充物不被移动。

c) 色谱柱的老化

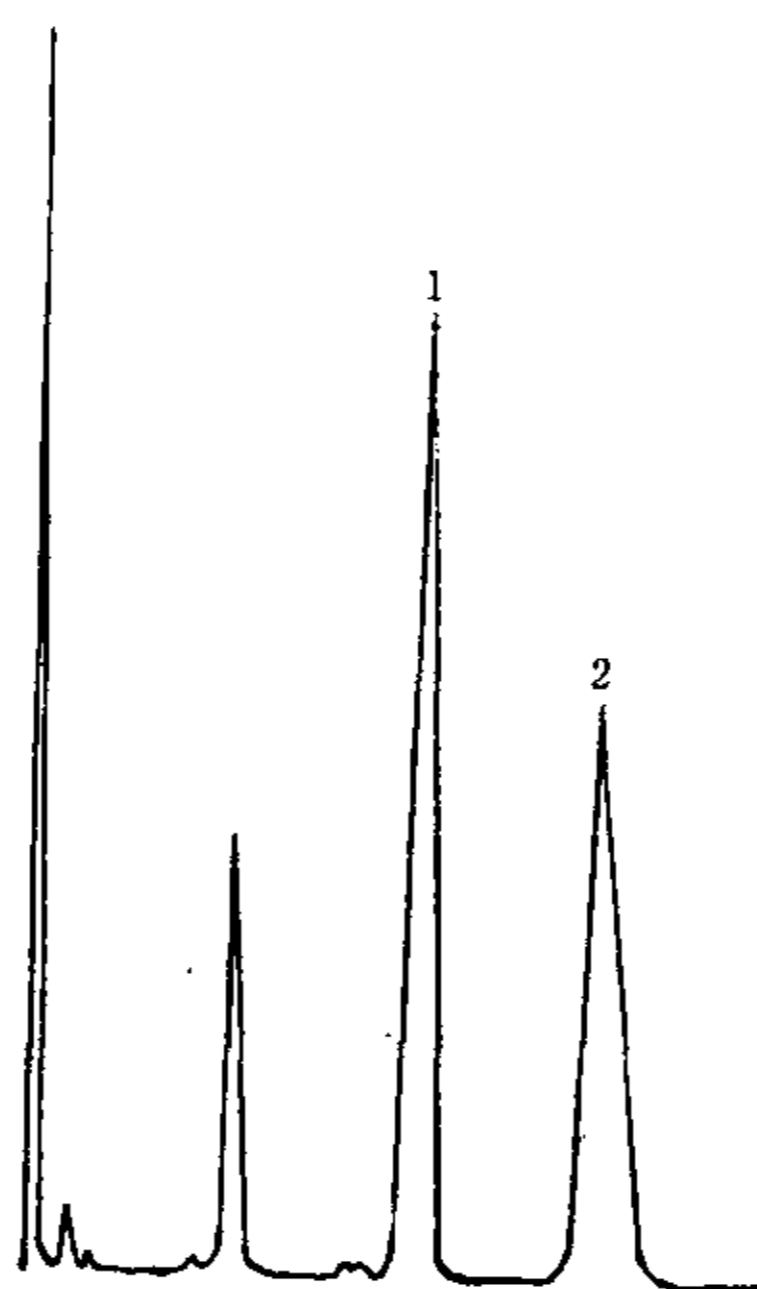
将色谱柱入口端与气化室相连,出口端暂不接检测器,以 20 mL/min 的流量通入载气(N₂),分阶段升温至 250℃,并在此温度下至少老化 48 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

温度(℃):柱室 170,气化室 250,检测器室 275;

气体流量(mL/min):载气(N₂)30,氢气 30,空气 300;

保留时间(min):4,4'-滴滴涕 12.4,内标物 19.5(见图 1)。



1—4,4'-滴滴涕;2—内标物

图 1 滴滴涕原药气相色谱图

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。

4.3.6 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取 4,4'-滴滴涕标样 0.2 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用移液管依次加入 5 mL 内标溶液和 20 mL 三氯甲烷,塞紧瓶塞,摇动使标样完全溶解,并充分混匀。

b) 试样溶液的配制

称取约含 0.2 g 4,4'-滴滴涕的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用与 a)同一支移液管,向瓶内加入 5 mL 内标溶液和 20 mL 三氯甲烷,塞紧瓶塞,摇动使试样完全溶解并充分混匀。

计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序,进行气相色谱分析。

4.3.7 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 4,4'-滴滴涕与内标物峰面积之比,分别进行平均。用质量百分数表示的 4,4'-滴滴涕含量 X_1 ,按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot P}{r_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中: r_1 ——标样溶液中,4,4'-滴滴涕与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,4,4'-滴滴涕与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——标样中4,4'-滴滴涕含量的质量百分数。

4.3.8 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。

4.4 水分的测定

按GB/T 1600中的卡尔·费休法进行。

4.5 丙酮不溶物的测定

4.5.1 试剂

丙酮:经无水硫酸钠干燥。

4.5.2 仪器

锥形烧瓶:具玻璃磨口接头,250 mL;

回流冷凝器:与锥形瓶配套;

古氏坩埚或玻璃砂芯坩埚:3#。

4.5.3 测定步骤

称取试样10 g(精确至0.01 g),放入锥形瓶中,加入丙酮150 mL,小心加热回流至所有可溶物溶解,用已恒重的玻璃砂芯坩埚过滤溶液,用20 mL丙酮分数次洗涤,抽滤。将坩埚置于110℃烘箱中干燥30 min,取出冷至室温,称量。以质量百分数表示的丙酮不溶物含量 X_2 ,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_1 ——恒重后坩埚与不溶物的质量,g;

m_0 ——坩埚的质量,g;

m ——试样的质量,g。

4.6 酸度的测定

4.6.1 试剂和溶液

丙酮;

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

甲基红指示液:2 g/L乙醇溶液。

4.6.2 测定步骤

称取试样5 g(精确至0.01 g),置于250 mL锥形瓶中,加入丙酮25 mL,使试样完全溶解,再加水70 mL,盖紧瓶塞,猛烈摇动后,加数滴甲基红指示液,用0.02 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至由红色变为黄色为终点。同时做试剂空白测定。

以质量百分数表示的试样酸度 X_3 (以 H_2SO_4)计,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{c \cdot (V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,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_0 ——滴定空白溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

m ——试样的质量,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。

4.7 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 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、贮运

- 5.1 滴滴涕原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 中的有关规定,并有商标。作为商品流通的原药还应有生产许可证号。
- 5.2 滴滴涕原药一般用内衬塑料袋的麻袋或聚丙烯编织袋包装,每袋净重不超过 80 kg。
- 5.3 根据用户要求或订货协议,可以采用其他形式的包装,但要符合 GB 3796 中的有关规定。
- 5.4 包装件应贮存在通风、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:滴滴涕是一种非内吸性、强胃毒和触杀性有机氯杀虫剂。避免误食和与皮肤接触。万一发生中毒,应请医生对症处置。
- 5.7 保证期:在规定的贮运条件下,滴滴涕原药的保证期,从生产日期算起为 2 年。

附录 A

(标准的附录)

4,4'-滴滴涕含量的气相色谱测定方法

(可用于生产控制分析)

A1 方法提要

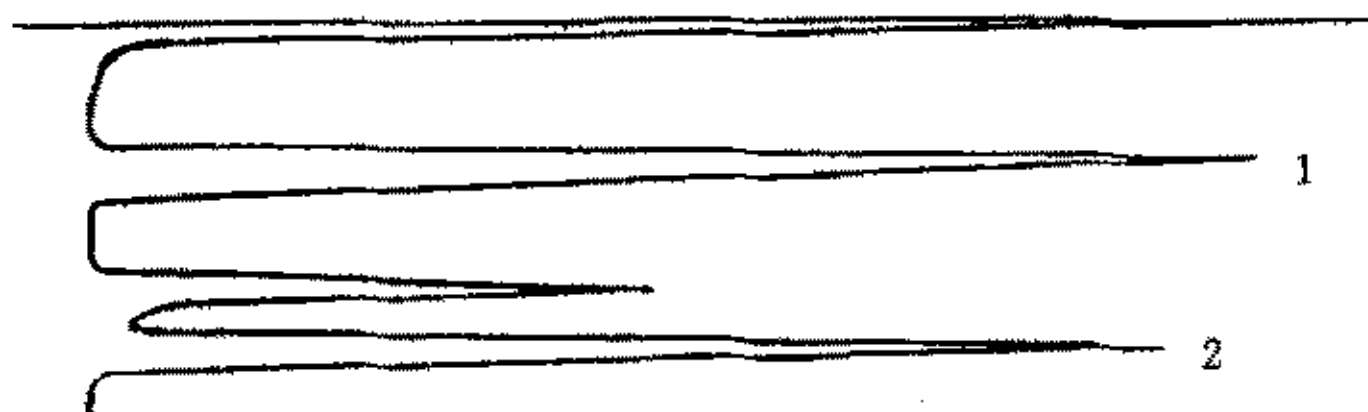
试样用含有内标的三氯甲烷溶液溶解,使用 5%OV-17/Chromosorb W-HP 为填充物的玻璃柱和 FID 检测器,对试样中的 4,4'-滴滴涕进行气相色谱分离和测定。

A2 气相色谱操作条件

温度(°C):柱室 220,气化室 270,检测器室 270;

气体流量(mL/min):载气(N₂)25,氢气 35,空气 400;

保留时间(min):4,4'-滴滴涕 15.64,内标物(邻苯二甲酸二正戊酯)7.28。



1—内标物;2—4,4'-滴滴涕

图 A1 滴滴涕原药气相色谱图