

前 言

本标准的产品质量控制项目是以中华人民共和国化工行业标准 HG/T 2467.1—1996《农药原药产品标准编写规范》为依据确定的。

本标准有效成分的试验方法等同采用国际农药分析合作理事会(CIPAC)方法——高效液相色谱法。

本标准由中华人民共和国原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。

本标准主要起草单位：湖南化工研究院。

本标准参加起草单位：湖南海利化工股份有限公司试验工场、山东华阳农药化工集团公司、江苏铜山农药总厂。

本标准主要起草人：黄湘云、周志纯、刘志娟、刘自友、郑静宇、邵珠民。

中华人民共和国化工行业标准

克百威原药

HG 3621—1999

Carbofuran Technical

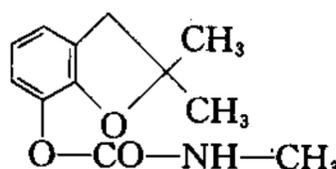
克百威其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称:Carbofuran

CIPAC 数字代号:276

化学名称:2,3-二氢-2,2-二甲基苯并呋喃-7-基 N-甲基氨基甲酸酯

结构式:



实验式: $C_{12}H_{15}NO_3$

相对分子质量:221.3(按 1993 年国际相对原子质量计)

生物活性:杀虫

熔点($^{\circ}C$):151~152

蒸气压($33^{\circ}C$):2.7 MPa

溶解度(g/L, $25^{\circ}C$):水中 0.7;丙酮中 150;二甲基甲酰胺中 270;乙腈中 140;环己酮中 90;苯中 40;乙醇中 40;微溶于石油醚和二甲苯。

稳定性: $180^{\circ}C$ 开始分解;在酸性介质中较稳定,碱性中不稳定,温度和碱性对水解速度的影响较大。

1 范围

本标准规定了克百威原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于克百威及其生产中产生的杂质组成的克百威原药。

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 190—1990 危险货物包装标志

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 1250—1989 极限数值的表示法和判定方法

GB/T 1600—1979(1989) 农药水分测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1983 农药包装通则

3 要求

3.1 外观:白色或灰白、浅黄色结晶,无可见外来杂质。

3.2 克百威原药应符合表1要求。

表1 克百威原药控制项目指标

项 目		指 标		
		优等品	一等品	合格品
克百威含量,%	≥	98.0	96.0	93.0
呋喃酚(2,3-二氢-2,2-二甲基-7-羟基苯并呋喃),%	≤	0.2	0.3	0.4
水分,%	≤	0.2	0.4	1.0
丙酮不溶物,%	≤	0.2	0.2	0.2
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计),%	≤	0.05	0.05	0.1

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—1979(1989)中“原药采样”方法进行,用随机数表法确定抽样包装件数。最终抽样量应不少于 250 g。

4.2 鉴别试验

本鉴别试验可与克百威含量的测定同时进行。在相同的高效液相色谱(HPLC)操作条件下,试样溶液某一色谱峰保留时间与标样溶液克百威色谱峰的保留时间的相对差值应在 1.5%以内。

4.3 克百威含量测定

4.3.1 方法提要

试样用含有苯乙酮作为内标物的甲醇溶解,以甲醇+水为流动相,使用以 C₁₈键合固定相为填充物的不锈钢柱和紫外检测器,对试样中克百威进行高效液相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

甲醇:液相色谱纯,经 0.5 μm 滤膜过滤。

水:二次重蒸水,经 0.5 μm 滤膜过滤。

克百威标样:已知含量,大于等于 99.0%。

呋喃酚(2,3-二氢-2,2-二甲基-7-羟基苯并呋喃)。

内标物:苯乙酮,应不含有干扰分析的杂质。

内标溶液:称取 1 000 mg 苯乙酮用甲醇稀至 1 000 mL 摇匀。

4.3.3 仪器、设备

高效液相色谱仪:具可变波长紫外检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:250 mm×4.6 mm(id)不锈钢柱,内装 C₁₈键合固定相,5 μm。

保护柱:长 20 mm×4.6 mm(id)不锈钢柱,内装 C₁₈键合固定相,5 μm。

进样器:50 μL。

4.3.4 高效液相色谱操作条件

流动相:甲醇+水=1+1(体积比),如有柱上分解的迹象发生,可加入磷酸(每升 3 至 5 滴)。

流量:1 mL/min。

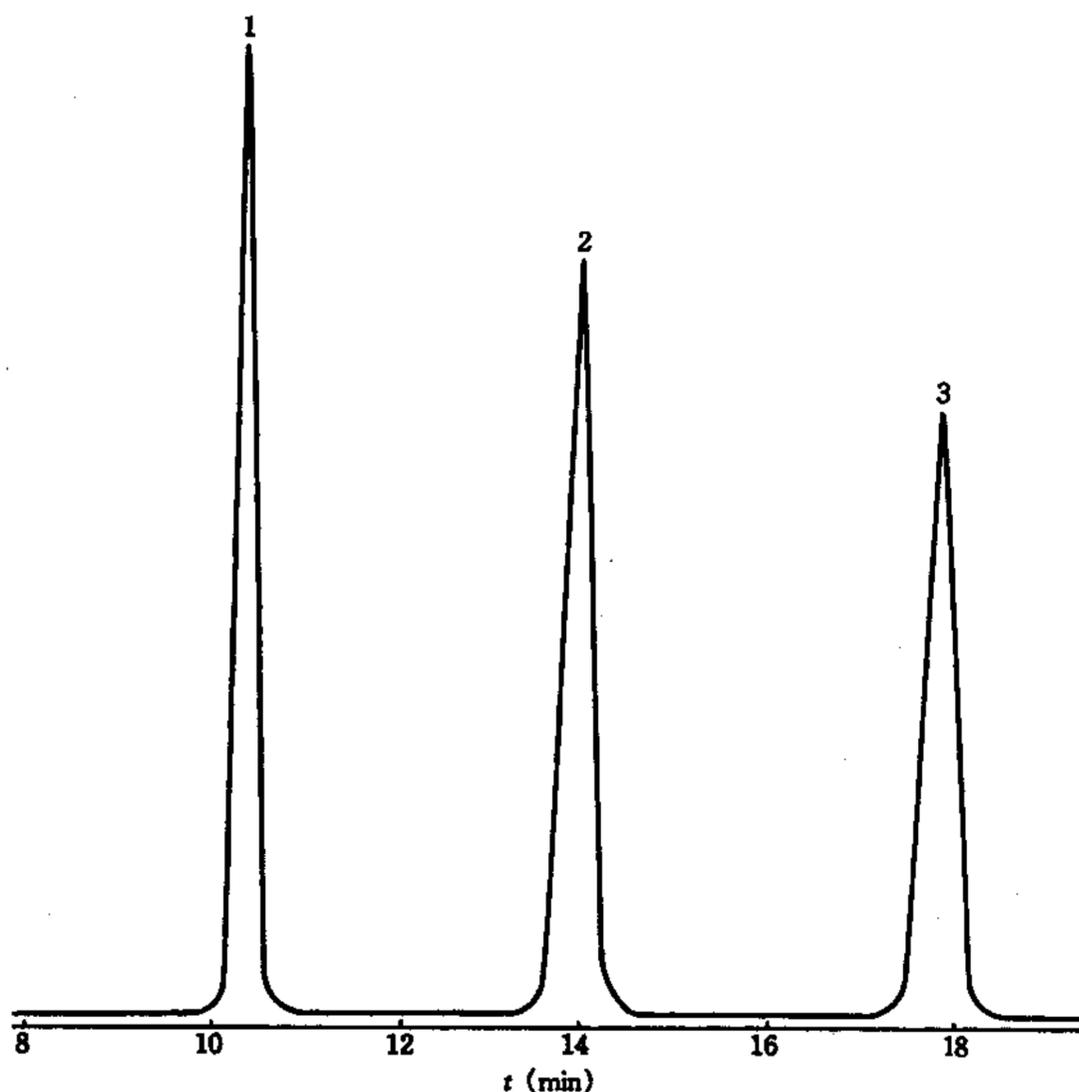
柱温:40℃。

检测波长:280 nm。

进样体积:10 μ L。

检测器灵敏度:满刻度 0.2 吸光度。

保留时间:克百威约 14 min;内标物约 10 min;呋喃酚约 18 min。



1—内标物(苯乙酮);2—克百威;3—呋喃酚

图 1 克百威原药(加内标物、呋喃酚)高效液相色谱图

上述操作参数是典型的(见图 1),可根据仪器特点对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。

4.3.5 柱子最佳化

设置柱温 40 $^{\circ}$ C,测定克百威的保留时间(最好在 12~15 min 之间),必要时可改变流动相组成配比,测定苯乙酮对克百威的保留时间和分离度。如果苯乙酮没有与克百威完全分离,可减少流动相中甲醇比例。这可导致在某些柱子上克百威的保留时间大于 15 min。测定呋喃酚的保留时间,如果它干扰克百威,需再最佳化。以 5 $^{\circ}$ C 间隔增加或减少柱温,改变流动相配比以保持克百威和苯乙酮的分离度和保留时间不变。注意呋喃酚的保留时间和分离度,当呋喃酚及其他杂质与克百威完全分离时,试样分析可以开始。

4.3.6 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取克百威标准样约 45 mg(准确到 0.000 1 g)及呋喃酚约 45 mg 于 100 mL 容量瓶中,用移液管加入 50 mL 内标溶液,混匀,再加入 50 mL 重蒸水,摇匀,经超声脱气及孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤。

b) 试样溶液的配制

称取含有约 45 mg 克百威试样(准确至 0.000 1 g)于 100 mL 容量瓶中,用与 a) 同一支移液管加入 50 mL 内标溶液,混匀,再加入 50 mL 重蒸水,摇匀,经超声脱气及孔径为 0.45 μ m 滤膜过滤。

c) 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,重复注入标准溶液,计算每次进样的相对响应值,待相邻两针的相对响应值变化小于1%,按照标样溶液、样品溶液、样品溶液、标样溶液的顺序进行测定。

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克百威与内标物峰面积之比,分别进行平均。

以质量百分数表示的克百威含量(X_1)按式(1)计算:

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

式中: r_1 ——标样溶液中,克百威与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,克百威与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——克百威标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——标样中克百威的质量百分含量。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于1.2%。

4.4 呋喃酚含量的测定

4.4.1 方法提要

呋喃酚在酸性条件下与亚硝酸钠进行反应生成亚硝基呋喃酚,加入甲胺溶液后形成黄色的醌型结构化合物,于波长436 nm处进行分光光度测定。

4.4.2 试剂和溶液

盐酸。

亚硝酸钠。

丙酮。

甲胺水溶液:化学纯(也可用气态甲胺经蒸馏水吸收后,测定含量后使用)。

盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

甲胺水溶液:25 g/L,用盐酸标准溶液滴定测其精确浓度。

亚硝酸钠水溶液:1.0 mol/L,称取1.7 g亚硝酸钠置于25 mL容量瓶中,用蒸馏水稀至刻度摇匀(当天使用)。

呋喃酚标准溶液:称取含量大于等于98.0%呋喃酚约40 mg(准至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,加丙酮定容,摇匀,取此液2.5 mL于25 mL容量瓶中,加丙酮定容,摇匀,此液呋喃酚浓度约为0.08 mg/mL。

4.4.3 仪器、设备

分光光度计。

恒温水浴:控制精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

刻度比色管:25 mL。

容量瓶:25、50、250 mL。

移液管:1、2 mL 刻度移液管。

4.4.4 测定步骤

称取克百威原药0.01~0.02 g(准确至0.000 2 g),置于25 mL刻度比色管中,加入2 mL丙酮使之溶解。准确加入0.1 mol/L盐酸溶液1.5 mL,摇匀,沿比色管壁加入1.0 mol/L亚硝酸钠2 mL,准确振荡1 min后置于40°C恒温水浴中加热20 min,取出比色管,冷却至室温,再用1 mL移液管加入25 g/L甲胺水溶液0.5 mL,加水稀释至10 mL,摇匀。溶液置于1 cm比色皿中,在波长436 nm处测其吸光度。同时,准确吸取呋喃酚标准溶液1 mL,置于25 mL比色管中,补加1 mL丙酮。以下操作与试样相同。

4.4.5 计算

以质量百分数表示的游离酚(以呋喃酚计)含量(X_2)按式(2)计算。

$$X_2 = \frac{m_1 A_2}{m_2 A_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： m_1 ——标准溶液呋喃酚的质量，mg；

m_2 ——样品溶液的质量，mg；

A_1 ——标样溶液的吸光度；

A_2 ——试样溶液的吸光度。

4.4.6 允许差

两次平行测定的差值不应大于 0.02%。

4.5 水分测定

按 GB/T 1600—1979(1989)中的卡尔·费休永停电位终点法进行。

4.6 丙酮中固体不溶物的测定

4.6.1 试剂和溶液

丙酮：经无水硫酸钠干燥。

4.6.2 仪器、设备

锥形烧瓶：具玻璃磨口接头，250 mL。

回流冷凝器：与锥形烧瓶配套。

砂芯坩埚：3#。

烘箱。

4.6.3 试验步骤

称取约 10 g 试样(精确至 0.01 g)，放入锥形瓶中，加入 50 mL 丙酮，加热回流至所有可溶物溶解。用已质量恒定的坩埚过滤溶液，再用 60 mL 丙酮分数次洗涤锥形瓶、坩埚，以确保固形物全部移入坩埚，坩埚壁等处可溶物全部洗净。将坩埚置于 110℃ 烘箱中干燥 30 min，取出于干燥器中冷却至室温，称量至质量恒定。

以质量百分数表示的丙酮中固体不溶物的含量(X_3)按式(3)计算：

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中： m_1 ——质量恒定后砂芯坩埚与不溶物的质量，g；

m_0 ——砂芯坩埚质量，g；

m ——试样质量，g。

4.7 酸度的测定

4.7.1 试剂和溶液

丙酮。

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

配合指示液：2 g/L 甲基红乙醇液 2 mL 与 2 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液 10 mL 混合。

4.7.2 测定步骤

称取 8 g 试样(准确至 0.000 1 g)置于 250 mL 锥形瓶中，加入 100 mL 丙酮，振摇使试样溶解，滴加 0.6 mL 指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至由黄色变为蓝绿色为终点。

同时作空白测定。

以质量百分数表示的试样的酸度(X_4)(以 H_2SO_4 计)按式(4)计算：

$$X_4 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中： c ——氢氧化钠标准溶液的实际浓度，mol/L；

V_1 ——滴定试样溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

m ——试样的质量，g；

0.049——与 1.00 mL 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫酸的质量。

4.8 产品检验与验收

产品的检验与验收应符合 GB/T 1604 的有关规定，并在到货之日起三个月内验收。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 克百威原药的标志、标签和包装应符合 GB 3796 中的有关规定。作为商品流通的原药，还应有商标和生产许可证号。

5.2 克百威原药内用一层塑料薄膜袋包装，外套用聚丙烯编织袋，然后封袋置于铁桶中，每桶净含量 $(100 \pm 0.2) \text{ kg}$ 。

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 中有关规定。

5.4 包装件应存放在通风、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

克百威属高毒氨基甲酸酯类杀虫剂，吞噬或吸入均有毒，还可通过皮肤渗入，故使用本品应穿防护服、带防护手套，皮肤或身体裸露部位接触本品后，应及时用肥皂和水洗净。如发生中毒现象，轻者可肌肉注射阿托品解毒，必要时应请医生诊治。