

前 言

本标准的产品质量控制项目及指标是根据国外同类产品质量指标,结合国内各厂家3%克百威颗粒剂企业标准制定的。有效成分的分析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。

本标准附录 A 为标准的附录。

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、江苏铜山农药厂、湖北沙隆达江陵农药厂。

本标准主要起草人:黄湘云、吴艳玲、周志纯、刘自友、邵珠民、郑静宇、彭继平。

中华人民共和国化工行业标准

3%克百威颗粒剂

HG 3622—1999

3%Carbofuran granules

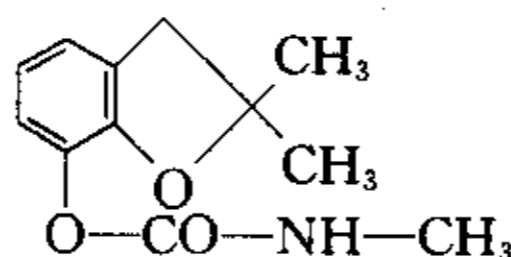
克百威其他名称、结构式和基本物化参数如下:

ISO 通用名称:Carbofuran

CIPAC 数字代号:276

化学名称:2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪唑-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 3%克百威颗粒剂的要求、试验方法、标签、包装和贮运。

本标准适用于由符合标准的克百威原药及助剂、载体用包衣法加工而成的颗粒剂。

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 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1600—1979(1989) 农药水分测定方法

GB/T 1601—1993 农药 pH 值测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采用方法

GB 3796—1983 农药包装通则

3 要求

3.1 外观:紫蓝色或红褐色疏松颗粒,无可见外来杂质。

3.2 3%克百威颗粒剂应符合表1要求。

表1 3%克百威颗粒剂控制项目指标

项 目	指 标
克百威含量,% \geq	3.0
水分,% \leq	1.5
粒度(1 650~420 μm 粒径比 1:2.5),% \geq	90
脱落率,% \leq	3.0
pH 值范围	5.0~7.5
热贮稳定性	合格
注:热贮稳定性每半年抽检一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

用随机数表法确定抽样的包装件数,最终取样量不得少于 1 kg。

4.2 鉴别试验

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

4.3 克百威含量测定

4.3.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以苯乙酮为内标,甲醇+水为流动相,使用以 C_{18} 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,通过 0.5 μm 孔径的滤膜过滤。

水:二次重蒸水,通过 0.5 μm 滤膜过滤。

克百威标准样:已知含量,大于等于 99.0%。

7-羟基咪喃酚(2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪喃-7-醇)。

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 苯乙酮并用甲醇稀释至 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 \times 4.6 mm(id)不锈钢柱,内装 C_{18} 键合固定相,5 μm 。

保护柱:20 mm \times 4.6 mm(id)不锈钢柱,内装 C_{18} 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 3~5 滴)。

流量:1 mL/min。

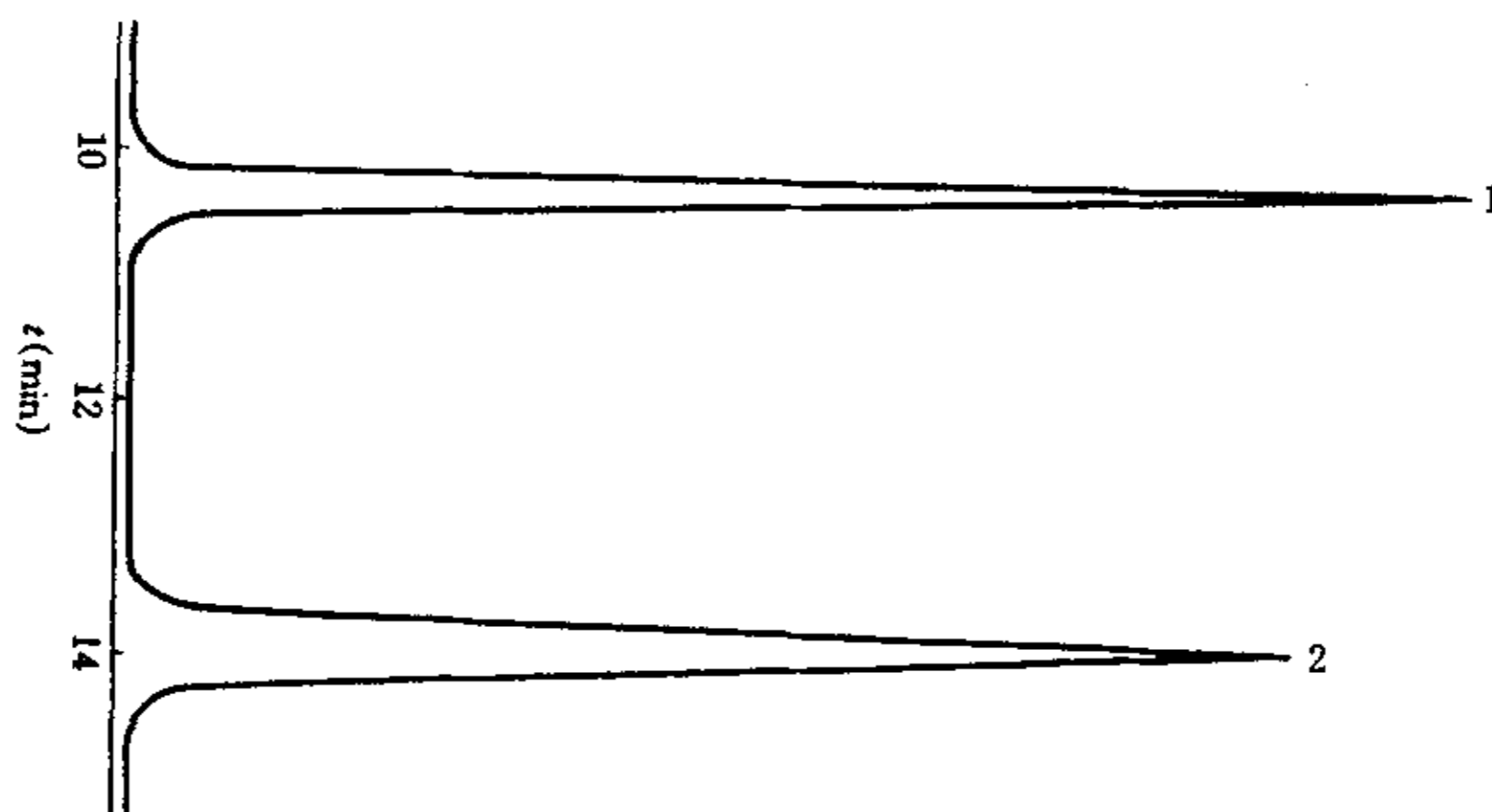
柱温:40 $^{\circ}\text{C}$ 。

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。



1—内标物;2—克百威

图 1 克百威颗粒剂(加内标物)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℃,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 7-羟基咪喃酚的保留时间;如果它干扰克百威,需再最佳化。以 5℃ 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 7-羟基咪喃酚的保留时间和分离度,当咪喃酚及其他杂质与克百威完全分离,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)及约 45 mg 7-羟基咪喃酚于 100 mL 容量瓶中,用移液管加入 5 mL 甲醇及 50 mL 内标溶液,混匀,测定前再加入重蒸水至刻度,摇匀,经超声脱气,用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤。

b) 试样溶液的配制

称取 3% 克百威颗粒剂试样约 8 g(准确至 0.000 1 g)于 50 mL 容量瓶中,准确加入 25 mL 甲醇,振荡萃取 15 min,静置 10 min,用移液管吸取 5 mL 样液于 100 mL 容量瓶中,再用与 a) 同一支移液管加入 50 mL 内标溶液,混匀,测定前再加入二次重蒸水至刻度,摇匀,用孔径为 0.45 μ m 的滤膜过滤。

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

取其平均值作为报出结果。两次平行测定结果之差，应不大于 0.2%。

4.4 水分测定

水分小于等于 1% 的产品按 GB/T 1600—1979 中卡尔-费休永停电位终点法测定；水分大于等于 1% 的产品用共沸法测定。

4.5 粒度

粒径比应小于等于 1:2.5，其粒径范围必须在规定的 1650~420 μm (10~40 目) 之间，并在产品质量项目指标中注明该产品的具体粒度范围。

4.5.1 仪器、设备

标准筛组：孔径与选择的粒度范围一致。

振筛机：振幅 36 mm，243 次/min。

药物天平：精度 0.1 g。

4.5.2 测定步骤

将标准筛上下叠装，大粒径筛置于小粒径筛上面，筛下装承接盘，同时将组合好的筛组固定在振筛机上，准确称取 3% 克百威颗粒剂试样 100 g (准确至 0.1 g)，置于上面筛中，并加盖封闭，启动振筛机振荡 10 min，收集小粒径筛上物称量。此筛上物大于等于 90% 为合格。

4.5.3 计算

以质量百分含量表示的粒度 (X_2) 按式(2)计算：

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

式中： m ——3% 克百威颗粒剂试样质量，g；

m_1 ——小粒径筛上试样质量，g。

4.6 脱落率的测定

4.6.1 仪器、设备

标准筛：孔径与 4.5.1“标准筛组”中小粒径筛同。

钢球：15 个 ($\phi 7.9$ mm)。

振筛机：224 次/min，振幅 36 mm。

4.6.2 测定步骤

准确称取已测过粒度的试样 50 g，放入盛有 15 个钢球的标准筛中，将筛置于底盘上加盖，移至振筛机中固定后振荡 15 min，准确称取接盘内试样质量 (准确至 0.1 g)。

以质量百分含量表示的脱落率 (X_3) 按式(3)计算：

$$X_3 = \frac{m_3}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中： m_3 ——接盘中试样质量，g；

m_2 ——试样质量，g。

4.7 pH 值

称取 10 g 颗粒剂试样,按照 GB/T 1601—1993“农药氢离子浓度测定方法”中 pH 计法测定。

4.8 热贮稳定性试验

4.8.1 仪器、设备

恒温箱(或恒温水浴): $(54\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

在 54°C 仍能密封的具塞玻璃瓶:50 mL。

4.8.2 试验步骤

取约 50 g 颗粒剂试样,置于具塞玻璃瓶中,至少存 5 瓶,分别称量,置于 $(54\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中,放置 14 d。取出,分别称量,质量未发生变化的试样于 24 h 内对有效成分含量进行检验,含量不低于 2.8%。

4.9 产品的检验与验收

产品的检验与验收应符合 GB/T 1604 有关规定。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 3%克百威颗粒剂的标志、标签和包装应符合 GB 3796 及 GB 190 危险货物包装标志中的有关规定。

5.2 产品采用两层包装,内袋为塑料袋,外装为聚丙烯覆膜编织袋,袋口折边以尼龙线机器缝合。

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。堆码方式应符合安全要求,谨防刺破外包装袋。

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,故使用本品要带防护手套,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,轻者可肌注阿托品解毒,必要时应请医生诊治。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,3%克百威颗粒剂的保证期,从生产日期算起为二年,在保证期内,有效成分含量应不低于 2.8%。

附录 A

(标准的附录)

3%克百威颗粒剂的气相色谱测定法

本方法可用作生产控制分析。

A1 方法提要

试样用丙酮溶解,以邻苯二甲酸二乙酯为内标,使用5%OV-101/Chromosorb G AW-DMCS为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的克百威进行气相色谱。

A2 试剂和溶液

三氯甲烷:分析纯。

丙酮:分析纯。

克百威标准品:已知含量,大于等于99.0%。

内标物:邻苯二甲酸二乙酯,应不含有干扰分析的杂质。

固定液:OV-101。

载体:Chromosorb G AW-DMCS(250~170 μm)。

内标溶液:称取约2g邻苯二甲酸二乙酯(准确至0.0002g)于200mL容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀,备用。

A3 仪器、设备

气相色谱仪:具FID检测器。

记录仪:满量程5mV。

色谱柱:1m \times 3mm(id)玻璃柱。

气化室:柱头进样或加石英玻璃插管。

柱填充物:OV-101涂在Chromosorb G AW-DMCS(250~170 μm)上,固定液:(固体液+载体)=5:100(质量比)。

A4 色谱柱的制备

A4.1 固定液的涂渍

称取0.5g OV-101于200mL烧杯中,加入30mL三氯甲烷溶解,混匀,将9.5g干燥的Chromosorb G AW-DMCS载体倾入,使载体完全浸没,将烧杯置于通风柜中,在红外灯下缓慢挥发溶剂(脱溶过程中经常转动烧杯,轻轻拍打,使之涂渍均匀),然后移至90~100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中,干燥30min备用。

A4.2 色谱柱的填充

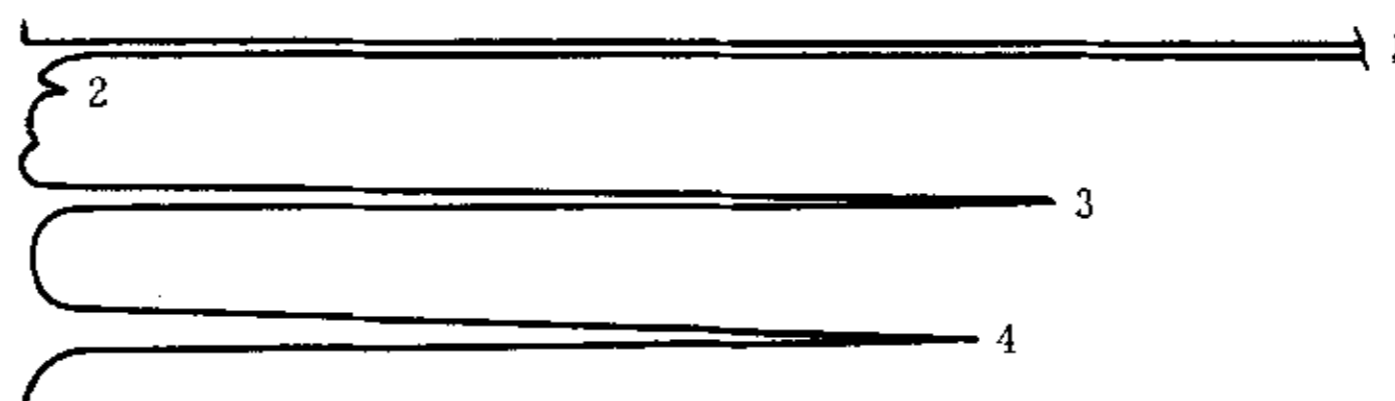
将一小漏斗接到洗涤干燥的色谱柱出口,分次把制备好的填充物填入柱内,同时不断轻敲柱壁,直至填到离柱出口1.5cm处为止,将漏斗移到色谱柱入口,在出口端塞一小团硅烷化处理的玻璃棉,通过橡胶管接到真空泵上,开启真空泵,继续缓缓加入填充物,并不断轻敲柱壁,使其填充得均匀紧密。填充完毕在入口端也塞一小团玻璃棉,并适当压紧,以保持柱填充物不被移动。

A4.3 色谱柱的老化

将色谱柱的入口端与气化室相连,出口端暂不接检测器,以5~10mL/min的流量通入载体(N_2),分阶段升温至180 $^{\circ}\text{C}$,在此温度下至少老化6h。

A4.4 气相色谱操作条件

温度(°C):柱室 154,气化室 180,检测器室 180。
 气体流量(mL/min):载气(N₂)80,氢气 80,空气 900。
 保留时间:克百威约 6.5 min,内标 3.4 min。



1—溶剂;2—咪喃酚;3—内标;4—克百威

图 A1 克百威(加内标)气相色谱图

上述操作参数是典型的(见图 A1),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。

A4.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取克百威标准品约 0.075 g(准确至 0.000 2 g),准确加入 5 mL 内标溶液于 25 mL 容量瓶中,用丙酮定容,摇匀,备用。

b) 试样溶液的配制

称取 3%克百威颗粒剂约 5 g(准确至 0.000 2 g),准确加入 10 mL 内标溶液于 50 mL 容量瓶中,振荡 5 min,加入 15 mL 丙酮,摇匀,静置,备用。

c) 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,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按照标准溶液、试样溶液、试样溶液、标准溶液的顺序进行测定。

A4.6 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克百威与内标物峰高比,分别进行平均。

以质量百分数表示的克百威含量(X₁)按式(A1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots(A1)$$

式中: r₁——标样溶液中,克百威与内标物峰高比的平均值;

r₂——试样溶液中,克百威与内标物峰高比的平均值;

m₁——克百威标准样品的质量,g;

m₂——试样质量,g;

P——标准样品中克百威的质量百分含量。

A4.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 0.2%。