

前 言

氯氰菊酯是人工合成的拟除虫菊酯类杀虫剂,具有触杀和胃毒作用,杀虫谱广,广泛应用于农业和卫生等领域。

本标准技术要求参照联合国粮农组织(FAO)农药规格[FAO Specification 332/TC/S/F(1993)],对氯氰菊酯原药的外观、氯氰菊酯总含量、水分、酸度项目作了规定,指标与之接近;同时将FAO农药规格中顺式异构体含量指标改为高效、低效异构体比;增加了保证期。

本标准中氯氰菊酯总含量的测定方法参照采用国际农药分析合作理事会CIPAC 332/TC/(M)/3.2,将其中的流动相由 Ψ (异辛烷:乙酸乙酯)=99.5:0.5改为 Ψ (正己烷:乙酸乙酯)=99:1。

本标准自实施之日起,代替化工行业标准HG/T 2987—1988《氯氰菊酯含量分析方法》。

本标准的附录A是标准的附录。

本标准由国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由沈阳化工研究院技术归口。

本标准主要起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:天津龙灯化工有限公司、南京第一农药厂、江苏扬农化工集团有限公司。

本标准主要起草人:许来威、张雪冰、楼少巍、邹立冬、樊文中、王铨忠。

中华人民共和国化工行业标准

HG 3627—1999

氯氰菊酯原药

代替 HG/T 2987—1988

Cypermethrin technical

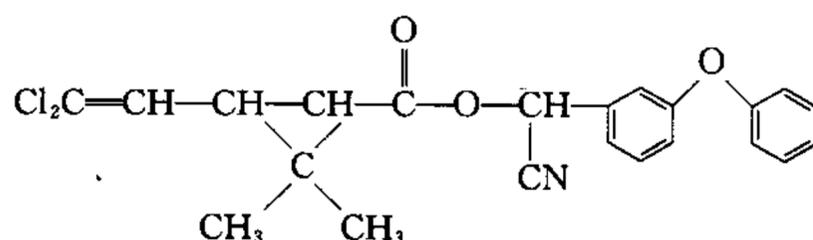
氯氰菊酯的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Cypermethrin

CIPAC 数字代号：332

化学名称：(RS)- α -氰基-3-苯氧苄基(1RS)-顺式-反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯

结构式：



实验式： $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

相对分子质量：416.31(按 1993 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫

蒸气压(20℃)：190 nPa

溶解度(g/L, 20℃)：水中为 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ ；己烷 103；乙醇 337；丙酮、三氯甲烷、环己酮、二甲苯大于 450

稳定性：在 220℃、中性或酸性条件下稳定，pH=4 时最佳，在土壤中降解

1 范围

本标准规定了氯氰菊酯原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由氯氰菊酯及其生产中产生的杂质组成的氯氰菊酯原药。

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/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 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

GB 4838—1984 乳油农药包装

GB/T 9008—1988 液相色谱法术语 柱液相色谱法和平面色谱法

国家石油和化学工业局 1999-06-16 批准

2000-06-01 实施

3 要求

3.1 外观:黄色至褐色粘稠状液体或有结晶的半固体,无可见外来杂质。

3.2 氯氰菊酯原药应符合表 1 要求。

表 1 氯氰菊酯原药控制项目指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氯氰菊酯总含量,% \geq	95.0	92.0	90.0
水分,% \leq	0.1	0.3	0.5
酸度(以 H_2SO_4 计),% \leq	0.1	0.2	0.3
高效、低效异构体比 \geq	0.6		

注:高效、低效异构体比为参考项目,不作为判定合格的依据

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—1979(1989)中“乳液和液体状态的采样”方法进行,抽样之前应将氯氰菊酯原药加热至 $55\sim 60^\circ C$ 使其熔化混匀。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

4.2.1 高效液相色谱法:本鉴别试验可与氯氰菊酯总含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试验溶液有四个色谱峰的保留时间与标样溶液中氯氰菊酯相对应的四个色谱峰保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 红外光谱法:试样与标样在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱图,应没有明显差异(见图 1)。

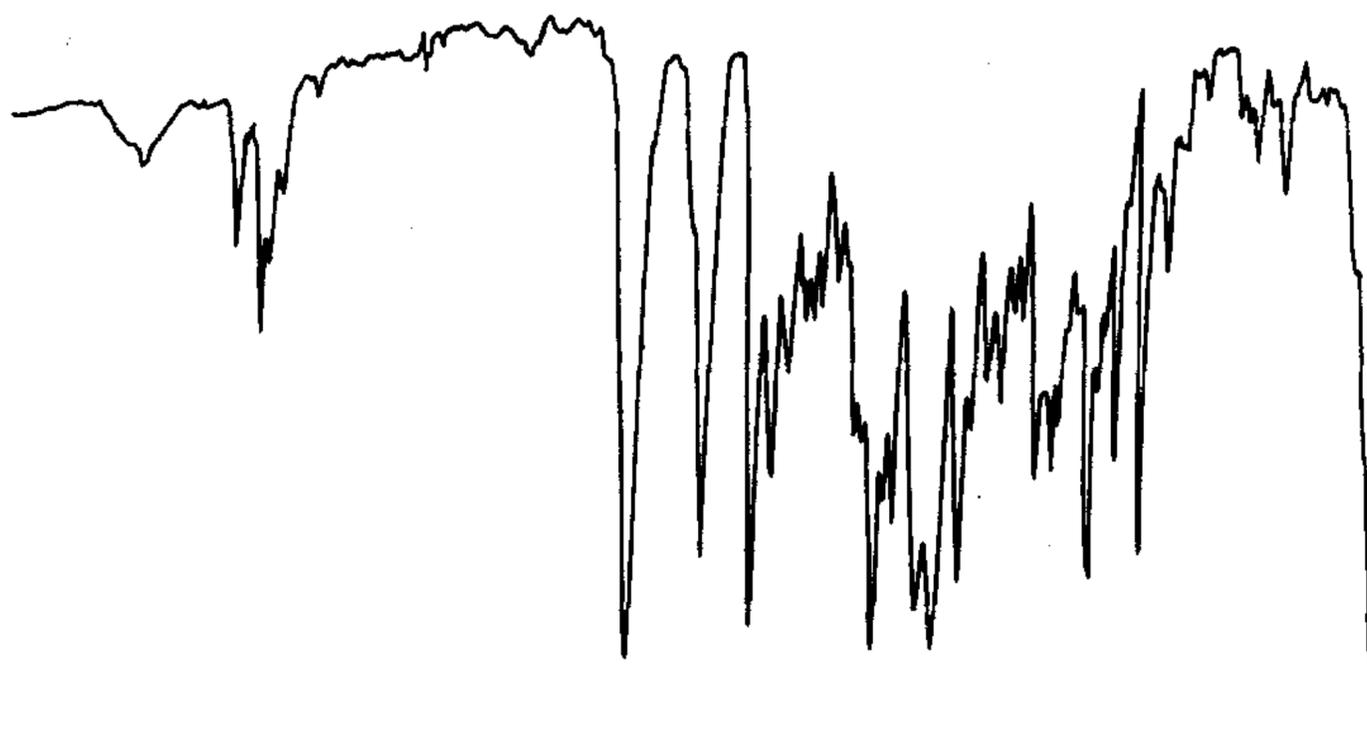


图 1 氯氰菊酯标准品的红外光谱图

4.3 氯氰菊酯含量的测定

4.3.1 方法提要

试样溶于含有苯甲酸甲酯(内标)的乙酸乙酯/正己烷混合溶剂中,以乙酸乙酯/正己烷混合溶剂作流动相,在以 Hypersil SiO_2 、 $5\ \mu m$ 为填料的色谱柱上进行正相液谱分离,氯氰菊酯含量用内标法定量。

4.3.2 仪器、设备

液相色谱仪：具有紫外可变波长检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱：4.6 mm(id)×200 mm 不锈钢柱，内装 Hypersil SiO₂ 5 μm 填充物。

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

微量进样器：50 μL。

4.3.3 试剂和溶液

正己烷：色谱级。

乙酸乙酯：色谱级。

流动相： Ψ (正己烷：乙酸乙酯)=99：1。用移液管移取 10 mL 乙酸乙酯置于 990 mL 正己烷中，摇匀，经 0.45 μm 过滤膜过滤，超声 15 min。

苯甲酸甲酯：应不含有干扰分析的杂质。

内标溶液：称取 3.8 g 苯甲酸甲酯，于 1 000 mL 容量瓶中，用流动相溶解并定容，摇匀。

氯氰菊酯标准品：已知含量，大于等于 98.0%。

4.3.4 液相色谱操作条件

柱温：室温(温差变化应不大于 2℃)。

流动相流量：1.0 mL/min。

检测波长：278 nm。

进样体积：10 μL。

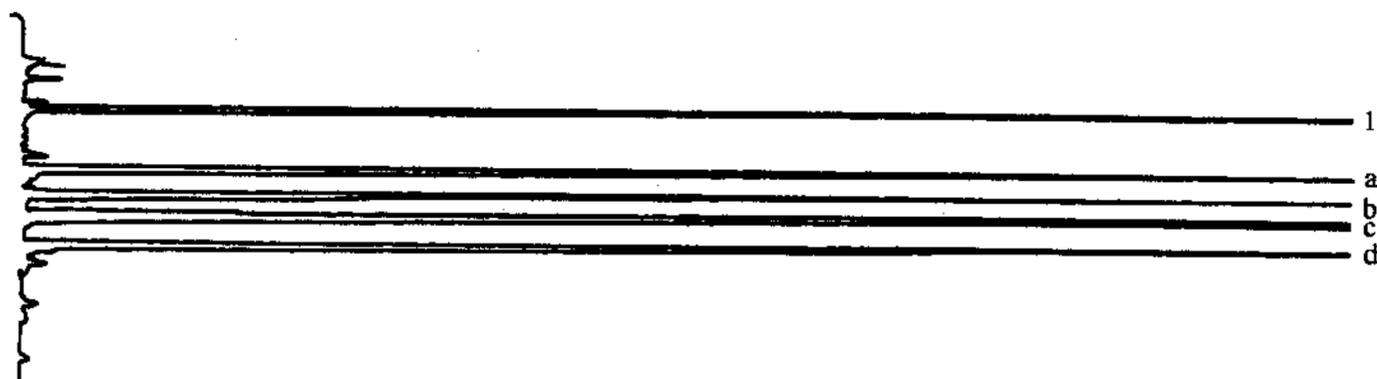
保留时间：苯甲酸甲酯 4.5 min；

低效顺式[(R)- α , (1R)-顺式+(S)- α , (1S)-顺式]7.8 min；

高效顺式[(S)- α , (1R)-顺式+(R)- α , (1S)-顺式]9.2 min；

低效反式[(R)- α , (1R)-反式+(S)- α , (1S)-反式]10.3 min；

高效反式[(S)- α , (1R)-反式+(R)- α , (1S)-反式]11.9 min(见图 2)。



1—内标物(苯甲酸甲酯)；
a—低效顺式[(R)- α , (1R)-顺式+(S)- α , (1S)-顺式]；
b—高效顺式[(S)- α , (1R)-顺式+(R)- α , (1S)-顺式]；
c—低效反式[(R)- α , (1R)-反式+(S)- α , (1S)-反式]；
d—高效反式[(S)- α , (1R)-反式+(R)- α , (1S)-反式]

图 2 氯氰菊酯原药液相色谱图

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。

4.3.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取氯氰菊酯标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g)，于 15 mL 具塞玻璃瓶中，用移液管加入 10 mL 内标溶液，溶解摇匀。

b) 试样溶液的制备

称取含氯氟菊酯 0.05 g 的试样(精确至 0.000 2 g),于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用与 a) 中同一支移液管加入 10 mL 内标溶液,溶解摇匀。再用 0.45 μm 的滤膜过滤。

c) 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,直至相邻两针氯氟菊酯总峰面积与苯甲酸甲酯的峰面积之比的相对变化小于 1.0% 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行分析测定。

4.3.6 计算

以质量百分数表示的氯氟菊酯总含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{\bar{r}_2 m_1 P}{\bar{r}_1 m_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中: \bar{r}_1 ——标样溶液中氯氟菊酯总峰面积与内标物峰面积之比的平均值;

\bar{r}_2 ——试样溶液中氯氟菊酯总峰面积与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中氯氟菊酯的总含量, %。

4.3.7 允许差

取算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.4 水分的测定

4.4.1 测定方法

按 GB/T 1600 中的卡尔·费休法进行。允许使用精度相当的水分测定仪测定。

4.4.2 允许差

取算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差,应不大于 30%。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

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

混合指示液: 1 g/L 甲基红乙醇溶液 2 mL 和 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液 10 mL 混合均匀。

95%乙醇。

4.5.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 95%乙醇 50 mL,振摇使试样溶解均匀,滴加 4~6 滴混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至由淡红色变为暗绿色为终点。

同时作空白测定。

4.5.3 计算

以质量百分数表示的试样的酸度(X_2)(以 H_2SO_4 计)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

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。

4.5.4 允许差

取算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之相对差,应不大于 30%。

4.6 高效、低效异构体比的测定

4.6.1 测定步骤

高效与低效异构体比 R 的测定可与 4.3 同时进行。

高效与低效异构体比 R 可按式(3)计算:

$$R = \frac{A_b + A_d}{A_c + A_e} \dots\dots\dots(3)$$

式中: A_a ——谱峰 a 的峰面积;

A_b ——谱峰 b 的峰面积;

A_c ——谱峰 c 的峰面积;

A_d ——谱峰 d 的峰面积。

4.6.2 允许差

取算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差,应不大于 0.05。

4.7 产品的检验与验收

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 氯氰菊酯原药的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 和 GB 4838 中的有关规定。作为商品流通的氯氰菊酯原药,应有生产许可证号和商标。

5.2 氯氰菊酯原药应用清洁、干燥的内衬聚氯乙烯(PVC)的铁桶包装,每桶净含量 200 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,但需符合 GB 4838 中的有关规定。

5.4 氯氰菊酯原药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:本品为菊酯类中等毒性的杀虫剂,可通过皮肤渗入,使用本品应带防护手套、口罩,穿干净防护服。使用后,应立即用肥皂和水洗净。如发现中毒现象,应及时去医院检查治疗。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,氯氰菊酯原药的保证期,从生产日期算起为 2 年。

附录 A
(标准的附录)
氟氰菊酯含量的测定

A1 方法提要

试样用正己烷溶解,以正己烷-无水乙醚为流动相,使用以 SiO₂ 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(230 nm),对试样中的氟氰菊酯进行正相高效液相色谱分离和测定。

A2 试剂和溶液

正己烷:色谱级。

无水乙醚:色谱级。

流动相:Ψ(正己烷:无水乙醚)=98:2,经 0.45 μm 滤膜过滤,并在超声波浴槽中超声 10 min。

氟氰菊酯标样:已知含量,大于等于 98.0%。

A3 仪器、设备

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

色谱柱:150 mm×3.9 mm(id)不锈钢柱,内装 Nova-Pak SiO₂ 填充物,粒径 5 μm。

色谱数据处理机。

过滤器:滤膜孔径约为 0.5 μm。

微量进样器:大于等于 50 μL。

A4 高效液相色谱操作条件

流量:1.0 mL/min。

柱温:室温(温差变化不大于 2℃)。

检测波长:230 nm。

进样体积:10 μL。

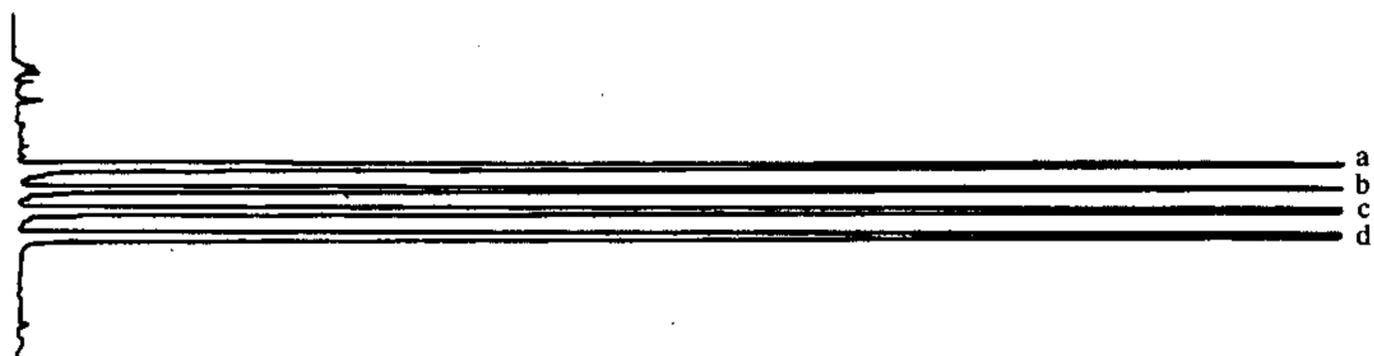
保留时间:

低效顺式[(R)-α,(1R)-顺式+(S)-α,(1S)-顺式]8.4 min;

高效顺式[(S)-α,(1R)-顺式+(R)-α,(1S)-顺式]9.6 min;

低效反式[(R)-α,(1R)-反式+(S)-α,(1S)-反式]10.8 min;

高效反式[(S)-α,(1R)-反式+(R)-α,(1S)-反式]12.3 min(见图 A1)。



- a—低效顺式[(*R*)- α , (1*R*)-顺式 + (*S*)- α , (1*S*)-顺式];
 b—高效顺式[(*S*)- α , (1*R*)-顺式 + (*R*)- α , (1*S*)-顺式];
 c—低效反式[(*R*)- α , (1*R*)-反式 + (*S*)- α , (1*S*)-反式];
 d—高效反式[(*S*)- α , (1*R*)-反式 + (*R*)- α , (1*S*)-反式]

图 A1 氯氰菊酯原药液相色谱图

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,以获得最佳效果(见图 A1)。

A5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取氯氰菊酯标样 0.025 g(准确至 0.000 2 g),置于 25 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含氯氰菊酯 0.025 g(准确至 0.000 2 g)的试样,置于 25 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

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,直至相邻两针的氯氰菊酯峰面积变化小于 1.5%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。

A6 计算

将测得的两针试样溶液中氯氰菊酯的峰面积以及试样前后两针标样溶液中氯氰菊酯的峰面积分别进行平均。

以质量百分数表示的氯氰菊酯含量(X_1)按式(A1)计算:

$$X_1 = \frac{\bar{A}_2 m_1 P}{\bar{A}_1 m_2} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: \bar{A}_1 ——标样溶液中氯氰菊酯峰面积的平均值;

\bar{A}_2 ——试样溶液中氯氰菊酯峰面积的平均值;

m_1 ——氯氰菊酯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中氯氰菊酯的质量百分数, %。

A7 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差,应不大于 1.0%。