

## 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/EC/S/F(1993)],对氯氰菊酯乳油的外观、氯氰菊酯总含量、水分、乳液稳定性、低温稳定性和热贮稳定性项目作了规定,指标与之接近;同时将FAO规格中规定的酸度改为pH值范围;增加了保证期。

本标准中氯氰菊酯总含量的仲裁测定方法参照采用国际农药分析合作理事会CIPAC 332/EC/M/3.2,将其中的流动相由 $\Psi$ (异辛烷:乙酸乙酯)=99.5:0.5改为 $\Psi$ (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、附录B都是标准的附录。

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 3628—1999

## 氯 氰 菊 酯 乳 油

代替 HG/T 2987—1988

### Cypermethrin emulsifiable concentrates

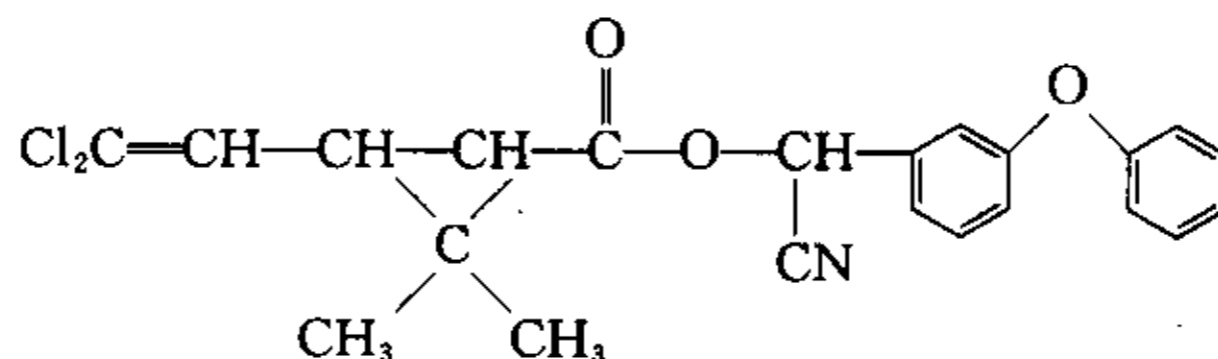
氯氰菊酯的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Cypermethrin

CIPAC 数字代号：332

化学名称：*(RS)*- $\alpha$ -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乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由符合标准的氯氰菊酯原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制而成的氯氰菊酯乳油。

#### 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 1600—1979(1989) 农药水分测定方法

GB/T 1601—1993 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1603—1979(1989) 农药乳化剂稳定性测定方法

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

## 3 要求

3.1 外观:稳定的均相液体,无可见悬浮物和沉淀物。

3.2 氯氰菊酯乳油应符合表1要求。

表1 氯氰菊酯乳油控制项目指标

项 目	指 标	
	10%乳油	5%乳油
氯氰菊酯总含量,% $\geq$	10.0	5.0
水分含量,% $\leq$	0.5	
pH值	4.0~6.0	
乳液稳定性(稀释200倍)	合格	
低温稳定性	合格	
热贮稳定性	合格	
注:低温稳定性和热贮稳定性试验,每3个月至少进行一次		

## 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。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

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,试样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。

薄层色谱法:试样溶液经展开得到的主斑点与同时展开的标样溶液的斑点其  $R_f$  值应一致。展开剂: $\Psi$ (正己烷:乙酸乙酯)=99:1 或  $\Psi$ (石油醚:乙腈)=100:0.25。

## 4.3 氯氰菊酯含量的测定(仲裁法)

## 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  $\text{SiO}_2$ 、5  $\mu\text{m}$  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  $\text{SiO}_2$ 、5  $\mu\text{m}$  填充物。

过滤器:滤膜孔径约 0.45  $\mu\text{m}$ 。

微量进样器:50  $\mu\text{L}$ 。

## 4.3.3 试剂和溶液

正己烷:色谱级。

乙酸乙酯:色谱级。

流动相: $\Psi$ (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  $\mu\text{m}$  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。

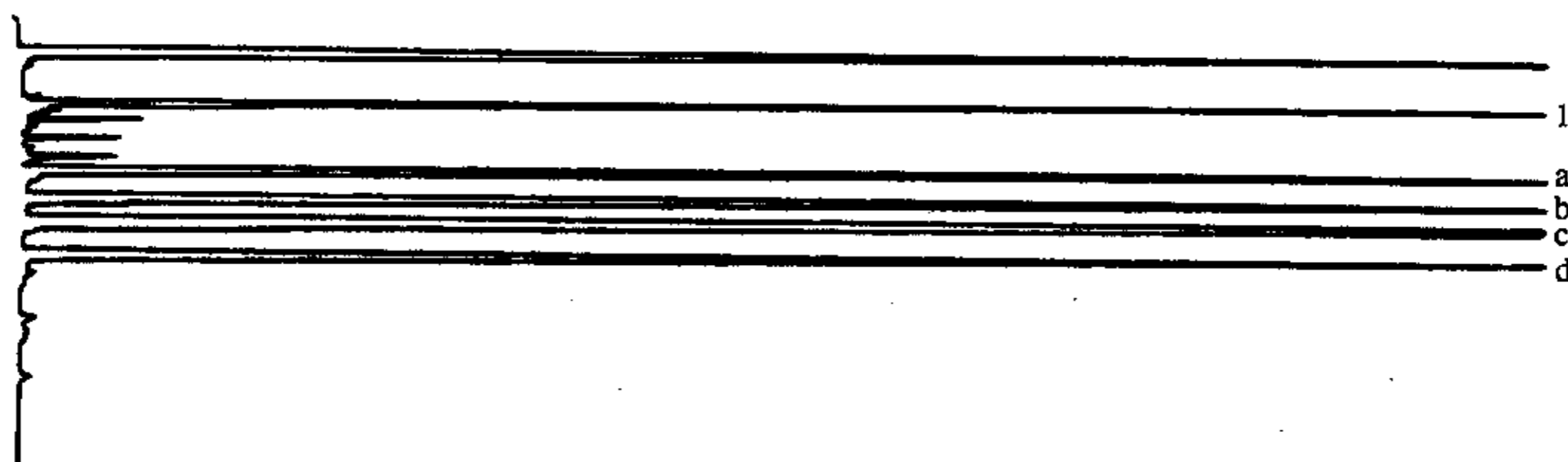
保留时间:苯甲酸甲酯 4.5 min;

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 1)。



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 1 氯氰菊酯乳油液相色谱图

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,摇匀。

b) 试样溶液的制备

称取含氯氰菊酯 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,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,直至相邻两针氯氰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氰菊酯总含量( $X_1$ )按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{\bar{r}_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

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

$\bar{r}_2$ ——试样溶液中氯氰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；

$P$ ——标样中氯氰菊酯的含量，%。

#### 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，对于10%乳油，应不大于0.4%；对于5%乳油，应不大于0.2%。

#### 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

取其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%。

#### 4.5 pH值的测定

按GB/T 1601进行。

#### 4.6 乳液稳定性的测定

试样用标准硬水稀释200倍，按GB/T 1603进行试验，上无浮油，下无沉淀为合格。

#### 4.7 低温稳定性试验

##### 4.7.1 方法提要

试样在0℃保持1h，记录有无固体和油状物析出。继续在0℃贮存7d，离心分离，将固体析出物沉降，记录其体积。

##### 4.7.2 仪器、设备

制冷器：保持(0±1)℃。

离心管：100 mL，管底刻度精度至0.05 mL。

离心机：与离心管配套。

##### 4.7.3 试验步骤

取100 mL±1.0 mL样品加入离心管中，在制冷器中冷却至(0±1)℃，让离心管及内容物在(0±1)℃保持1h，其间每隔15 min搅拌1次，每次15 s，检查并记录有无固体物或油状物析出。将离心管放回制冷器在(0±1)℃继续放置7d。7d后，将离心管取出，在室温(不超过20℃)下静置3h，离心分离15 min(管子顶部相对离心力为500~600 g，g为重力加速度)。记录管子底部离析物的体积(精确至0.05 mL)。离析物不超过0.3 mL为合格。

#### 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±2)℃。

安瓿(或54℃仍能密封的具塞玻璃瓶)。

医用注射器：50 mL。

##### 4.8.2 试验步骤

用注射器将约30 mL乳油试样注入洁净的安瓿中(避免试样接触瓶颈)，置此安瓿于冰盐浴中致冷，用高温火焰迅速封口(避免溶剂挥发)。至少封3瓶，分别称量。将封好的安瓿置于金属容器内，再将金属容器放入恒温箱(或恒温水浴)中，放置14d。取出冷至室温，将安瓿外面拭净分别称量，质量未发生变化的试样，于24 h内对氯氰菊酯总含量进行测定，氯氰菊酯贮后总含量应不低于贮前测得的总含量的95%。

#### 4.9 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 氯氰菊酯乳油的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 和 GB 4838 中的有关规定,并应有生产许可证号和商标。

5.2 氯氰菊酯乳油应用清洁、干燥的铁桶包装,每桶净容量 200 L。或用带有内塞及瓶盖的玻璃瓶包装,不得渗漏,瓶间用草套、瓦楞纸或泡沫塑料衬垫,紧密排列于钙塑箱或木箱中。每瓶和每箱净含量不得低于标签标明的质量。

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 氯氰菊酯乳油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。如发生中毒现象,应及时去医院检查治疗。

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

附录 A

(标准的附录)

氯氰菊酯含量的测定(液相色谱外标法)

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 SiO<sub>2</sub> 为填料的不锈钢柱和紫外检测器(230 nm),对试样中的氯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。

氯氰菊酯标样: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 SiO<sub>2</sub> 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。

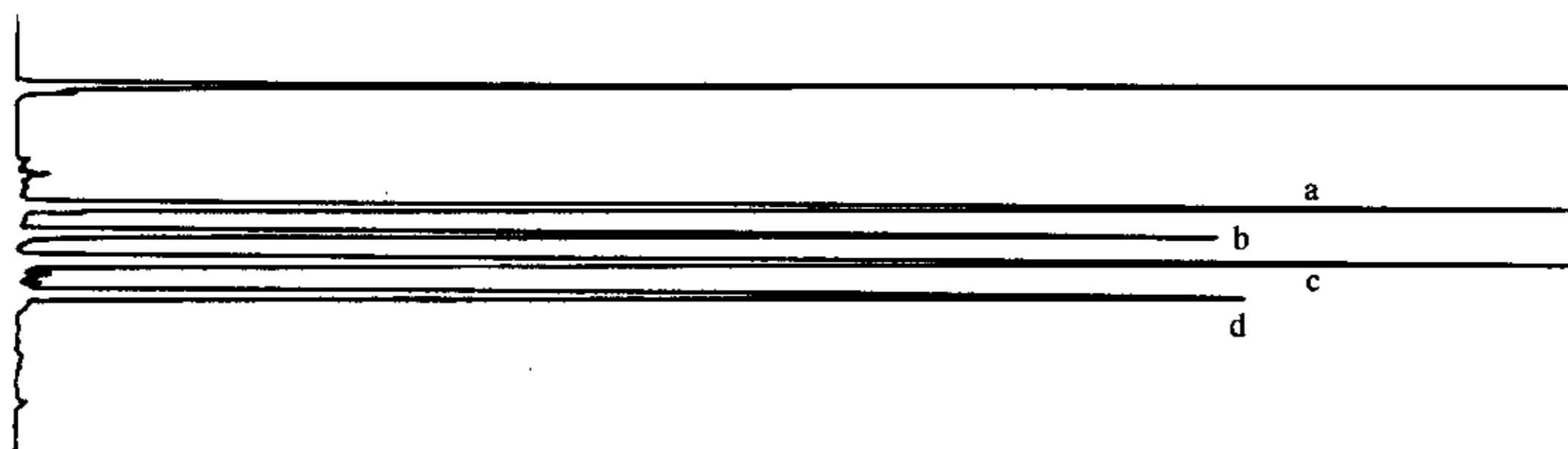
保留时间:

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)- $\alpha$ , (1R)-顺式+(S)- $\alpha$ , (1S)-顺式];  
 b—高效顺式[(S)- $\alpha$ , (1R)-顺式+(R)- $\alpha$ , (1S)-顺式];  
 c—低效反式[(R)- $\alpha$ , (1R)-反式+(S)- $\alpha$ , (1S)-反式];  
 d—高效反式[(S)- $\alpha$ , (1R)-反式+(R)- $\alpha$ , (1S)-反式]

图 A1 氯氰菊酯乳油液相色谱图

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。

#### 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%。



## 附录 B

(标准的附录)

## 氟氰菊酯含量的测定(气相色谱法)

## B1 方法提要

试样溶于三氯甲烷中,以含有癸二酸二正辛酯(或邻苯二甲酸二异辛酯)为内标,在以 5%OV-101/Gas Chrom Q 为填料的色谱柱上进行气相色谱分析。

## B2 试剂和溶液

氟氰菊酯标样:已知含量,大于等于 98.0%。

内标物:癸二酸二正辛酯或邻苯二甲酸二异辛酯(没有干扰分析的杂质)。

色谱固定液:硅酮 OV-101。

担体:Gas-Chrom Q(150~180  $\mu\text{m}$ )。

三氯甲烷:分析纯。

内标溶液:称取癸二酸二正辛酯 0.9 g(或邻苯二甲酸二异辛酯 1 g)于 100 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解并定容,摇匀。

## B3 仪器、设备

气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器。

色谱柱:0.22 mm $\times$ 2 m(id)玻璃柱,内填 5%OV-101/Gas Chrom Q(150~180  $\mu\text{m}$ )。

色谱数据处理机。

微量注射器:10  $\mu\text{L}$ 。

## B4 操作步骤

## B4.1 色谱柱的制备

## B4.1.1 固定液的涂渍

称取 0.5 g 的 OV-101 于 100 mL 烧杯中,在通风橱中加入三氯甲烷使其溶解(三氯甲烷的量应以能刚好浸没担体为宜)。称取担体 10 g,在轻轻摇动下,加至固定液溶液中,不时摇动,使涂布均匀。自然挥发干后,放入 110 $^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 2~3 h。

## B4.1.2 色谱柱的填充

将一小漏斗接到经洗涤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,使其填充得均匀紧密。填充完毕,在入口端也塞一小团经硅烷化处理的玻璃棉,并适当压紧,以保持柱填充物不被移动。

## B4.1.3 色谱柱的老化

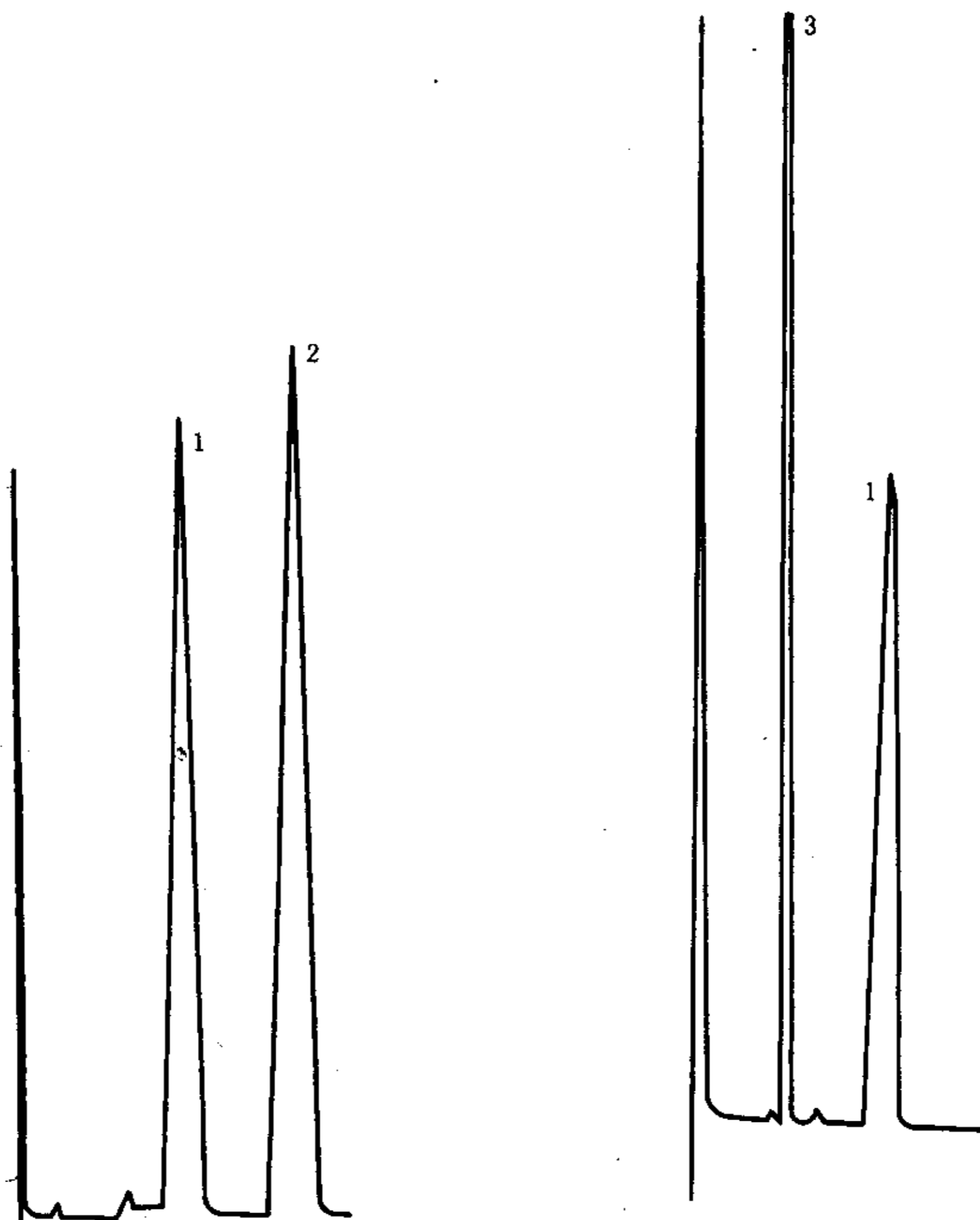
将色谱柱入口端与气相色谱仪的气化室相连,出口端暂不接检测器,以大约 25 mL/min 的流速通入载气( $\text{N}_2$ ),分阶段升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度下,至少保持 24 h。

## B4.2 气相色谱操作条件

温度( $^{\circ}\text{C}$ ):柱室 210;气化室 270;检测室 280。

气体流速(mL/min):载气( $\text{N}_2$ )30;氢气 30;空气 300。

相对保留时间:氟氰菊酯 1;癸二酸二正辛酯 1.6;邻苯二甲酸二异辛酯 0.5(见图 B1)。



1—氯氰菊酯；2—癸二酸二正辛酯；3—邻苯二甲酸二异辛酯

图 B1 氯氰菊酯乳油气相色谱图

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。

#### B4.3 测定步骤

##### B4.3.1 标样溶液的制备

称取氯氰菊酯标样 0.10 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，摇匀。

##### B4.3.2 试样溶液的制备

称取含氯氰菊酯 0.10 g 的试样 (精确至 0.000 2 g)，于 15 mL 具塞玻璃瓶中，用与 B4.3.1 中同一支移液管加入 10 mL 内标溶液，摇匀。

##### B4.3.3 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，直至相邻两针氯氰菊酯峰面积与内标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。

##### B4.3.4 计算

以质量百分数表示的氯氰菊酯总含量 ( $X_1$ ) 按式 (B1) 计算：

$$X_1 = \frac{\bar{r}_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (B1)$$

式中： $\bar{r}_1$ ——标样溶液中氯氰菊酯峰面积与内标物峰面积之比的平均值；

$\bar{r}_2$ ——试样溶液中氯氰菊酯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；

$P$ ——标样中氯氰菊酯的含量，%。

#### B4.3.5 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，对于10%乳油，应不大于0.4%；对于5%乳油，应不大于0.2%。

---