

前 言

本标准所确定的产品质量控制项目和有效成分含量的分析方法,是参考联合国粮农组织(FAO)农药规格和国际农药分析合作理事会(CIPAC)氟氰菊酯液相色谱分析方法,并结合国内生产的实际情况制定的。

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:中山凯达精细化工股份有限公司、天津农药股份有限公司。

本标准主要起草人:姜敏怡、马亚光、邢 君、吴志坚。

高效氯氰菊酯原药

HG 3629—1999

Beta-cypermethrin technical

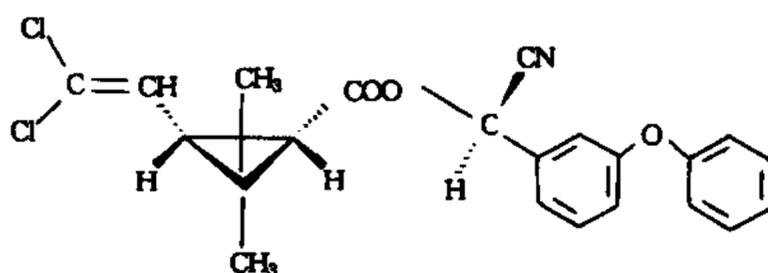
高效氯氰菊酯其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Beta-cypermethrin

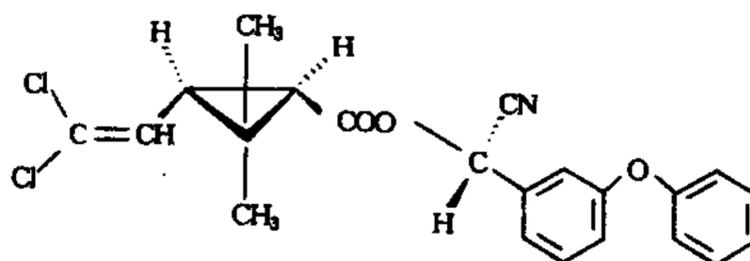
CIPAC 数字代号：332

化学名称：*(S)*- α -氰基-3-苯氧基苄基(1*R*,3*R*)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯和
(R)- α -氰基-3-苯氧基苄基(1*S*,3*S*)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯与*(S)*- α -氰基-3-苯氧基苄基(1*R*,3*S*)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯和*(R)*- α -氰基-3-苯氧基苄基(1*S*,3*R*)-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯

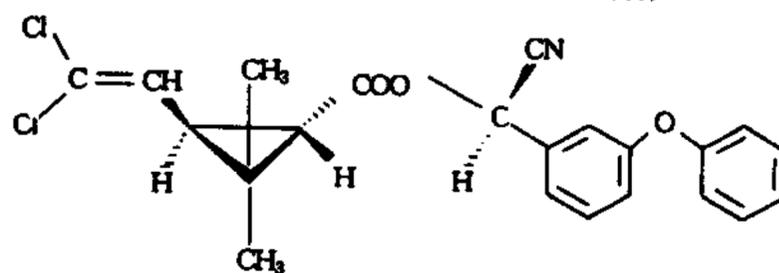
结构式：



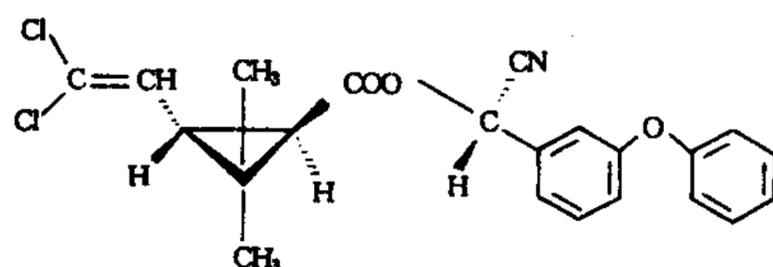
(*S*) (1*R*,3*R*)-异构体



(*R*) (1*S*,3*S*)-异构体



(*S*) (1*R*,3*S*)-异构体



(*R*) (1*S*,3*R*)-异构体

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: 具有杀虫性能

熔点: 63~65℃

溶解度(g/L, 20℃): 水中为 1×10^{-5} ; 己烷 9; 二甲苯 370; 易溶于酸、酮芳烃类

稳定性: 在碱性条件下发生差向异构, 强碱性介质中水解。在弱酸及中性条件下稳定, 对空气和日光稳定, 热稳定性好

1 范围

本标准规定了高效氯氰菊酯原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由高效氯氰菊酯及其生产中产生的杂质组成的高效氯氰菊酯原药。

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 1601—1993 农药 pH 值的测定方法

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: 白色至浅黄色结晶粉末。

3.2 高效氯氰菊酯原药应符合表 1 要求。

表 1 高效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 |
| 高效氯氰菊酯含量, % | ≥ 99.0 | 95.0 | 92.0 |
| 干燥减量, % | ≤ 0.1 | 0.3 | 0.5 |
| pH 值 | 4.0~6.0 | 4.0~6.0 | 4.0~6.0 |

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—1979(1989) 中“原粉采样”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 100 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 高效液相色谱法: 本鉴别试验可与高效氯氰菊酯含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下, 试样溶液中某二个色谱峰的保留时间与试样溶液中高效氯氰菊酯的高顺体和高反体色谱峰的保留时间, 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)。

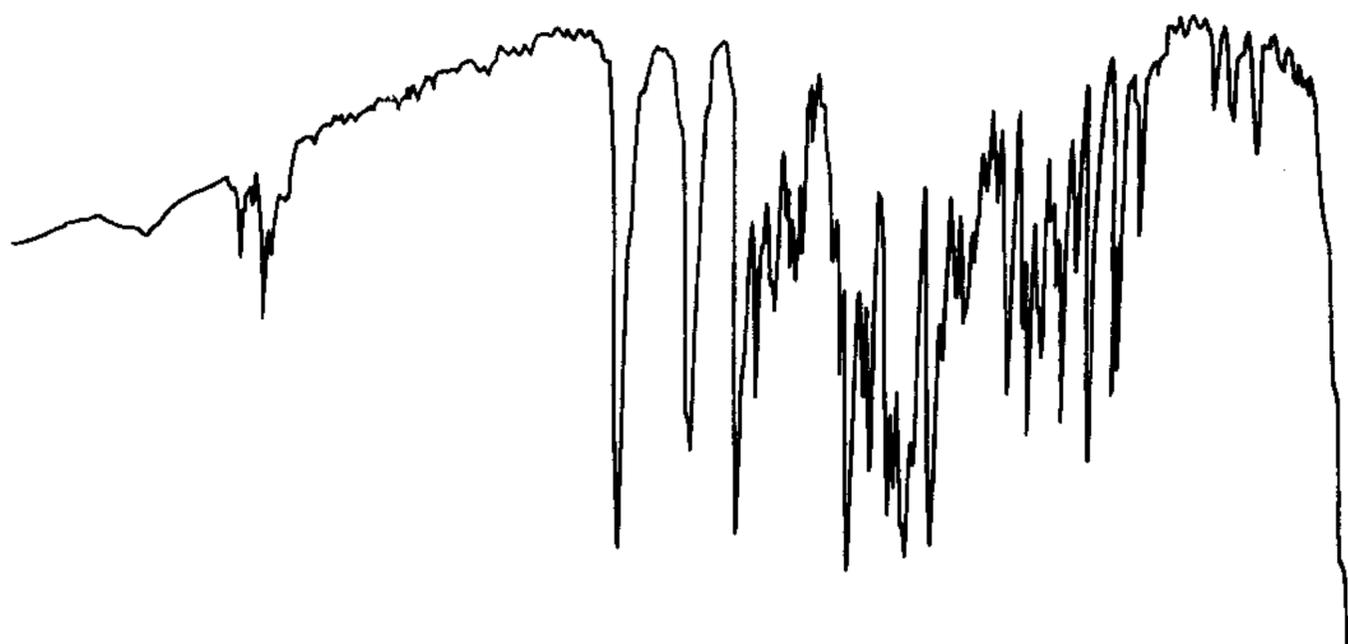


图 1 高效氯氰菊酯标样的红外光谱图

4.3 高效氯氰菊酯含量的测定

4.3.1 高效液相色谱外标法

4.3.1.1 方法提要

试样用正己烷溶解,以正己烷/无水乙醚混合溶剂为流动相,使用以硅胶为填料的不锈钢柱和紫外检测器(230 nm),对试样中的高效氯氰菊酯进行正相高效液谱分离和测定。

4.3.1.2 试剂和溶液

正己烷:色谱级。

无水乙醚。

流动相:正己烷+无水乙醚=98+2(体积比),流动相经滤膜过滤,并在超声波浴槽中脱气 20 min。

高效氯氰菊酯标样:已知含量,大于等于 99.0%。

4.3.1.3 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 5 μm 填充物。

色谱数据处理机。

定量进样管:5 μL。

超声波清洗器。

过滤器:滤膜孔径约为 0.5 μm。

4.3.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相:正己烷+无水乙醚=98+2(体积比)。

流量:1.0 mL/min。

柱温:室温。

检测波长:230 nm。

进样体积:5 μL。

保留时间(min):

低效顺式[(R)-α,(1R)-顺式+(S)-α,(1S)-顺式]约 5.2;

高效顺式[(S)-α,(1R)-顺式+(R)-α,(1S)-顺式]约 5.9;

低效反式[(R)-α,(1R)-反式+(S)-α,(1S)-反式]约 6.7;

高效反式[(S)-α,(1R)-反式+(R)-α,(1S)-反式]约 7.5。

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 2)。

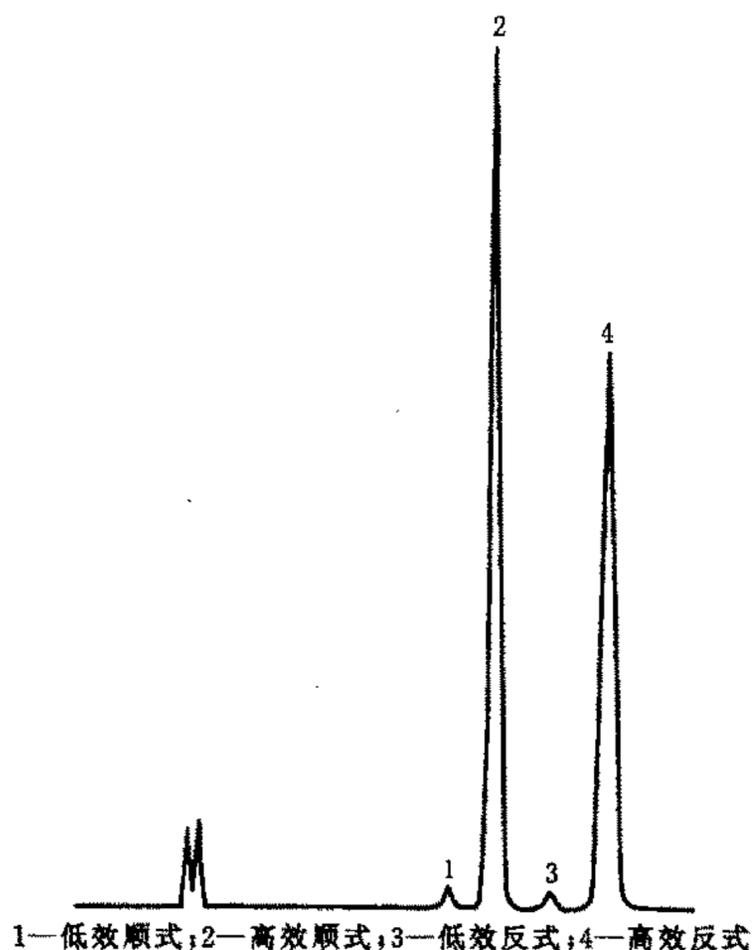


图 2 高效氯氰菊酯高效液相色谱图(外标法)

4.3.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取高效氯氰菊酯标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g),置于 50 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

称取含高效氯氰菊酯 0.05 g(精确至 0.000 2 g)的试样,置于 50 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,直至相邻两针的高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)峰面积相对变化小于 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。

4.3.1.6 计算

将测得两针试样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)的峰面积以及试样前后两针标样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)的峰面积分别进行平均。

以质量百分数表示的高效氯氰菊酯含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中: A_1 ——标样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)峰面积的平均值;

m_1 ——高效氯氰菊酯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中高效氯氰菊酯的质量百分数, %。

4.3.1.7 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 1.2%。

4.3.2 高效液相色谱内标法(仲裁法)

4.3.2.1 方法提要

试样溶于含有苯甲酸甲酯(内标物)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 SiO₂、5 μm 为填料的色谱柱上进行正相高效液谱分离和测定。

4.3.2.2 试剂和溶液

高效氯氰菊酯标样:已知含量,大于等于 99.0%。

内标物:苯甲酸甲酯,不得含有干扰分析的杂质。

正己烷:色谱级。

乙酸乙酯:色谱级。

流动相:正己烷+乙酸乙酯=99+1(体积比),经 0.45 μm 过滤膜过滤,超声 15 min。

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

4.3.2.3 仪器、设备

高效液相色谱仪:具有可变波长检测器。

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

色谱数据处理机。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm。

定量进样管:5 μL。

4.3.2.4 液相色谱操作条件

流动相:正己烷+乙酸乙酯=99+1(体积比)。

流量:1.0 mL/min。

检测波长:278 nm。

柱温:室温(温度变化应不大于 2℃)。

进样体积:5 μL。

保留时间(min):

苯甲酸甲酯(内标物)约 4.5;

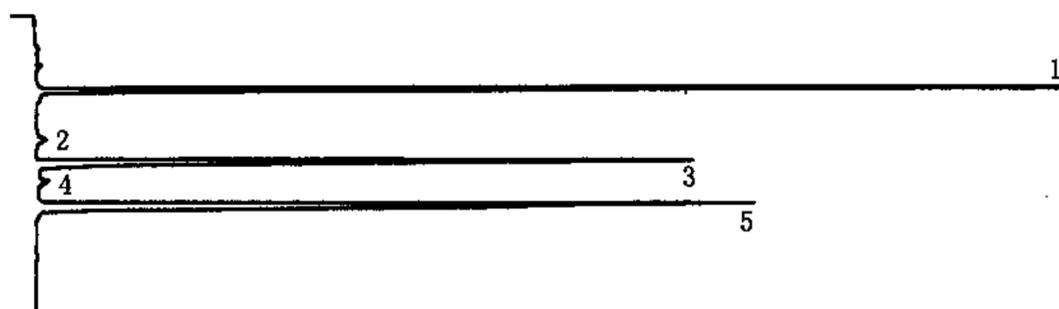
低效顺式[(R)-α,(1R)-顺式+(S)-α,(1S)-顺式]约 7.8;

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

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

高效反式[(S)-α,(1R)-反式+(R)-α,(1S)-反式]约 11.3。

上述操作条件可根据不同仪器作适当调整,以获最佳效果(见图 3)。



1—内标物;2—低效顺式;3—高效顺式;4—低效反式;5—高效反式

图 3 高效氯氰菊酯高效液相色谱图(内标法)

4.3.2.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取高效氯氰菊酯标样 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

称取含高效氯氰菊酯 0.05 g(精确至 0.000 2 g)的试样,于 15 mL 具塞玻璃瓶中,用与 a)中同一支移液管加入 10 mL 的内标溶液,溶解摇匀。

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,直至相邻两针的高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)峰面积和内标物峰面积比的相对变化小于 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。

4.3.2.6 计算

将测得两针试样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)的峰面积和内标物峰面积比以及试样前后两针标样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)的峰面积和内标物峰面积比分别进行平均。

以质量百分数表示的高效氯氰菊酯含量(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中: r_1 ——标样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)峰面积和内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中高效氯氰菊酯(高效顺式+高效反式)峰面积和内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——高效氯氰菊酯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中高效氯氰菊酯的质量百分数, %。

4.3.2.7 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 1.2%。

4.4 干燥减量的测定

4.4.1 仪器、设备

烘箱:精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

称量瓶:内径 70 mm,高 40 mm。

干燥器。

4.4.2 测定步骤

将称量瓶放入 105 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 1 h,取出放入干燥器内冷却至室温,称量(精确至 0.000 2 g)。重复上述步骤,直至称量瓶质量恒定为止。在瓶内放置 10 g 试样,铺平,称量(精确至 0.000 2 g)。将称量瓶放入 50 $^\circ\text{C}$ 烘箱中,不加盖,烘 3 h 后,盖上盖,取出并放入干燥器中冷却至室温,称量。

4.4.3 计算

以质量百分数表示的试样中干燥减量(X_3)按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_2 ——试样和称量瓶烘干前的质量, g;

m_1 ——试样和称量瓶烘干后的质量, g;

m ——试样的质量, g。

4.4.4 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 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。极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

- 5.1 高效氯氰菊酯原药的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 中的规定,并应有生产许可证号和商标。
- 5.2 高效氯氰菊酯原药应用编织袋内衬塑料袋或铁桶内衬塑料袋包装,每袋净含量 25 kg,每桶净含量应不超过 100 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 3796 的有关规定。
- 5.4 高效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:本品为有毒物质,可通过皮肤渗入,使用时应戴防护手套、防毒面具,施药后,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,高效氯氰菊酯原药的保证期,从生产日期算起为 2 年。
-