

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)氯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。

中华人民共和国化工行业标准

4.5% 高效氯氰菊酯乳油

HG 3631-1999

4.5% Beta-cypermethrin emulsifiable concentrates

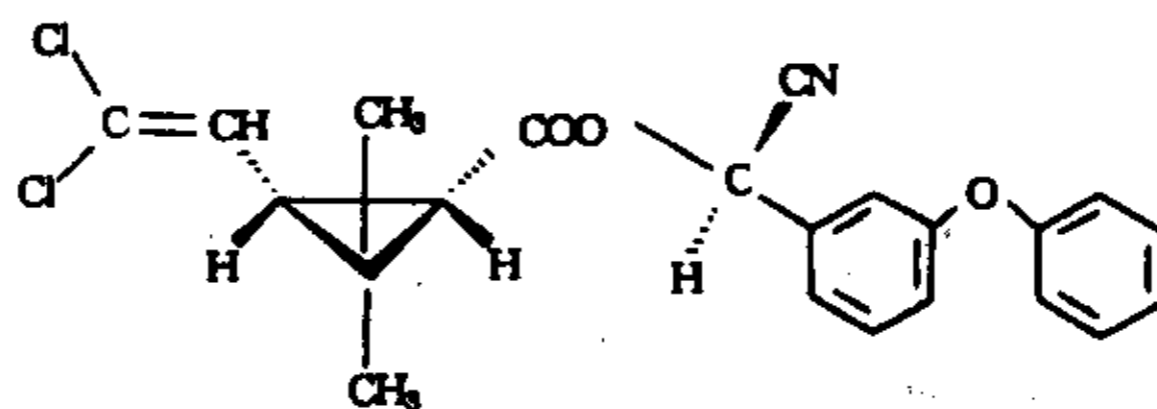
高效氯氰菊酯的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Beta-cypermethrin

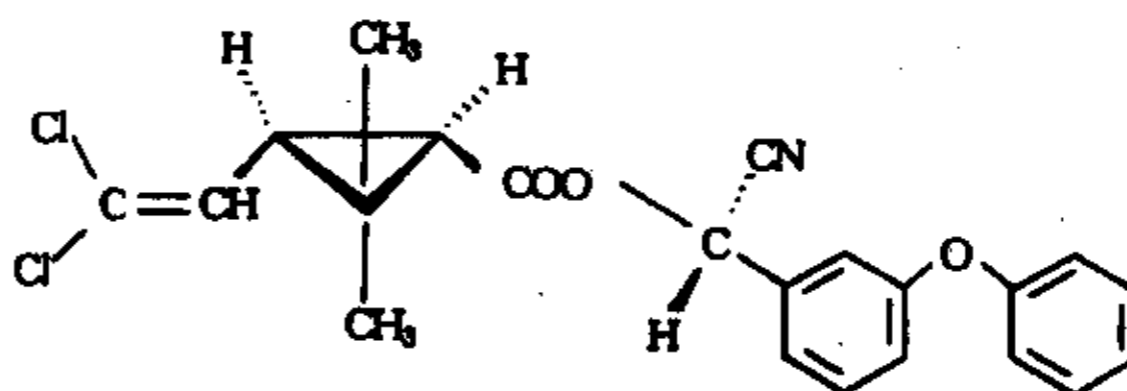
CIPAC 数字代号：332

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

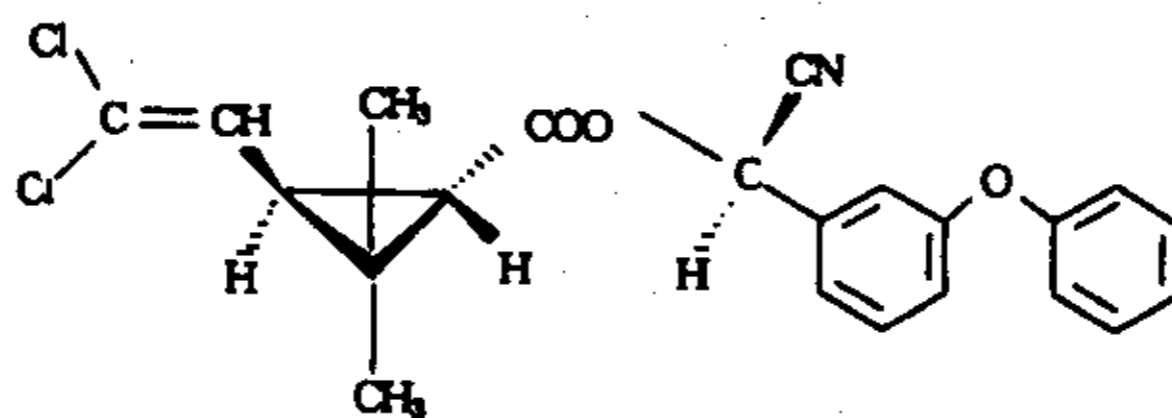
结构式：



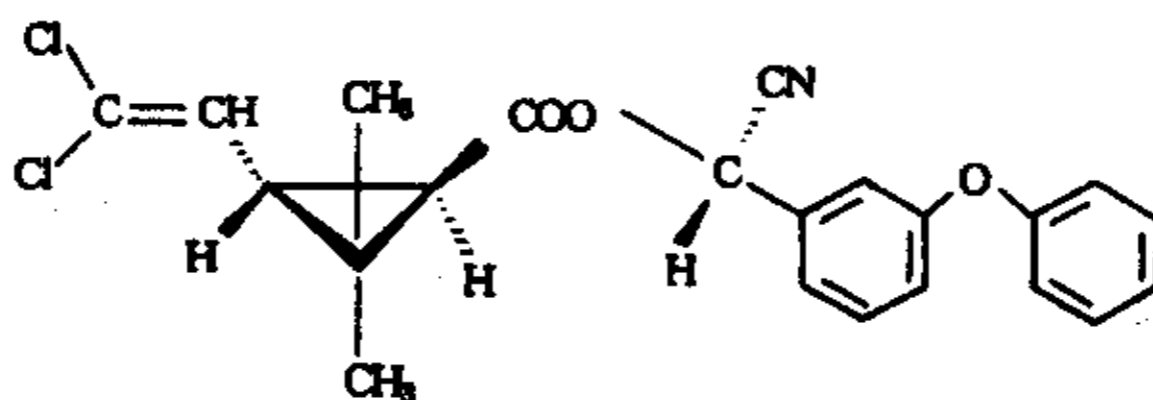
(*S*) (1*R*,3*R*)-异构体



(*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；易溶于醇、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 4.5% 高效氯氰菊酯乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由符合标准的高效氯氰菊酯原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制成的 4.5% 高效氯氰菊酯乳油。

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 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

3 要求

3.1 外观：稳定的均相液体，无可见的悬浮物和沉淀物。

3.2 4.5% 高效氯氰菊酯乳油应符合表 1 要求。

表 1 4.5% 高效氯氰菊酯乳油控制项目指标

项 目	指 标
高效氯氰菊酯含量, %	\geq 4.5
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 6 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 100 mL。

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标样溶液中高效氯氰菊酯的高效顺式和高效反式色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 红外光谱法:经分离后的试样与标样在 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外光谱图,应没有明显差异(见图 1)。

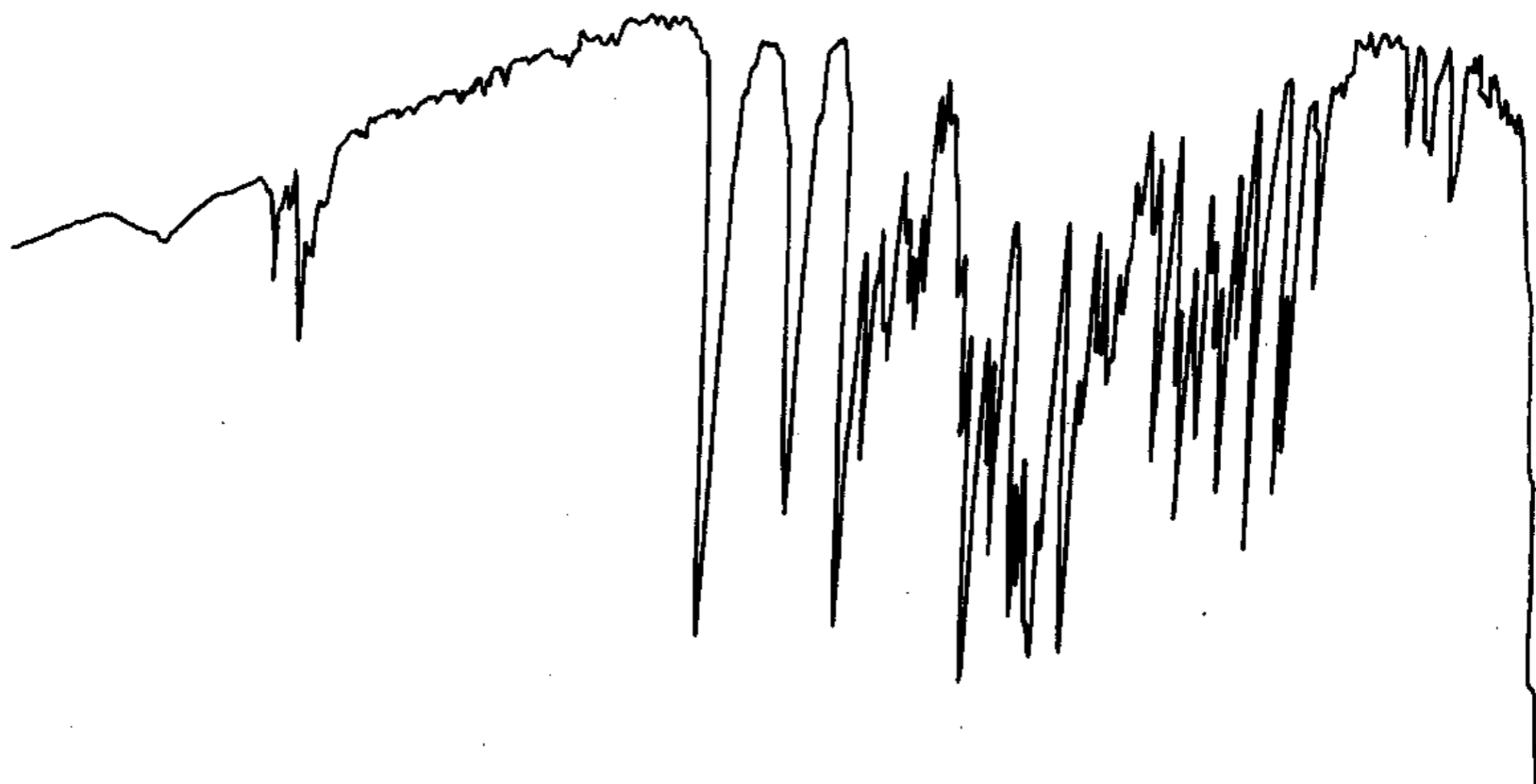


图 1 高效氯氰菊酯标样的红外光谱图

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 μ L。

保留时间(min):

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

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

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

高效反式[(*S*)- α , (1*R*)-反式+(*R*)- α , (1*S*)-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)。

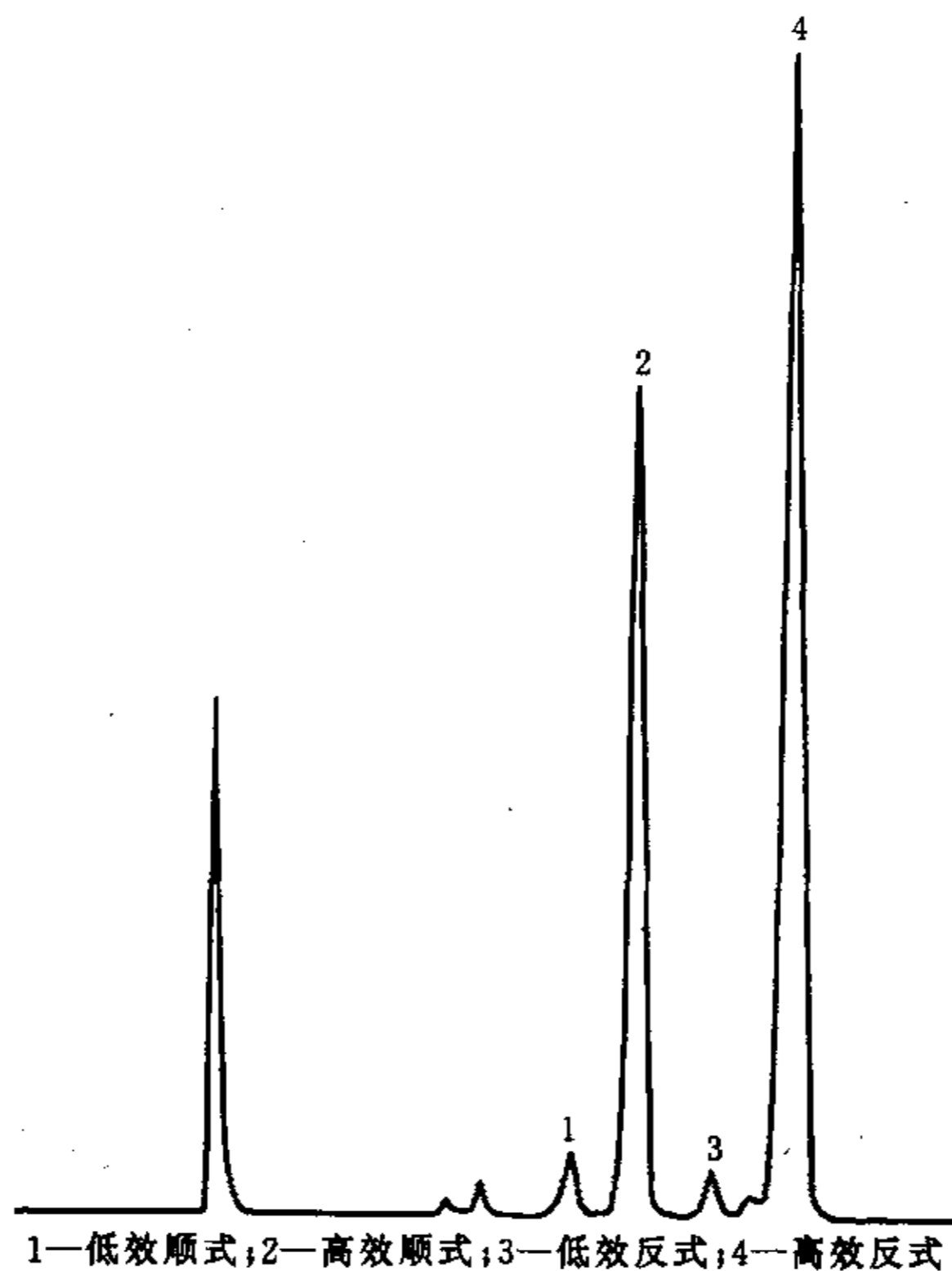


图 2 高效氯氰菊酯高效液相色谱图(外标法)

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,先加几滴三氯甲烷溶解,再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。

4.3.1.6 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 0.2%。

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;

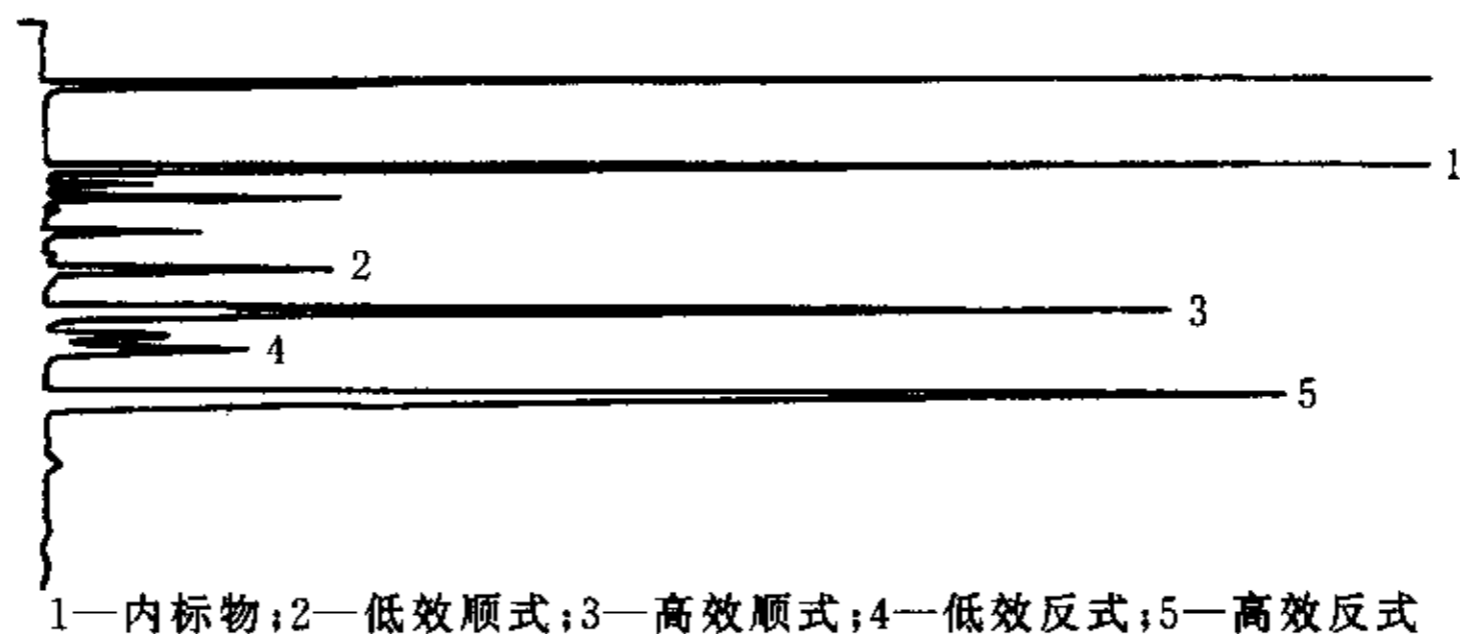
低效顺式[(*R*)-α, (1*R*)-顺式+(*S*)-α, (1*S*)-顺式]约 7.8;

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

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

高效反式[(*S*)-α, (1*R*)-反式+(*R*)-α, (1*S*)-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 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差,应不大于 0.15%。

4.5 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.6 乳液稳定性的试验

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 1 h, 记录有无固体和油状物析出。继续在 0℃ 贮存 7 d, 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: (0±1)℃。

离心管: 100 mL, 管底刻度精确至 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 1 h, 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 7 d。7 d 后, 将离心管取出, 在室温 (不超 20℃) 下静置 3 h, 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中, 放置 14 d。取出, 将安瓿外面拭净分别称量, 质量未发生变化的试样, 于 24 h 内对规定的项目进行检验, 高效氯氰菊酯贮后含量不低于贮前测得含量的 95%, pH 值下限不应低于 3.5。

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。极限数值处理采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 4.5% 高效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 (准产证) 号和商标。

5.2 4.5% 高效氯氰菊酯乳油应用带有内塞及瓶盖的玻璃瓶或高粘度聚酯瓶包装, 每瓶净含量 100、250、450、500 mL, 瓶间用草套、瓦楞纸或泡沫塑料衬垫, 紧密排列于塑箱或木箱中。每箱净含量不得超过 10 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 4.5% 高效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, 4.5% 高效氯氰菊酯乳油的保证期, 从生产日期算起为 2 年。