

ICS 65.100

G 25

备案号:10927—2002

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3699—2002

三氯杀螨醇原药

Dicofol technical

2002-09-28 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国国家经济贸易委员会 发布

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准是根据国产三氯杀螨醇原药质量水平,参考了联合国粮农组织 FAO 标准和国际农药分析协作委员会(CIPAC)分析方法制定的。

本标准由原国家石油和化学工业局政策法规司提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(CSBTS/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:农业部农药检定所。

本标准参加起草单位:江苏扬农化工集团有限公司。

本标准主要起草人:李国平、赵永辉、樊文中、刘平、季颖。

本标准由全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

三氯杀螨醇原药

该产品有效成分三氯杀螨醇的其他名称、结构式和基本理化参数如下：

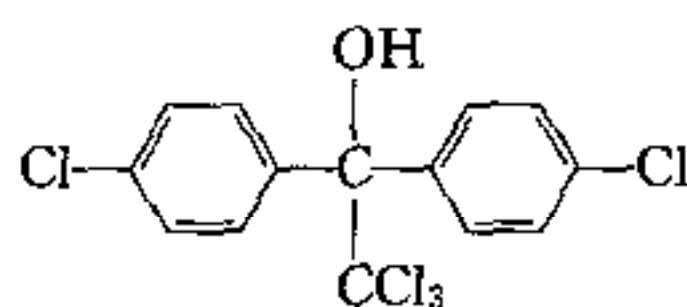
ISO 通用名称：dicofol

CAS 登录号：115-32-2

CIPAC 数字代号：123

化学名称：2,2,2-三氯-1,1-双(4-氯苯基)乙醇

结构式：



实验式： $C_{14}H_9Cl_5O$

相对分子质量：370.5(按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀螨

熔点： $78.5^{\circ}C \sim 79.5^{\circ}C$

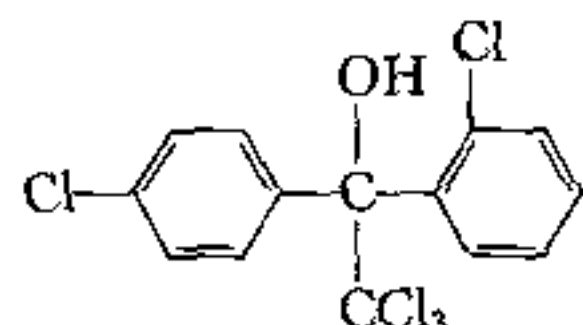
相对密度：1.45($25^{\circ}C$)

蒸气压：0.053 mPa

溶解度：微溶于水，溶解在大部分有机溶剂中，如乙醚、丙酮、苯、甲苯、氯仿、二氯甲烷

稳定性：酸中稳定，碱中不稳定发生水解， $80^{\circ}C$ 以下稳定

三氯杀螨醇的异构体邻，对-三氯杀螨醇也有生物活性，其结构式如下：



1 范围

本标准规定了三氯杀螨醇原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由三氯杀螨醇原药及其生产中产生的杂质组成的三氯杀螨醇原药。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1600 农药水分测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

3 要求

3.1 外观：棕色黏稠膏状或蜡块状物，无外来杂质。

3.2 三氯杀螨醇原药控制项目指标应符合表1要求。

表1 三氯杀螨醇原药控制项目指标

单位为质量分数(%)

项 目		指 标	
		优级品	合格品
总有效成分含量(三氯杀螨醇 ^a +邻、对-三氯杀螨醇)	≥	95.0	90.0
三氯杀螨醇含量/总有效成分含量	≥	84.0	84.0
滴滴涕类杂质(DDT γ)含量 ^b	≤	0.1	0.5
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)	≤	0.3	0.5
水分	≤	0.05	0.5
二甲苯不溶物	≤	0.4	0.4
^a 对,对-三氯杀螨醇。 ^b 本标准中,滴滴涕类杂质包括邻,对-滴滴涕(<i>o,p</i> -DDT)、对,对-滴滴涕(<i>p,p'</i> -DDT)、对,对-滴滴依(<i>p,p'</i> -DDE)和对,对-氯化滴滴涕(<i>p,p'</i> -CIDDT)。			

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“商品原药采样”方法进行,用随机取样方法确定抽样的包装件(熔样时,不得超过 75℃),最终抽样量不应少于 100 g。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法:本鉴别试验可与有效成分含量测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某两个色谱峰的保留时间分别与标样溶液中三氯杀螨醇,邻,对-三氯杀螨醇的色谱峰的保留时间相对差值在 1.5% 以内。

4.3 三氯杀螨醇、邻,对-三氯杀螨醇含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用甲醇+水+冰醋酸作流动相,使用 C₈ 柱和紫外检测器,以外标法对试样中有效成分进行高效液相色谱分离和测定。

4.3.2 仪器

高效液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:250 mm×4.6 mm(id)不锈钢柱,内装 SUPELCOSIL LC-8(或其他同类),5 μm 填充物。

微量进样器:50 μL。

4.3.3 试剂和溶液

甲醇:优级纯。

水:新蒸二次蒸馏水。

冰醋酸。

三氯杀螨醇标样:已知含量。

邻,对-三氯杀螨醇标样:已知含量。

4.3.4 高效液相色谱操作条件

流动相:甲醇+水+冰醋酸=75+25+0.2。

流动相流量:1.3 mL/min。

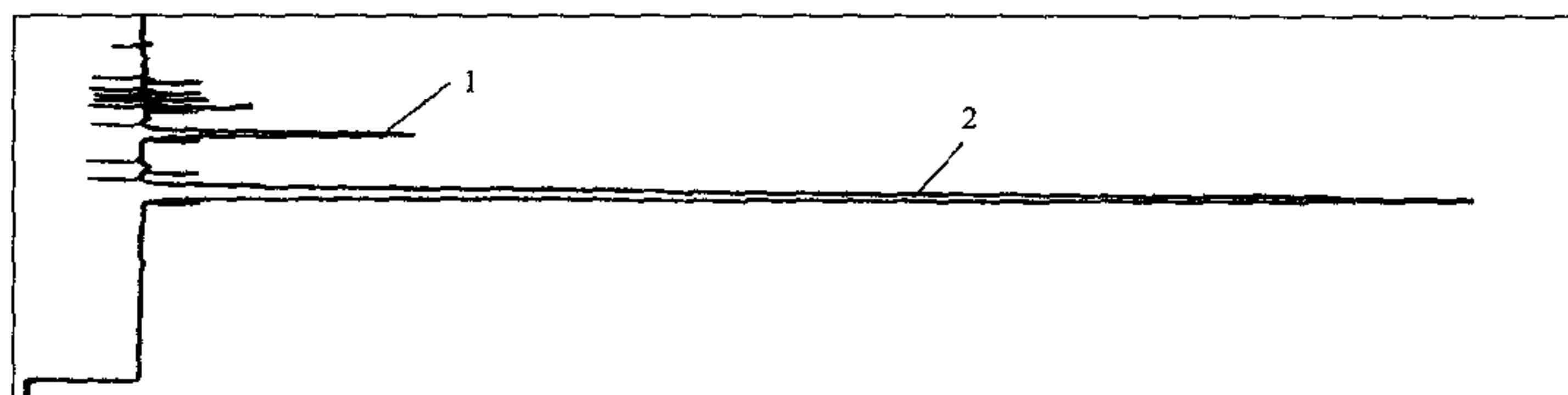
柱温:30℃。

检测波长:235 nm。

进样体积:10 μL。

保留时间:邻,对-三氯杀螨醇约 9 min,三氯杀螨醇约 13 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器的特点,对给定操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。
典型的三氯杀螨醇原药高效液相色谱图见图 1。



1—邻,对-三氯杀螨醇;2—三氯杀螨醇

图 1 三氯杀螨醇原药高效液相色谱图

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 标样溶液配制

称取三氯杀螨醇标样 0.05 g(精确至 0.000 2 g),邻,对-三氯杀螨醇标样 0.01 g(精确至 0.000 2 g)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀。

4.3.5.2 试样溶液配制

称取 0.06 g 试样(精确至 0.000 2 g)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀,必要时过滤(三氯杀螨醇原药呈黏稠状或蜡块状,称样前需将其置于 70℃ 恒温箱中溶化,并充分搅匀)。

4.3.5.3 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,计算各针相对响应值,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按标样溶液、样品溶液、样品溶液、标样溶液的顺序进针。

4.3.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样溶液前后两针标样溶液中三氯杀螨醇或(邻,对-三氯杀螨醇峰异构体)峰面积分别进行平均。

4.3.6.1 以质量分数表示的三氯杀螨醇的含量 w_1 (%)和以质量分数表示的邻,对-三氯杀螨醇的含量 w_2 (%)分别按式(1)和式(2)计算:

$$w_1 = \frac{A_{i1} m_{s1} P_1}{A_{s1} m_i} \dots\dots\dots (1)$$

$$w_2 = \frac{A_{i2} m_{s2} P_2}{A_{s2} m_i} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_{i1} ——试样溶液中三氯杀螨醇峰面积的平均值;

m_{s1} ——三氯杀螨醇标样质量,单位为克(g);

P_1 ——标样中三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;

A_{s1} ——标样溶液中三氯杀螨醇峰面积的平均值;

m_i ——试样的质量,单位为克(g);

A_{i2} ——试样溶液中邻,对-三氯杀螨醇峰面积平均值;

P_2 ——标样中邻,对-三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;

A_{s2} ——标样溶液中邻,对-三氯杀螨醇峰面积的平均值;

m_{s2} ——邻,对-三氯杀螨醇标样的质量,单位为克(g)。

4.3.6.2 以质量分数表示的总有效成分含量 w_3 按式(3)计算:

$$w_3 = w_1 + w_2 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w_1 ——三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;

w_2 ——邻,对-三氯杀螨醇的质量分数,以%表示。

4.3.6.3 三氯杀螨醇含量/总有效成分含量的百分数 X 按式(4)计算:

$$X = \frac{w_1}{w_3} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_1 ——三氯杀螨醇的质量分数,以%表示;

w_3 ——总有效成分的质量分数,以%表示。

4.3.7 允许差

两次平行测定,三氯杀螨醇含量之差不应大于1.5%,邻,对-三氯杀螨醇含量之差不应大于0.5%。

4.4 滴滴涕类杂质(DDT γ)含量的测定

4.4.1 方法提要

试样用甲醇溶解,以甲醇+水+冰醋酸为流动相,使用 C_8 柱和紫外检测器,以 p, p' -DDE 标样,对试样中 DDT γ 杂质进行高效液相色谱分离和测定。

4.4.2 仪器

同 4.3.2。

4.4.3 试剂和溶液

p, p' -DDE 标样:已知质量分数大于等于98.0%。

o, p -DDT 标样:无干扰峰。

p, p' -DDT 标样:无干扰峰。

p, p' -ClDDT 标样:无干扰峰。

定性溶液:0.004 mg/mL 的 DDT γ 甲醇溶液。

甲醇:色谱级。

水:新蒸二次蒸馏水。

冰醋酸:分析纯。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

同 4.3.4。

保留时间: o, p -DDT 20 min; p, p' -DDT 22 min; p, p' -DDE 23 min; p, p' -ClDDT 36 min。

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液配制

称取 p, p' -DDE 标样约 0.02 g(精确到 0.000 1 g)于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀,作为溶液 A。准确移取 0.5 mL 溶液 A 至 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,混匀,作为标样溶液。

4.4.5.2 试样溶液配制

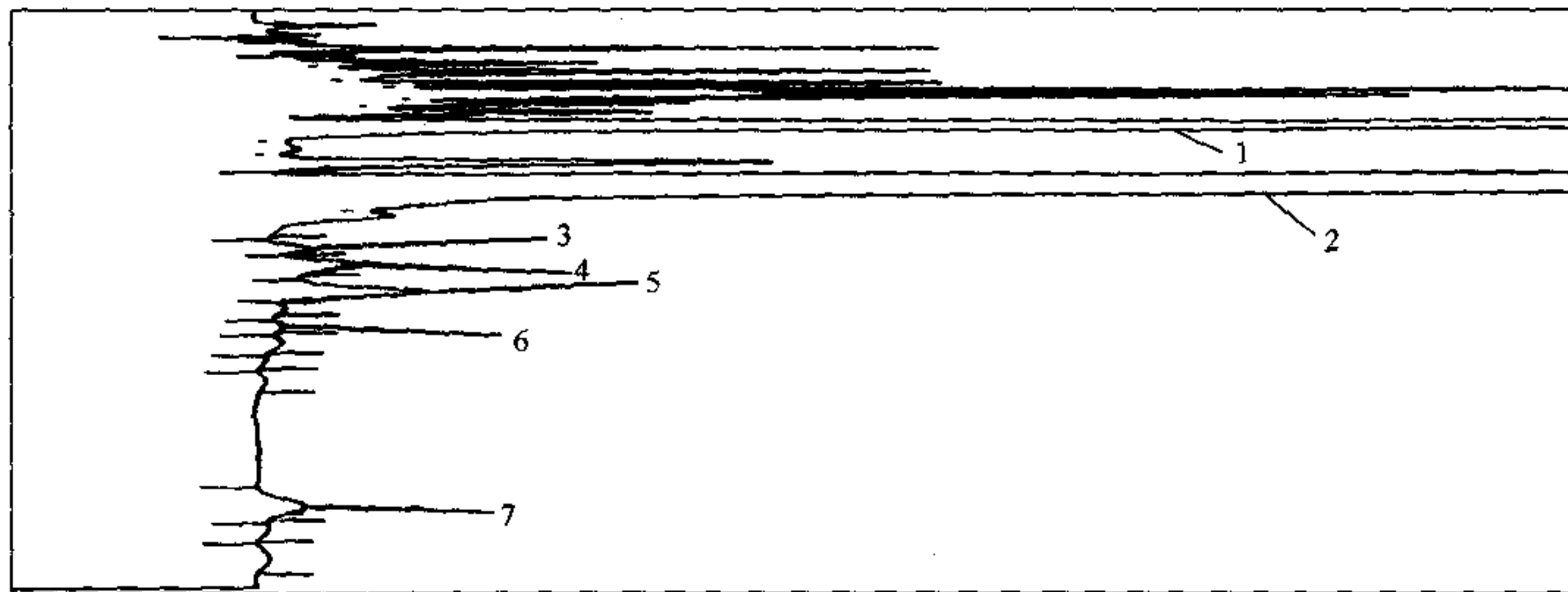
称取 0.5 g 原药(精确到 0.000 1 g)于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,混匀。(三氯杀螨醇原药呈黏稠状或蜡块状,称样前需将其放置在 70℃ 烘箱内熔化,并充分搅匀。温度过高和加热时间过长,可引起三氯杀螨醇分解)。

4.4.5.3 测定

4.4.5.3.1 溶剂空白:在上述操作条件下,待仪器稳定后,注入 10 μ L 溶解样品用的甲醇,应无干扰杂质测定的色谱峰存在。

4.4.5.3.2 杂质峰的定性:注入 10 μL 定性溶液,确定四个 DDTγ 的峰的保留时间。

4.4.5.3.3 连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%,按标样溶液、样品溶液、样品溶液、标样溶液的顺序进针。分离效果见图 2。若三氯杀螨醇峰拖尾,应正确设定积分仪的峰处理参数,使位于它的尾上的滴滴涕相关杂质的峰按尾峰积分或峰谷对峰谷积分。



1—邻,对-三氯杀螨醇;2—三氯杀螨醇;3—邻,对-滴滴涕;4—对,对-滴滴涕;
5—邻,对-滴滴涕;6—对,对-滴滴涕;7—对,对-氯化滴滴涕

图 2 DDTγ 试样分离色谱图

4.4.5.4 计算

DDTγ 的质量分数 w_4 (%)按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2 \times 100} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中 p, p' -DDE 峰面积平均值;

A_2 ——试样溶液中 o, p -DDT、 p, p' -DDT、 p, p' -DDE、 p, p' -CDDT 所有峰的面积之和的平均值;

m_1 —— p, p' -DDE 标样的质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——样品的质量,单位为毫克(mg);

P ——标样中 p, p' -DDE 的质量分数,以%表示。

4.4.6 允许差

两次平行测定,DDTγ 含量之相对偏差,应不大于 20%。

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 的规定配制。

溴甲酚绿指示液:1 g/L,按 GB/T 603 的规定配制。

丙酮。

4.5.2 操作步骤

准确称取 0.7 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 丙酮使其溶解,加入 50 mL 水,6 滴溴甲酚绿指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至蓝色为终点。同时做一空白测定。

4.5.3 计算

以硫酸的质量分数表示的试样的酸度 w_5 (%)按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定试样时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

0.049——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫酸的质量。

4.5.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于 15%。

4.6 水分的测定

按 GB/T 1600 中卡尔·费休法进行,允许使用精度相当的微量水分测定仪。

4.7 二甲苯不溶物的测定

4.7.1 试剂

二甲苯。

4.7.2 仪器

锥形烧瓶:250 mL。

玻璃砂心坩锅:G3。

烘箱:(110±2)℃。

4.7.3 测定步骤

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g),放入锥形瓶中,加入 60 mL 二甲苯,振摇至所有可溶物溶解。用已恒重的坩锅过滤溶液,再用 60 mL 二甲苯,分三次洗涤锥形瓶,并抽滤。将坩锅置于 110℃ 烘箱中干燥 30 min,取出冷至室温,称量。

以质量分数表示的试样中二甲苯不溶物的含量 $w_6(\%)$ 按式(7)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——恒量后坩锅与不溶物的质量,单位为克(g);

m_0 ——坩锅的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

4.8 产品的检验与验收

按 GB/T 1604 有关规定进行,极限数值的处理采用 GB/T 1250 修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 三氯杀螨醇原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 中的有关规定。

5.2 三氯杀螨醇原药应用清洁、干燥铁桶包装,每桶净含量 200 kg。

5.3 根据用户要求或定货协议,可以采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 中的有关规定。

5.4 包装件应存放在通风、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:三氯杀螨醇原药是一种低毒杀螨剂,使用本品应带防护手套,穿干净的防护服,施药后应立即用肥皂和水洗净,误入眼睛要用水洗净。无特殊解毒剂,如经口摄入要催吐。不要与碱性农药混配,以免分解降效。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,三氯杀螨醇原药的质量保证期,从生产日期算起为二年。