

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG 3300~3302—2001

久效磷原药、乳油、可溶性液剂

2002-01-24 发布

2002-07-01 实施

国家经济贸易委员会 发布

备案号:10085—2002

HG 3300—2001

前 言

本标准的第3章、第5章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准是对强制性化工行业标准 HG 3300—1990《久效磷原药》修订而成。

本标准中久效磷含量的测定方法等同采用国际农药分析协作委员会 CIPAC 287/TC/M/-方法。

本标准与 HG 3300—1990 的主要技术差异为:

——久效磷含量由优级品大于等于 73.0%、一级品大于等于 65.0%、合格品大于等于 58.0% 改为一个等级,即为大于等于 65.0%;水分由优级品小于等于 0.2%、一级品小于等于 0.2%、合格品小于等于 0.4% 改为一个等级,即为小于等于 0.3%;酸度由优级品小于等于 2.5%、一级品小于等于 2.5%、合格品小于等于 3.0% 改为一个等级,即为小于等于 2.5%;水不溶物由优级品小于等于 0.05%、一级品小于等于 0.1%、合格品小于等于 0.1% 改为一个等级,即为小于等于 0.1%;增加了磷酸三甲酯指标。

——久效磷含量的测定方法由气相色谱法和薄层色谱法改为液相色谱法。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 3300—1990。

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技术归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:青岛农药厂、张家港第二农药厂。

本标准主要起草人:许来威、邢红、张雪冰、杜勇强、袁玉成、唐友清。

本标准首次发布于 1990 年,1999 年转化为强制性化工行业标准,并重新编号为 HG 3300—1990。

本标准委托全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

久效磷原药

HG 3300—2001

Monocrotophos Technical

代替 HG 3300—1990

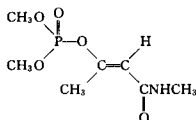
该产品有效成分久效磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Monocrotophos

CIPAC 数字代号：287

化学名称：O,O-二甲基(E)-O-[1-甲基-2-(甲基氨基甲酰)]乙烯基磷酸酯

结构式：



实验式：C₇H₁₄NO₅P

相对分子质量：223.2(按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫

蒸气压(20℃)：290 μPa

密度(20℃)：1.22 g/cm³

熔点：54~55℃

沸点：125℃(66.66 mPa)

溶解度(g/kg, 20℃)：水中为 1 000、丙酮中 700、二氯甲烷中 800、甲醇中 1 000、正辛醇中 250、甲苯中 60、微溶于柴油和煤油

稳定性：在 38℃ 以上不稳定；在 55℃ 以上热分解加剧。在 20℃ 时，水解半衰期取决于 pH 值，pH=5 时为 96 d、pH=7 时为 66 d、pH=9 时为 17 d。在低级醇中不稳定，对黑铁板、滚筒钢、不锈钢 304 和黄铜有腐蚀性

1 范围

本标准规定了久效磷原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由久效磷及其生产中产生的杂质组成的久效磷原药。

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 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

国家经济贸易委员会 2002-01-24 批准

2002-07-01 实施

GB 3796—1999 农药包装通则

3 要求

3.1 外观:深棕色液体或固体,无可见外来杂质。

3.2 久效磷原药应符合表1要求。

表1 久效磷原药控制项目指标

%

项 目	指 标
久效磷含量 \geq	65.0
水分 \leq	0.3
酸度(以 H_2SO_4 计) \leq	2.5
磷酸三甲酯含量 \leq	3.0
水不溶物 \leq	0.1
注:磷酸三甲酯含量、水不溶物,每三个月至少检验一次。	

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,抽样之前应将久效磷原药加热至 $35\sim 40^\circ C$ 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 200 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法:本鉴别试验可与久效磷含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中久效磷的色谱峰保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

气相色谱法:在相同的色谱操作条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中久效磷的色谱峰保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 久效磷含量的测定

4.3.1 方法提要

试样溶于甲醇中,以甲醇-乙腈-水混合溶液作流动相,在以 Lichrospher RP-18(粒径 $5\ \mu m$) 为填料的色谱柱上进行反相液谱分离,使用紫外检测器,久效磷含量用外标法定量。

4.3.2 仪器

液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器和定量进样阀。

色谱数据处理机。

色谱柱: $4.6\ mm(i.d.) \times 250\ mm$ 不锈钢柱,内装 Lichrospher RP-18(粒径 $5\ \mu m$) 填充物(或具有相同柱效的其他键合 C_{18} 色谱柱)。

过滤器:滤膜孔径约 $0.45\ \mu m$ 。

微量进样器: $50\ \mu L$ 。

4.3.3 试剂和溶液

乙腈:色谱级。

甲醇:色谱级。

水:新蒸二次蒸馏水。

流动相: $\psi(CH_3OH : CH_3CN : H_2O) = 10 : 10 : 80$ 。

久效磷标样: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。

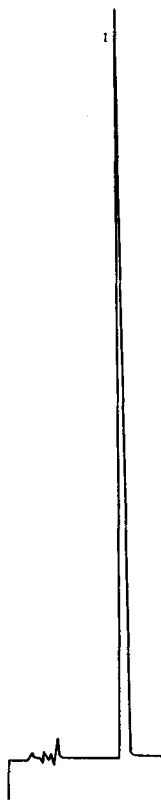
流动相流量:1.0 mL/min。

检测波长:230 nm。

进样体积:10 μ L。

保留时间:久效磷约 11.3 min。

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。典型的久效磷原药液相色谱图见图 1。



1—久效磷

图 1 久效磷原药液相色谱图

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 标样溶液的制备

称取久效磷标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),于 50 mL 容量瓶中,用甲醇溶解、定容、摇匀。用移液管吸取 5.00 mL,置于另一 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀。

4.3.5.2 试样溶液的制备

称取含久效磷 0.1 g 的试样(如试样为固体或有结晶,应先将试样加热至 25~35℃,使其完全熔化,并混匀)(精确至 0.000 2 g),于 50 mL 容量瓶中,溶解、定容、摇匀。用移液管吸取 5.00 mL,置于另一 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀。再用 0.45 μm 的滤膜过滤。

4.3.5.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针试样溶液,直至相邻两针久效磷峰面积的相对变化小于 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

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针试样溶液中久效磷的峰面积分别进行平均。

试样中久效磷的质量分数 $X_1(\%)$,按式(1)计算:

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

式中: A_1 ——标样溶液中久效磷峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中久效磷峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——标样中久效磷的质量分数,%。

4.3.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。取算术平均值作为测定结果。

4.4 水分的测定

按 GB/T 1600—1979(1989)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。

4.5 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 规定配制。

混合指示剂:1 g/L 甲基红乙醇溶液 8 mL 和 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液 12 mL 混合均匀。

乙醇水溶液: $\psi(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O})=1:1$ 。

4.5.2 测定步骤

称取试样 1 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入乙醇水溶液 50 mL,振摇使试样溶解均匀,滴加 4~6 滴混合指示剂,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

以硫酸的质量分数表示的试样的酸度 $X_2(\%)$,按式(2)计算:

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

式中: c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试样溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白溶液所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。

4.6 磷酸三甲酯含量的测定

4.6.1 填充柱气相色谱法

4.6.1.1 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱柱:2 m×2.2 mm~4.0 mm(i. d.)硼硅玻璃柱。

填充物:3% OV-101/Gas Chrom Q(或相同性能的载体),150~180 μm 。

色谱数据处理机。

微量进样器:10 μL 。

4.6.1.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

磷酸三甲酯:分析纯,已知含量,大于等于99.0%。

4.6.1.3 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍

准确称取0.3 g OV-17 固定液于250 mL 烧杯中,加入适量(略大于载体体积)三氯甲烷使其完全溶解,倒入9.7 g 载体,轻轻振动,使之混合均匀并使溶剂挥发近干,再将烧杯放入120℃的烘箱中干燥1 h,取出放在干燥器中冷却至室温。

b) 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,通过橡皮管连接到真空泵上,开启真空泵,继续缓缓加入填充物,并不断轻敲柱壁,使其填充的均匀紧密。填充完毕,在入口端也塞一小团玻璃棉,并适当压紧,以保持柱填充物不被移动。

c) 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与气化室相连,出口端暂不接检测器,以20 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至240℃,并在此温度下老化48 h。待色谱柱老化完毕,将柱出口端与检测器相连。

4.6.1.4 气相色谱操作条件

柱室温度:起始80℃,保持2 min;以6℃/min 的升温速度将柱室升至150℃,并在此温度下保持2 min;再以12℃/min 的升温速度将柱室升至240℃,并在此温度下保持10 min。

气化室温度:230℃。

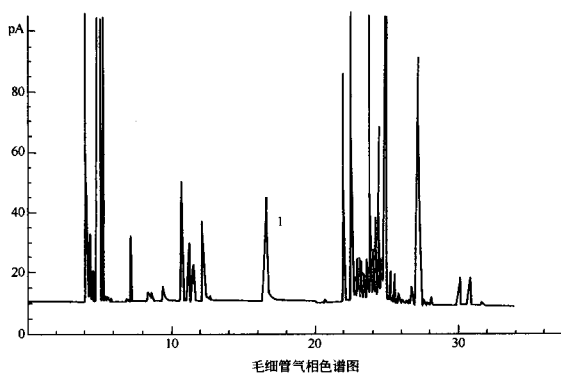
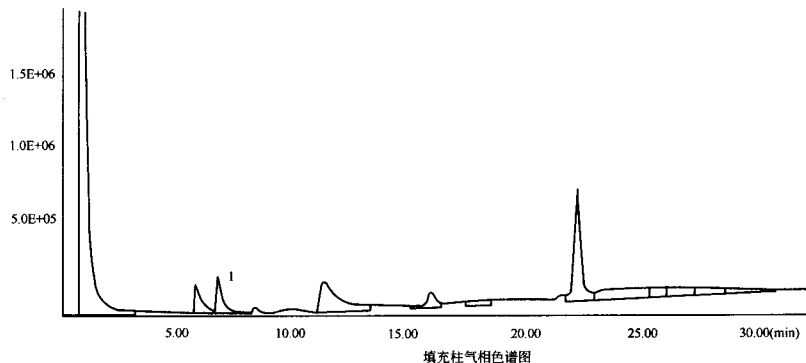
检测室温度:230~250℃。

气体流量(mL/min):载气(N_2)30、氢气30、空气300。

进样体积:2.0 μL 。

保留时间:磷酸三甲酯约7 min。

上述气相色谱操作条件,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。典型的久效磷乳油中磷酸三甲酯的气相色谱图见图2。



1—磷酸三甲酯

图2 久效磷原药中磷酸三甲酯气相色谱图

4.6.1.5 测定步骤

a) 标样溶液的制备

称取磷酸三甲酯 0.1 g(精确至 0.000 2 g),于 50 mL 容量瓶中,加入三氯甲烷,溶解、定容、摇匀。

b) 试样溶液的制备

称取 2.0 g 的试样(如试样为固体或有结晶,应先将试样加热至 25~35℃,使其完全熔化,并混匀,精确至 0.000 2 g),于 50 mL 容量瓶中,加入三氯甲烷,溶解、定容、摇匀。

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,直至相邻两针磷酸三甲酯峰面积相对变化小于 5%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。

4.6.1.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中磷酸三甲酯的峰面积分别进行平均。

磷酸三甲酯的质量分数 $X_3(\%)$,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \dots\dots\dots (3)$$

式中: A_1 ——标样溶液中磷酸三甲酯峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中磷酸三甲酯峰面积的平均值;

m_1 ——磷酸三甲酯标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——磷酸三甲酯标样中磷酸三甲酯的质量分数, %。

4.6.1.7 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 0.3%。取算术平均值作为测定结果。

4.6.2 毛细管柱气相色谱法(仲裁法)

4.6.2.1 仪器

气相色谱仪: 具有氢火焰离子化检测器和分流进样装置。

色谱柱: 30 m × 0.25 mm(i. d.) 双联或石英毛细管柱, 内壁涂 5% 苯甲基硅酮, 膜厚 0.25 μm。

色谱数据处理机。

进样系统: 具有分流进样装置和石英内衬。

微量进样器: 10 μL。

4.6.2.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

磷酸三甲酯: 已知含量, 大于等于 99.0%。

4.6.2.3 气相色谱操作条件

柱室温度: 起始 60℃, 保持 20 min; 再以 40℃/min 的升温速度将柱室升至 220℃, 并在此温度下保持 10 min。

气化室温度: 220℃。

检测室温度: 230~250℃。

气体流量(mL/min): 载气(N₂)8.0、补偿气(N₂)35、氢气 30、空气 300。

分流比: 8:1。

进样体积: 5.0 μL。

保留时间: 磷酸三甲酯约 16 min。

上述气相色谱操作条件, 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。典型的久效磷乳油中磷酸三甲酯的气相色谱图见图 2。

4.6.2.4 测定步骤

按 4.6.1.5。

4.6.2.5 计算

按 4.6.1.6。

4.6.2.6 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 0.3%。取算术平均值作为测定结果。

4.7 水不溶物含量的测定

4.7.1 仪器

玻璃砂芯坩埚式漏斗, G3。

烘箱: (105 ± 2)℃。

抽滤瓶: 250 mL。

具塞量筒: 200 mL。

4.7.2 测定步骤

将玻璃砂芯坩埚式漏斗在 105℃ 烘箱中干燥至恒重。称取 20 g 试样(精确至 0.01 g),用 200 mL 水淋洗到量筒中,盖上塞子,猛烈振摇,直至全部可溶物均已溶解为止。通过玻璃砂芯坩埚式漏斗过滤此溶液,用水洗涤漏斗中的残余物,每次用 25 mL,共洗涤三次。将玻璃砂芯坩埚式漏斗及滤渣在烘箱中干燥至恒重。

4.7.3 计算

水不溶物的质量分数 $X_4(\%)$,按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{m_2 - m_1}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 ——玻璃砂芯坩埚式漏斗的质量, g;

m_2 ——玻璃砂芯坩埚式漏斗与不溶物的质量, g;

m ——试样质量, g。

4.8 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 久效磷原药的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 久效磷原药应用清洁、干燥的内衬 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 3796 的规定。

5.4 久效磷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 本品为高毒的有机磷杀虫剂,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。阿托品和解磷定是特效解毒药。