

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:10086—2002

HG 3301—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 3301—1990《久效磷乳油》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 3301—1990 的主要技术差异为:

——乳液稳定性的测定由稀释 500 倍改为稀释 200 倍;低温稳定性的测定方法改成 CIPAC 通用方法;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 3301—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 3301—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。

中华人民共和国化工行业标准

久效磷乳油

HG 3301—2001

Monocrotophos Emulsifiable Concentrate

代替 HG 3301—1990

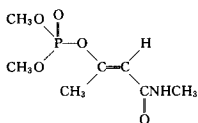
该产品有效成分久效磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

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：C₇H₁₄NO₃P

相对分子质量：223.2(按 1997 年国际相对原子质量)

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久效磷原药与适宜的乳化剂和溶剂配制成的久效磷乳油。

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 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 1603—1979(1989) 农药乳剂稳定性测定方法

GB/T 1604—1995 商品农药验收规则

国家经济贸易委员会 2002-01-24 批准

2002-07-01 实施

GB/T 1605—1979(1989) 商品农药采样方法

GB 3796—1999 农药包装通则

GB 4838—2000 农药乳油包装

3 要求

3.1 外观:棕色或红棕色均相液体,无可见的悬浮物和沉淀。

3.2 久效磷乳油应符合表1要求。

表1 久效磷乳油控制项目指标

项 目	指 标
久效磷含量,% \geq	34.0
水分,% \leq	0.4
酸度(以 H_2SO_4 计),% \leq	2.0
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格
磷酸三甲酯含量,% \leq	2.0
低温稳定性	合格
热贮稳定性	合格
注:磷酸三甲酯含量、低温稳定性、热贮稳定性,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乳油混匀。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 μm)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 μm)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 μm 。

微量进样器:50 μL 。

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: $\phi(\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O})=10:10:80$ 。

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。

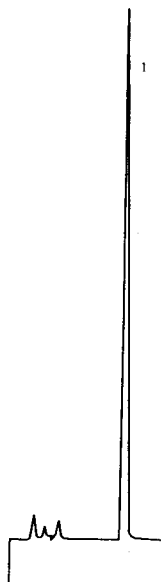
流动相流量:1.0 mL/min。

检测波长:230 nm。

进样体积:10 μL 。

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。典型的久效磷乳液液相色谱图见图 1。



1—久效磷

图 1 久效磷乳液液相色谱图

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(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。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,连续注入数针标样溶液,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、标样溶液的顺序进样分析测定。

4.3.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标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: $2 \text{ m} \times 2.2 \text{ mm} \sim 4.0 \text{ mm (i.d.)}$ 硼硅玻璃柱。

填充物: 3% OV-101/Gas Chrom Q(或相同性能的载体), 粒径 $150 \sim 180 \mu\text{m}$ 。

色谱数据处理机。

微量进样器:10 μ L。

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℃。

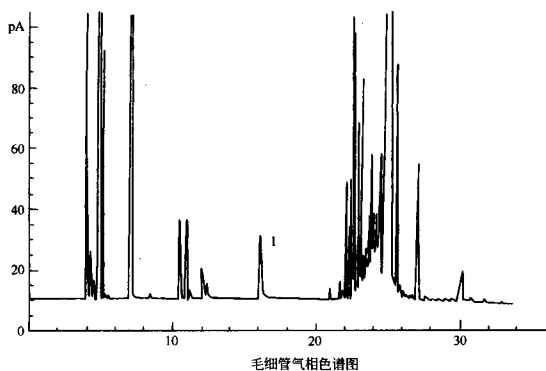
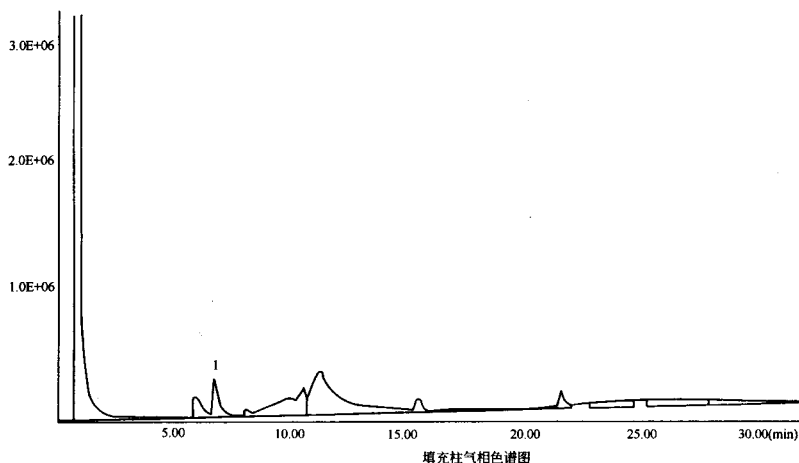
检测室温度:230~250℃。

气体流量(mL/min):载气(N_2)30、氢气 30、空气 300。

进样体积:2.0 μ L。

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 久效磷乳油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 3.0 g 的试样(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:

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

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: 分析纯, 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 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。

4.8 低温稳定性试验

4.8.1 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, 将固体析出物沉降,

记录其体积。

4.8.2 仪器

• 制冷器:保持 $(0\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。

离心管:100 mL,管底刻度精度至 0.05 mL。

离心机:与离心管配套。

4.8.3 试验步骤

取 (100 ± 1.0) mL 样品加入离心管中,在制冷器中冷却至 $(0\pm 1)^{\circ}\text{C}$,让离心管及内容物在 $(0\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 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 $(0\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 继续放置 7 d。7 d 后,将离心管取出,在室温(不超 20°C)下静置 3 h,离心分离 15 min(管子顶部相对离心力为 $500g\sim 600g$, 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。

4.9 热贮稳定性试验

4.9.1 仪器

恒温箱(或恒温水浴): $(54\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

安瓿(或 54°C 仍能密封的具塞玻璃瓶)。

医用注射器:50 mL。

4.9.2 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)。至少封三瓶,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 14 d。取出凉至室温,将安瓿外面拭净分别称量,质量未发生变化的试样,于 24 h 内对久效磷含量进行测定。热贮后,除久效磷含量允许降至热贮前测得含量的 85%、酸度允许升至 3%外,其他指标仍应符合标准要求。

4.10 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 久效磷乳油的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 和 GB 4838 的规定。

5.2 久效磷乳油包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.3 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。

5.4 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。

5.5 在规定的贮存、运输条件下,久效磷乳油的保证期,从生产日期算起为二年。产品出厂时,应符合第 3 章要求。二年内,久效磷含量应不低于 31.0%。