

HG

中华人民共和国化工行业标准

农 药

(2000)

2000-06-05 发布

2001-03-01 实施

国家石油和化学工业局 发布

备案号:7485—2000

HG 3287—2000

前 言

本标准是参考联合国粮农组织(FAO)农药规格 12/TC/S(1988),对化工行业标准 HG 3287—1982《马拉硫磷原药》修订而成的。

本标准与 HG 3287—1982 的主要技术差异为:

——有效成分含量的测定删去了薄层铜盐比色法,采用了国际农药分析合作理事会(CIPAC)方法——气相色谱法;

——马拉硫磷含量优等品、一等品和合格品指标分别由大于等于 90.0%、大于等于 85.0%、大于等于 75.0%提高至大于等于 95.0%、大于等于 90.0%、大于等于 85.0%;

——酸度指标分别由小于等于 0.20%、小于等于 0.30%、小于等于 0.40%改为小于等于 0.5%;

——增加了丙酮不溶物控制指标;

——确定了保证期。

本标准自实施之日起,同时代替 HG 3287—1982。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由沈阳化工研究院归口。

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:宁波明日化学集团有限公司、德州恒东农药化工有限公司。

本标准主要起草人:高晓晖、管艳坤、唐光传、张平南。

本标准于 1982 年 2 月 3 日首次发布。本次为第一次修订。

本标准由全国农药标准化技术委员会秘书处负责解释。

马拉硫磷原药

代替 HG 3287—1982

Malathion technical

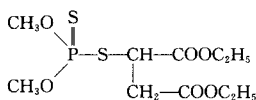
该产品有效成分马拉硫磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下。

ISO 通用名称: Malathion

CIPAC 数字代号: 12

化学名称: *O*、*O*-二甲基-*S*-1,2-二(乙氧基羰基)乙基硫代磷酸酯

结构式:



实验式: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$

相对分子质量: 330.3 (按 1995 年国际相对原子质量)

生物活性: 杀虫、杀螨

蒸气压(30℃): $5.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$

相对密度(d_4^{25}): 1.23

折射率(n_D^{25}): 1.4985

溶解度: 水中溶解 145 mg/L(15℃), 能与丙酮、三氯甲烷等许多溶剂混溶

稳定性: 在微酸性介质中较稳定, 在碱性介质中易分解; 不能与碱性农药混用, 对铁有腐蚀性

1 范围

本标准规定了马拉硫磷原药的要求、试验方法及标志、标签、包装、贮存。

本标准适用于由马拉硫磷及其生产中产生的杂质组成的马拉硫磷原药。

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

GB 3796—1999 农药包装通则

3 要求

3.1 外观: 浅黄色至棕黄色液体。

3.2 马拉硫磷原药应符合表 1 要求。

表1 马拉硫磷原药控制项目指标

%

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
马拉硫磷含量 ≥	95.0	90.0	85.0
水分含量 ≤	0.1	0.2	0.2
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计) ≤	0.5		
丙酮不溶物含量 ≤	0.5		
注:在正常情况下,丙酮不溶物至少每3个月检验一次。			

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—1979(1989)中“乳剂和液体状态的采样”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 250 mL。

4.2 鉴别试验

4.2.1 气相色谱法:本鉴别试验可与马拉硫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马拉硫磷色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 当用以上方法对有效成分鉴别有疑问时,可采用其他有效方法进行鉴别。

4.3 马拉硫磷含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以林丹为内标物,使用 3%OV-101/Chromosorb W-HP(180~250 μm)为填充物的玻璃柱或不锈钢柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的马拉硫磷进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

丙酮。

马拉硫磷标样:已知含量,大于等于 98.0%。

内标物:林丹,应没有干扰分析的杂质。

固定液:OV-101。

载体:Chromosorb W-HP(180~250 μm)。

内标溶液:称取林丹 10.0 g 置于 500 mL 容量瓶中,加适量丙酮溶解,并用丙酮稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器、设备

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱:1.0 m \times 3.2 mm(id)玻璃柱或不锈钢柱。

柱填充物:OV-101 涂渍在 Chromosorb W-HP(180~250 μm)上,固定液:(固定液+载体)=3:100(质量比)。

4.3.4 色谱柱的制备

4.3.4.1 固定液的涂渍

准确称取 0.18 g OV-101 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 5.8 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 110℃ 的烘箱中干燥 1 h,取出放在干燥器中冷却至室温。

4.3.4.2 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。

4.3.4.3 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 15 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至 260℃,并在此温度下老化 36 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

温度(℃):柱室 175,气化室 200,检测器室 200。

气体流量(mL/min):载气(N_2) 40,氢气 50,空气 500。

进样体积(μ L):0.6。

保留时间(min):马拉硫磷 8.9,内标物 3.8。

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,以期获得最佳效果。典型的马拉硫磷原药气相色谱图见图 1。



1—溶剂;2—内标物;3—马拉硫磷

图 1 马拉硫磷原药气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的制备

称取马拉硫磷标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g),置于一具塞玻璃瓶中,用移液管加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.2 试样溶液的制备

称取含马拉硫磷约 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于一具塞玻璃瓶中,用与 4.3.6.1 同一支移

液管加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.6.3 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,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 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。

4.3.7 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马拉硫磷与内标物峰面积之比,分别进行平均。

以质量分数表示的试样中马拉硫磷的含量 $X_1(\%)$ 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中: r_1 ——标样溶液中马拉硫磷与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中马拉硫磷与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中马拉硫磷的质量分数, %。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差应不大于 1.0%。取其算术平均值作为测定结果。

4.4 水分的测定

4.4.1 测定方法

按 GB/T 1600—1979(1989)中的“卡尔·费休法”进行,允许使用精密度相当的微量水分测定仪测定。

4.4.2 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于 ±15%。取其算术平均值作为测定结果。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

95%乙醇。

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

溴酚蓝指示液: 1 g/L 乙醇溶液。

4.5.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.002 g), 置于一个 150 mL 锥形瓶中, 加入 95%乙醇 20 mL, 振摇使试样溶解, 滴加 2~3 滴指示液, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至蓝色为终点。

同时做空白测定。

以质量分数表示的试样的酸度 $X_2(\%)$ 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试样溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定空白溶液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。

4.5.3 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于±15%。取其算术平均值作为测定结果。

4.6 丙酮不溶物的测定

4.6.1 仪器和试剂

玻璃砂芯坩埚:G₃。

锥形瓶:250 mL。

烘箱:(110±2)℃。

丙酮。

4.6.2 测定步骤

称取试样 10 g(精确至 0.01 g),放入锥形瓶中,加入 50 mL 丙酮,振摇至所有可溶物溶解。用已恒重的坩埚过滤溶液,再用 60 mL 丙酮分三次洗涤锥形瓶,并过滤。将坩埚置于 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丙酮不溶物的含量 $X_3(\%)$ 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_0 ——恒重后的砂芯坩埚质量,g;

m_1 ——恒重后坩埚和丙酮不溶物的总质量,g;

m ——试样的质量,g。

4.6.3 允许差

两次平行测定结果之相对偏差应不大于±15%。取其算术平均值作为测定结果。

4.7 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 马拉硫磷原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 马拉硫磷原药应用内涂保护层的钢桶包装,每桶净含量 200 kg、250 kg,或用塑料桶包装,每桶净含量 50 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,但要符合 GB 3796 的规定。

5.4 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:马拉硫磷是低毒的有机磷杀虫、杀螨剂。吞噬或吸入均有毒。对蜜蜂高毒,对眼睛、皮肤有刺激性。故使用本品应带防护手套。喷雾时要顺风方向进行,防止由口鼻吸入,皮肤或身体裸露部位接触本品后,应及时用肥皂和水洗净。并应及时请医生诊治。阿托品和解磷毒是特效解毒药。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,马拉硫磷原药的保证期,从生产日期算起为 1 年。在保证期内,马拉硫磷含量应不低于标明含量的 95%。