

前 言

本标准是根据我国各生产厂家原药生产实际情况制定的。

本标准有效成分含量试验方法为反相高效液相色谱法,与国际农药分析合作理事会(CIPAC)采用的正相高效液相色谱法等效。

本标准附录 A 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院归口。

本标准主要起草单位:湖南化工研究院。

本标准参加起草单位:湖南海利化工股份有限公司试验工场、常州农药厂、湖南临湘氨基化学品厂、湖北沙隆达江陵农药厂、无锡市惠山农药厂。

本标准主要起草人:傅德玲、黄 路、张中泽、吴艳玲、余焱烽、郑静宇、彭继平。

中华人民共和国化工行业标准

仲丁威原药

HG 3619—1999

Fenobucarb technical

仲丁威其他名称、结构和基本物化参数如下:

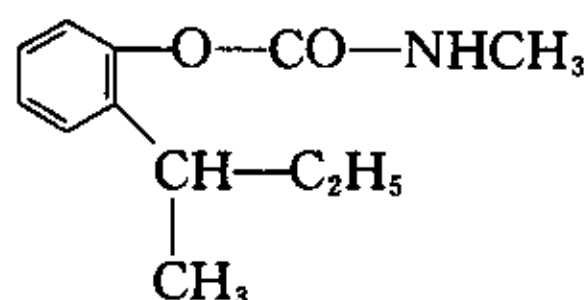
ISO 通用名称: Fenobucarb

CIPAC 数字代号: 390

化学名称: 2-仲-丁基苯基甲基氨基甲酸酯

2-(1-甲基丙基苯基)甲基氨基甲酸酯

结构式:



实验式: C₁₂H₁₇NO₂

相对分子质量: 207.3 (按 1993 年国际相对原子质量计)

生物活性: 杀虫

熔点: 31~32℃

蒸气压(20℃): 1.6 mPa

溶解度: 水为 610 mg/L(30℃); 丙酮、苯、甲苯和二甲苯等, 在室温下大于 1 kg/kg

稳定性: 对碱和浓酸不稳定, 受热易分解

1 范围

本标准规定了仲丁威原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装及贮运。

本标准适用于由仲丁威及其生产中产生的杂质组成的仲丁威原药。

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 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

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—1989 商品农药采样方法

GB 3796—1983 农药包装通则

国家石油和化学工业局 1999-06-16 批准

2000-06-01 实施

3 要求

3.1 外观：浅黄色至褐色稠状液体或固状物，无可见杂质。

3.2 仲丁威原药应符合表 1 要求。

表 1 仲丁威原药控制项目指标

项 目			指 标		
			优等品	一等品	合格品
仲丁威含量, %	\geq		98.0	95.0	90.0
邻仲丁基酚含量, %	\leq		0.4	0.5	1.0
水分, %	\leq		0.2	0.3	0.5
酸度或碱度	酸度(以 H_2SO_4 计), %	\leq	0.05	0.05	0.05
	碱度(以 NaOH 计), %	\leq	0.1	0.1	0.1
丙酮不溶物, %	\leq		0.03	0.05	0.05
注：在正常情况下丙酮不溶物每季抽检一次。					

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—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 250 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法：本鉴别试验可与仲丁威含量测定同时进行，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仲丁威色谱峰的保留时间，其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 仲丁威含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用甲醇溶解，以甲醇+水为流动相，使用 C_{18} (5 μm) 为填充物的不锈钢柱和紫外检测器，以外标法对试样中的仲丁威进行液相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

甲醇：优级纯。

水：经二次蒸馏。

仲丁威标样：大于等于 99.5%。

4.3.3 仪器、设备

高效液相色谱仪：具有可调波长紫外检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱：150 mm \times 4.6 mm (id) 不锈钢柱，内装 C_{18} (5 μm) 填充物。

进样器：50 μL 。

容量瓶：25 mL，经校正合格。

进样定量环：20 μL 。

4.3.4 色谱操作条件

流动相：甲醇+水=67+33(体积比)，经过滤(0.45 μm)处理。

流量：1.2 mL/min。

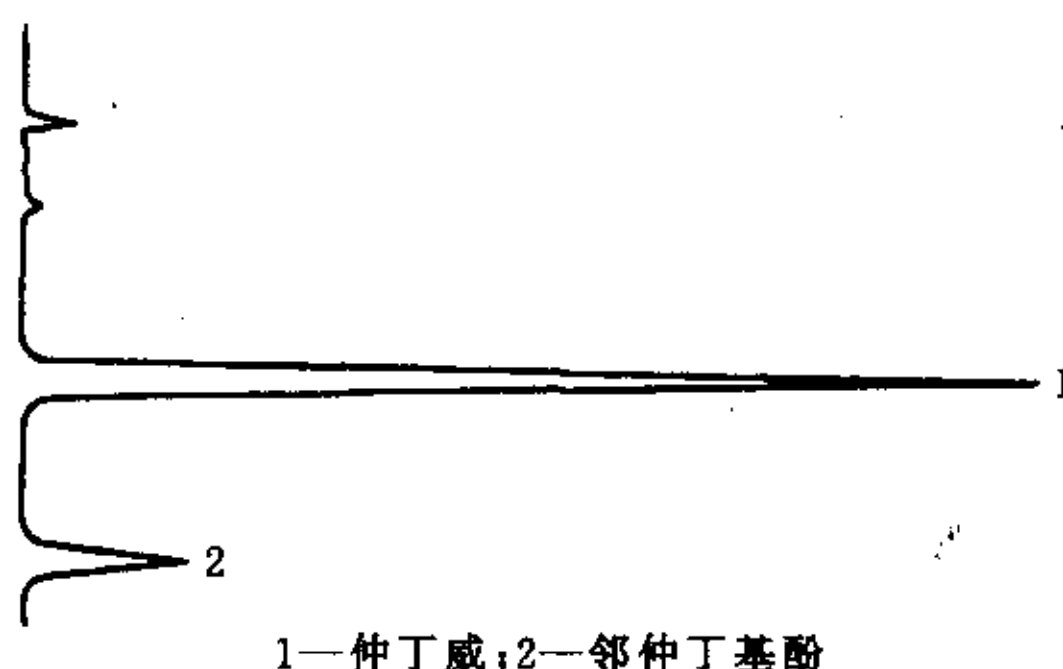
检测波长：270 nm。

定量方法：外标法。

温度：室温。

保留时间(min)：仲丁威 5.24；邻仲丁基酚 7.36。

上述操作参数是典型的(见图 1)，可根据仪器特点对给定操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。



1—仲丁威；2—邻仲丁基酚

图 1 仲丁威原药液相色谱分离图

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 标样溶液的配制

称取仲丁威标样 0.1 g(准确至 0.000 2 g)，置于 25 mL 容量瓶中，加甲醇 15 mL，超声波下振动 1 min，再用甲醇定容，摇匀后过滤(0.45 μg)，滤液备用。

4.3.5.2 试样溶液的配制

称取内含仲丁威 0.1 g 的原药试样(准确至 0.000 2 g)，置于 25 mL 容量瓶中，加甲醇 15 mL，超声波下振动 1 min，再用甲醇定容，摇匀后过滤(0.45 μg)，滤液备用。

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% 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。

4.3.6 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仲丁威峰面积分别进样平均。

以质量百分数表示的仲丁威含量(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，仲丁威峰面积的平均值；

r_2 ——试样溶液中，仲丁威峰面积的平均值；

m_1 ——仲丁威标样的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

P ——标样中仲丁威的质量百分含量。

4.3.7 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于 1.5%。

4.4 邻仲丁基酚含量的测定

4.4.1 方法提要

试样用甲醇溶解，以甲醇+水为流动相，使用以 C_{18} (5 μm) 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，以外标法对试样中的邻仲丁基酚进行高效液相色谱分离和测定。

4.4.2 试剂和溶液

甲醇：优级纯。

水：经二次蒸馏。

标样:邻仲丁基酚,已知含量,大于等于 99.0%。

4.4.3 仪器、设备

容量瓶:25 mL,100 mL,经校正合格。

吸液管:1 mL,经校正合格。

其余同 4.3.3。

4.4.4 色谱操作条件

同 4.3.4。

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的配制

称取邻仲丁基酚标准品 0.05 g(准确至 0.000 2 g),置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,摇匀后,取 1.0 mL 置于 25 mL 容量瓶中,用流动相定容,摇匀后过滤(0.45 μm),滤液备用。

注:标样溶液颜色发生变化就不能使用,需重新配制。

4.4.5.2 试样溶液的配制

同 4.3.5.2。

4.4.5.3 测定

同 4.3.5.3。

4.4.6 计算

将测得的两针试样溶液及标样溶液中邻仲丁基酚峰面积分别进行平均。

以质量百分数表示的邻仲丁基酚的含量(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{0.01 r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: r_1 ——标样溶液中邻仲丁基酚峰面积的平均值;

r_2 ——试样溶液中邻仲丁基酚峰面积的平均值;

m_1 ——邻仲丁基酚标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——邻仲丁基酚标样的质量百分含量;

0.01——稀释换算系数。

4.4.7 允许差

两次测定结果之相对偏差,应不大于 20%。

4.5 水分测定

按 GB/T 1600—1989 农药水分测定方法中卡尔·费休法进行。

4.6 酸度(或碱度)的测定

4.6.1 试剂和溶液

丙酮:分析纯。

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 中规定方法配制和标定。

盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 中规定方法配制和标定。

甲基红乙醇溶液指示液:1 g/L,按 GB/T 603 中规定配制。

4.6.2 测定步骤

称取试样 5 g(准确至 0.01 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 丙酮,摇匀溶解,加水 30 mL 充分混匀,滴加指示液 3~4 滴,振摇,用氢氧化钠标准滴定溶液(或盐酸标准滴定溶液)滴定至由红色变为黄色(或由黄色变为红色)为终点。

同时作空白测定。

4.6.3 计算

以质量百分数表示的试样的酸度(X_3)(以 H_2SO_4 计),按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

以质量百分数表示的试样的碱度(X_4)(以 NaOH 计),按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.040}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: c ——氢氧化钠(或盐酸)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(或盐酸)标准滴定溶液的体积, mL ;

V_0 ——滴定空白溶液,消耗氢氧化钠(或盐酸)标准滴定溶液的体积, mL ;

m ——试样的质量, g ;

0.049——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫酸的质量;

0.040——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氢氧化钠的质量。

4.6.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,应不大于 20%。

4.7 丙酮不溶物的测定

4.7.1 仪器、设备

锥形烧瓶:具玻璃磨口接头, 250 mL。

回流冷凝管:与锥形烧瓶配套。

玻璃砂芯坩埚: 3#。

烘箱: $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

水浴锅。

4.7.2 试剂和溶液

丙酮:经无水硫酸钠干燥。

4.7.3 测定步骤

称取仲丁威原药试样 10 g(准确到 0.01 g),放入锥形烧瓶中,加入 50 mL 丙酮,加热回流至所有可溶物溶解。用已质量恒定的坩埚过滤溶液,再用 60 mL 丙酮,分三次洗涤锥形烧瓶及坩埚,并抽滤,将坩埚置于 110°C 烘箱中干燥 30 min,取出冷却至室温,称量。

以质量百分数表示的丙酮不溶物的含量(X_5)按式(5)计算:

$$X_5 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: m_1 ——质量恒定后坩埚与不溶物的质量, g ;

m_0 ——坩埚的质量, g ;

m ——试样的质量, g 。

4.7.4 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,应不大于 20%。

4.8 产品的检验和验收

应符合 GB/T 1604 有关规定,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 仲丁威原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 中的有关规定,还应有商标和生产许可证号。

5.2 仲丁威原药用镀锌铁桶包装,每桶净含量 $(200 \pm 1) \text{ kg}$,桶盖必须密封无泄漏。

- 5.3 根据用户要求或订货协议,可采用其他形式的包装,但要符合 GB 3796 中有关规定。
- 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:本品属于低毒杀虫剂,使用时可采用一般防护措施。如发生中毒,可用硫酸阿托品解毒,必要时遵医嘱处理。
- 5.7 验收期:在规定的贮运条件下,仲丁威原药的验收期从到货之日算起,三个月内按规定要求进行验收,其结果应与质量要求相符。

附录 A

(标准的附录)

气相色谱法测定仲丁威含量和比色法测定邻仲丁基酚(游离酚)含量

A1 仲丁威含量气相色谱测定方法

本方法可用作生产控制分析。

A1.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以壬二酸二乙酯为内标物,用 5%OV-101/Chromsorb G-AW. DMCS(200~250 μ)为填充物的 1 m 玻璃柱和氢火焰检测器,对仲丁威进行气相色谱分离和测定。

A1.2 仪器、设备

气相色谱仪:带氢火焰离子化检测器及玻璃柱头进样器。

色谱数据处理机。

色谱柱:1 000 mm \times 3.4 mm(i.d)玻璃柱。

柱填充物:5%OV-101/Chromsorb G-AW. DMCS(200~250 μ m)。

进样器:1 μ L。

容量瓶:10 mL。

移液管:1 mL。

A1.3 试剂和溶液

三氯甲烷:分析纯。

仲丁威标准品:大于等于 99.5%。

内标物:壬二酸二乙酯,应不含干扰分析的杂质。

固定液:OV-101。

载体:Chromsorb G-AW. DMCS(200~250 μ m)。

内标溶液:100 g/L 壬二酸二乙酯三氯甲烷溶液,置于冰箱中保存,恢复至室温后方可使用。

A1.4 色谱柱的制备

A1.4.1 固定液的涂渍

称取约 0.5 g OV-101 于 200 mL 烧杯中,加入少许三氯甲烷,用玻璃棒搅拌,使 OV-101 完全溶解,再加入适量的三氯甲烷(以溶剂恰好浸没载体为宜),搅匀。将已称好的 10 g 载体一次倒入上述烧杯中,将烧杯置于红外灯下干燥,并不时轻轻摇动烧杯使之处于均一状态,待溶剂挥发近干,将烧杯置于 100℃烘箱中,干燥 1 h。

A1.4.2 色谱柱的填充

将清洁、干燥的色谱柱的入口端连一漏斗,出口端包一干净纱布,并用洁净橡皮管与真空泵相连,开启真空泵,由漏斗处分次倒入填充物,同时不断轻敲柱壁,使填充物紧密均匀地装满色谱柱,然后在柱两端各塞一小团经硅烷化的玻璃棉并适当压紧,以保持填充物不被移动。

A1.4.3 色谱柱的老化

将色谱柱入口端与汽化室相连,出口端暂不接检测器,以约 20 mL/min 的载气流速,分阶段升温至 250℃,并在此温度下,至少老化 24 h 后,将柱出口端与检测器相连。

A1.5 气相色谱操作条件

温度(℃):汽化室 180;

柱温 155;

检测室 180。

气体流速(mL/min): 载气(N₂) 60;

氢气 50;

空气 500。

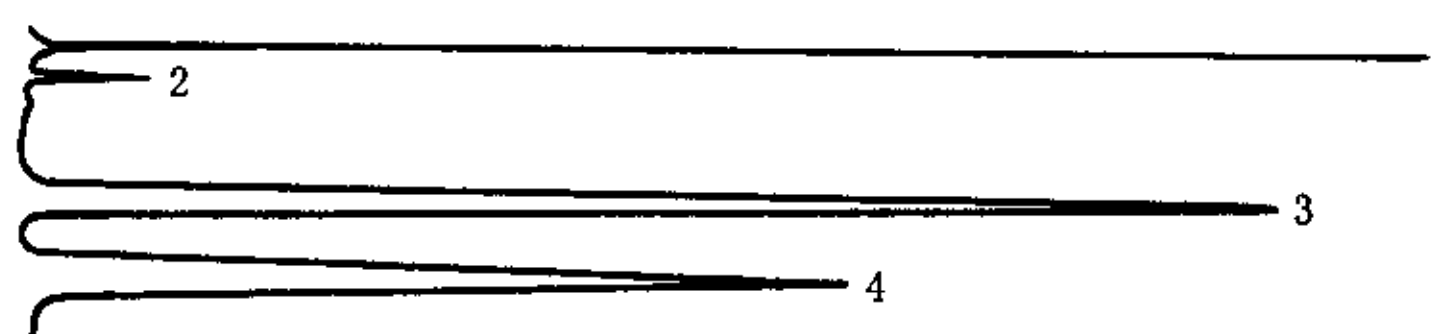
保留时间(min): 仲丁威 5.45;

内标物 7.86。

进样体积: 0.3 μL。

测定方法: 内标法。

典型气相色谱分离图见图 A1。



1—溶剂; 2—杂质; 3—仲丁威; 4—内标

图 A1 仲丁威的气相色谱分离图

以上操作参数是典型的, 可根据仪器特点, 对给定参数作适当调整, 以期获得最佳效果。

A1.6 测定步骤

A1.6.1 标样溶液的配制

称取仲丁威标样 0.1 g (准确至 0.000 2 g), 置于 10 mL 容量瓶中, 加内标溶液 1.0 mL, 再加 4 mL 三氯甲烷, 摇匀备用。

A1.6.2 试样溶液的配制

称取约含仲丁威 0.1 g 的试样 (准确至 0.000 2 g), 置于 10 mL 容量瓶中, 以下操作同 A1.6.1。

A1.6.3 测定

在上述操作条件下, 待仪器稳定后, 用微量注射器先注入数针标样溶液, 待相邻两针的相对峰高比变化小于 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。

A1.7 计算

将测得的两针试样溶液及试样溶液前后两针标样溶液中仲丁威与内标物峰高之比, 分别进行平均。

以质量百分数表示的仲丁威含量(X_6)按式(A1)计算:

$$X_6 = \frac{r_2 m_1 P}{r_1 m_2} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: r_1 ——标样溶液中, 仲丁威与内标物峰高比的平均值;

r_2 ——试样溶液中, 仲丁威与内标物峰高比的平均值;

m_1 ——仲丁威标样的质量, g;

m_2 ——仲丁威试样的质量, g;

P ——标样中仲丁威的质量百分含量。

A1.8 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 1.5%。

A2 邻仲丁基酚(游离酚)的比色测定方法

本方法可用作生产控制分析。

A2.1 方法提要

邻仲丁基酚在酸性条件下与亚硝酸钠进行反应, 生成亚硝基邻仲丁基酚, 加入甲胺溶液后形成黄色的醌型结构化合物, 于波长 410 nm 处进行分光光度测定。

A2.2 试剂和溶液

甲醇:分析纯。

盐酸:分析纯。

亚硝酸钠:分析纯。

30%甲胺溶液:分析纯。

邻仲丁基酚标准品:含量大于等于99%。

盐酸溶液:0.1 mol/L。按 GB/T 601 中规定方法配制。

亚硝酸钠溶液: $c(\text{NaNO}_2)=1 \text{ mol/L}$ 。称取 1.7 g 亚硝酸钠,置于 25 mL 容量瓶中,用水溶解并定容,摇匀备用(限当天配制使用)。

邻仲丁基酚标准溶液:称取邻仲丁基酚 0.01 g(准确至 0.0002 g),置于 100 mL 容量瓶中,加丙酮溶解并定容,摇匀备用。

A2.3 仪器、设备

分光光度计。

恒温水浴锅。

容量瓶:25 mL;100 mL。

移液管:0.5 mL;2 mL。

具塞比色管:25 mL。

A2.4 测定步骤

称取内含邻仲丁基酚 0.002 5 g 的仲丁威原药试样(准确至 0.000 2 g),置于 25 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并定容。吸取 0.2 mL 试液于 25 mL 比色管中,加盐酸溶液 1.5 mL,沿壁加亚硝酸钠溶液 2 mL,摇动 1 min,在 30℃ 水浴锅中放置 20 min,然后加 30%甲胺溶液 0.25 mL,用水稀释至 10 mL,在波长 410 nm 处以水为参照溶液,进行光密度的测定。

同时做一空白实验。

另取邻仲丁基酚标样溶液 0.2 mL,按试样测定手续测定吸光度。

A2.5 计算

以质量百分数表示的邻仲丁基酚含量(X_7)按式(A2)计算:

$$X_7 = \frac{0.25 E_2 m_1 P}{E_1 m_2} \dots\dots\dots (A2)$$

式中: E_1 ——标准邻仲丁基酚测得的吸光度减去空白后的吸光度;

E_2 ——试样测得的吸光度减去空白后的吸光度;

m_1 ——标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——邻仲丁基酚标准品的质量百分含量;

0.25——换算系数。

A2.6 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,应不大于 20%。