

前 言

本标准是参照我国三氯杀虫酯的企业标准和国内生产实际情况制定的。标准中有效成分含量的分析采用了气相色谱法。

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：化学工业部沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位：中山凯达精细化工实业有限公司。

本标准主要起草人：赵欣昕、邢 红、吴志坚、司徒振朝、张工巨。

三氯杀虫酯原药

HG 3623—1999

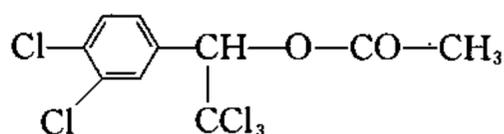
Plifenate technical

三氯杀虫酯的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Plifenate(建议名)

化学名称：1,1,1-三氯-2-(3,4-二氯苯基)乙酸乙酯

结构式：



实验式： $C_{10}H_7Cl_5O_2$

相对分子质量：336.4(按 1993 年的相对原子质量计)

生物活性：杀虫(卫生用)

熔点：84.5℃

蒸气压(20℃)： 1.47×10^{-5} Pa

溶解度(g/L, 20℃)：水中 0.05；环己酮中 600；异丙醇中 10

稳定性：在碱性介质中易分解，热稳定性较好

1 范围

本标准规定了三氯杀虫酯原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由三氯杀虫酯及其生产中产生的杂质组成的三氯杀虫酯原药。

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 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

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—1983 农药包装通则

GB/T 4946—1985 气相色谱法术语

3 要求

3.1 外观：一等品为白色至微黄色粉粒状固体；合格品为浅黄色至黄色固体。

3.2 三氯杀虫酯原药应符合表 1 要求。

表 1 三氯杀虫酯原药控制项目指标

项 目	指 标	
	一等品	合格品
三氯杀虫酯含量, %	≥ 95.0	90.0
丙酮不溶物, %	≤ 0.2	0.2
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计), %	≤ 0.2	0.2

注: 丙酮不溶物为抽检项目, 正常生产时, 每三个月至少检验一次。

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—1979(1989)中“原药采样”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 g。

4.2 鉴别试验

4.2.1 气相色谱法: 本鉴别试验可与三氯杀虫酯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三氯杀虫酯色谱峰的保留时间, 其相对差值应在 1.5% 以内。

4.2.2 红外光谱法: 试样与标样在 4 000~300 cm⁻¹ 波数范围内的红外光谱图, 应没有明显的差异(见图 1)。

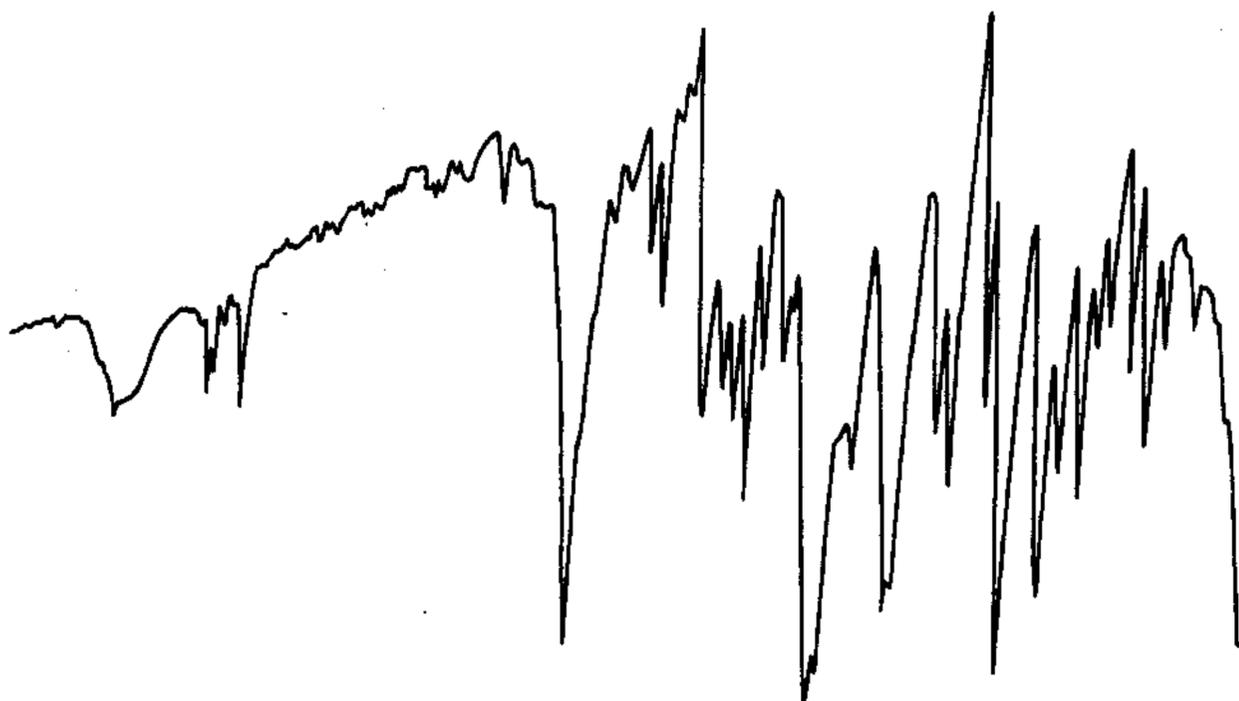


图 1 三氯杀虫酯标样的红外光谱图

4.3 三氯杀虫酯含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解, 以邻苯二甲酸二正丁酯为内标物, 使用 3%OV-101/Chromosorb W HP 为填充物的玻璃柱和氢焰离子化检测器, 对试样中的三氯杀虫酯进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

三氯杀虫酯标样: 已知含量, 大于等于 99.0%。

内标物: 邻苯二甲酸二正丁酯, 应不含有干扰分析的杂质。

固定液: OV-101。

载体: Chromosorb WHP(144~177 μm) 或性能相当的其他载体。

内标溶液: 称取 2.0 g 邻苯二甲酸二正丁酯于 200 mL 容量瓶中, 用三氯甲烷溶解并稀释至刻度, 摇

匀。

4.3.3 仪器、设备

气相色谱仪：具氢火焰离子化检测器。

色谱数据处理机。

色谱柱：2 m×2 mm(id)玻璃或不锈钢柱。

柱填充物：OV-101 涂在 Chromosorb WHP(144~177 μm)上。

固定液：(固定液+载体)=3：100(质量比)。

4.3.4 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍

准确称取 OV-101 固定液 0.15 g 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 g 载体，用手轻轻摇振烧杯，使载体完全浸入溶液中，将烧杯置于红外灯下加热，边加热边振荡烧杯，至溶剂挥发近干，再置于 120℃ 烘箱中干燥 2 h，取出置于干燥器中备用。

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，通过橡皮管接到真空泵上，开启真空泵，继续缓慢加入填充物，并不断轻敲柱壁，使其填充得均匀紧密。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

将色谱柱的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(N₂)，分阶段升温至 220℃，并在此温度下至少老化 24 h。

4.3.5 气相色谱操作条件

温度(℃)：柱室 180；

 气化室 240；

 检测器室 250。

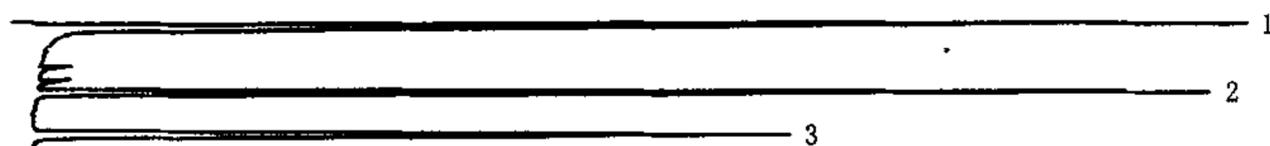
气体流量(mL/min)：载气(N₂)30；

 氢气 40；

 空气 300。

保留时间(min)：三氯杀虫酯 8；内标物(邻苯二甲酸二正丁酯)11。

上述操作条件系典型操作参数(见图 2)，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。



1—溶剂；2—三氯杀虫酯；3—内标物(邻苯二甲酸二正丁酯)

图 2 三氯杀虫酯原药气相色谱图

4.3.6 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取三氯杀虫酯标样约 0.1 g(精确至 0.000 2 g)，置于具塞的玻璃瓶中，用移液管准确加入 5 mL 内标溶液，摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含三氯杀虫酯约 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g)，置于具塞的玻璃瓶中，用与 a) 中同一支移液管准确加入 5 mL 内标溶液，摇匀。

c) 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%,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三氯杀虫酯与内标物峰面积之比,分别进行平均。

以质量百分数表示的试样中三氯杀虫酯的含量(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,三氯杀虫酯与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中,三氯杀虫酯与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——三氯杀虫酯标样的质量,g;

m_2 ——试样的质量,g;

P ——标样中三氯杀虫酯的质量分数,%。

也可按GB/T 4946中的规定,先求算校正因子 f ,再计算试样中有效体含量。

4.3.8 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之差应不大于1.0%。

4.4 丙酮中固体不溶物的测定

4.4.1 试剂和溶液

丙酮:经无水硫酸钠干燥。

4.4.2 仪器、设备

锥形瓶:250 mL。

古氏坩埚或玻璃砂芯坩埚:3#。

烘箱:(110±2)℃。

4.4.3 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。用已质量恒定的坩埚过滤溶液,再用60 mL丙酮分三次洗涤锥形瓶,并抽滤。将坩埚置于110℃烘箱中干燥30 min,取出冷至室温,称量。

以质量百分数表示的试样中丙酮不溶物(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

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。

4.4.4 允许差

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之相对差应不大于50%。

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: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

酚酞乙醇指示液:1 g/100 mL。

4.5.2 测定步骤

称取试样1 g(精确至0.000 2 g),置于一个250 mL锥形瓶中,加入50 mL丙酮,振摇使试样溶解,再加入20 mL水,滴加3~5滴指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至红色即为终点。

同时作空白测定。

以质量百分数表示的试样的酸度(X_3)按式(3)计算:

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

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_0 ——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

取其算术平均值作为测定结果。两次平行测定结果之相对差应不大于 50%。

4.6 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的有关规定。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 三氯杀虫酯原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 中的有关规定,作为商品流通的原药,还应有商标和生产许可证号。

5.2 三氯杀虫酯原药应用内衬塑料薄膜的编织袋包装,每袋净含量 25 kg 或 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 中的有关规定。

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:在使用说明书或包装容器上,除有相应的毒性标志外,还应有如下有关毒性的说明:三氯杀虫酯属低毒杀虫剂,对眼睛和皮肤有轻微刺激,吸入有毒,误服可致死,使用本品应带防护手套,穿防护服。施药后要用清水或肥皂水彻底冲洗皮肤。三氯杀虫酯急性中毒目前尚无特效解毒药,主要是彻底清除毒物和对症治疗,其措施为输液及服用安定剂、大量维生素和激素等,误服者需及时洗胃。

5.7 保证期:在规定的贮运条件下,三氯杀虫酯原药的保证期,从生产之日起为 2 年。