

中华人民共和国国家标准

GB 15583—1995

40% 乐果乳油

40% Dimethoate emulsifiable concentrates

1 主题内容与适用范围

本标准规定了乐果乳油的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存的要求。
本标准适用于由乐果原药与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制成的乳油。

2 引用标准

GB/T 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
GB/T 1600 农药水分测定方法
GB/T 1603 农药乳剂稳定性测定方法
GB/T 1604 农药验收规则
GB/T 1605 商品农药采样方法
GB 3796 农药包装通则
GB 4838 乳油农药包装

3 技术条件

3.1 外观:本品应是均相的液体。若因低温贮存发现结晶析出时,将本品于 20℃ 放置 24 h,经摇动应恢复原来状态。

3.2 乐果乳油还应符合下列指标要求:

项 目	指 标
乐果含量, % (m/m) \geq	40.0
水分, % (m/m) \leq	0.5
酸度(以 H_2SO_4 计), % (m/m) \leq	0.3
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格
低温稳定性 ¹⁾	合格
热贮稳定性 ¹⁾	合格

注: 1) 至少半年检验一次。

4 试验方法

除另有说明,本试验所使用的试剂均为分析纯,所用的水应符合 GB/T 6682 中的三级水规格。

4.1 乐果乳油的测定

4.1.1 鉴别试验

当用规定的试验方法对有效成分鉴别有疑问时,至少用另外一种方法进行鉴别。

气相色谱法:本鉴别试验可与乐果含量的测定同时进行。试样溶液主峰的保留时间与标样溶液在相同条件下乐果的保留时间,其相对偏差应在1.5%以内。

红外光谱法:从试样中分离出来的有效成分与标样的红外吸收谱图应无明显差异。

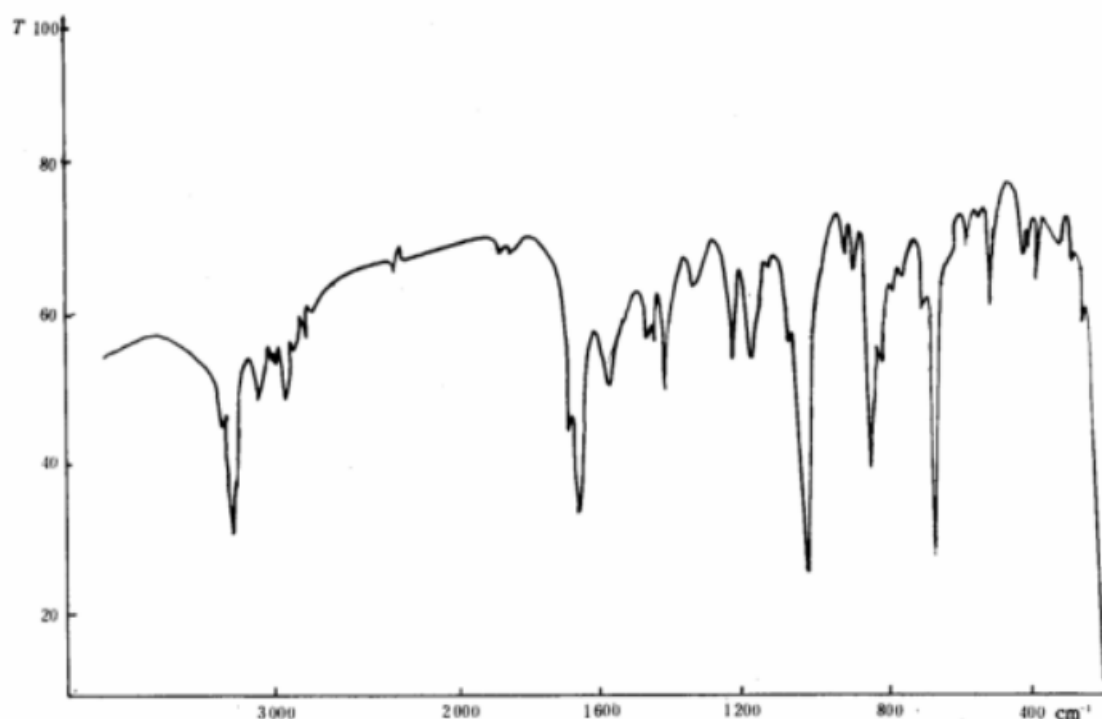


图1 乐果标样红外光谱图

4.1.2 乐果含量的测定

4.1.2.1 气相色谱法

4.1.2.1.1 方法提要

样品用丙酮溶解,以正二十三烷(或对苯二甲酸二正戊酯)为内标物,使用3%OV-17/Chromosorb W-HP为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器对乐果乳油进行气相色谱分离和测定。

4.1.2.1.2 试剂和溶液

溶剂:丙酮(GB/T 686);

乐果标样:已知含量 $\geq 99.0\%$ (m/m);

内标物:正二十三烷(或对苯二甲酸二正戊酯),不应含有干扰分析的杂质;

固定液:OV-17

载体:Chromosorb W-HP DMCS,180~250 μ m。

内标溶液:称取正二十三烷0.56 g(或对苯二甲酸二正戊酯0.8 g)置于100 mL容量瓶中,加丙酮溶解,并稀释至刻度,摇匀。塞紧瓶塞室温下保存即可。

4.1.2.1.3 仪器

气相色谱仪:具有FID检测器;

色谱柱:1 m×2 mm(id)玻璃柱;

柱填充物:OV-17 涂在 Chromosorb W-HP DMCS(180~250 μ m)上。固定液:载体=3:100 (m/m)

色谱处理机

玻璃棉:经硅烷化处理

4.1.2.1.4 色谱柱的制备

a. 固定液的涂渍

准确称取 0.060 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 2.0 g 载体,轻轻振荡,使之混合均匀并使溶剂挥发近干。再将烧杯于 110℃的烘箱中放置 1 h,取出放在干燥器中冷却至室温后装柱。

b. 色谱柱的填充

将一漏斗接到经洗涤、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过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

将色谱柱入口端与汽化室相连,出口端先不接检测器,以 20 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至 230℃,并在此温度下,至少老化 48 h。

d. 色谱柱的钝化

待色谱柱老化完毕,将柱温降至约 140℃,用 50 μ L 注射器向汽化室内注入 5%(或 10%)的二甲基二氯硅烷甲苯溶液(或其他硅烷化试剂),每次 20 μ L,间隔 30 min,共进 8 次,最后至少要停留 2 h。钝化完毕,将柱出口端与检测器相连。

4.1.2.1.5 气相色谱操作条件

温度:柱室,160℃;汽化室,200℃;检测器室,250℃。

气体流速:载气(N_2 最好是高纯氮)30 mL/min;氢气,约 30 mL/min;空气,约 300 mL/min;

保留时间:乐果,约 3.6 min;正二十三烷,约 9.7 min(对苯二甲酸二正戊酯,约 8.7 min)。

上述操作条件,系典型操作参数。可根据不同仪器的特点,对给定操作参数作适当调整,以获最佳效果。

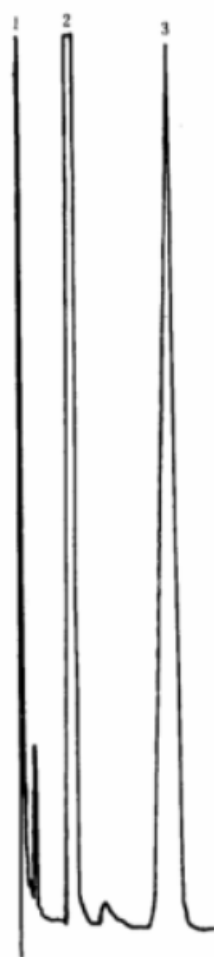


图 2 乐果乳油(加正二十三烷)的气相色谱图
1—溶剂(丙酮);2—乐果;3—内标物(正二十三烷)



图 3 乐果乳油(加对苯二甲酸二正戊酯)的气相色谱图
1—溶剂(丙酮);2—乐果;3—内标物(对苯二甲酸二正戊酯)

4.1.2.1.6 测定步骤

a. 标样溶液的配制

称取乐果标样约 0.1 g (精确至 0.000 2 g), 置于具塞的玻璃瓶中, 用移液管准确移入 5 mL 内标溶液, 摇匀。

b. 试样溶液的配制

称取含乐果约 0.1 g 的试样 (精确至 0.000 2 g), 置于具塞玻璃瓶中, 用移液管准确移入 5 mL 内标溶液, 摇匀。

c. 测定

在选定色谱条件下, 待仪器基线稳定后, 重复注入标样溶液, 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%, 按下列顺序进行气相色谱分析:

标样溶液; 试样溶液; 试样溶液; 标样溶液。

4.1.2.1.7 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乐果与内标物峰面积之比分别进行平均。乐果的质量百分含量 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, 乐果与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——试样溶液中, 乐果与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——乐果标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——乐果标样的含量, % (m/m)。

4.1.2.1.8 允许差

两次平行测定结果相差, 应不大于 0.8%。取其平均值, 作为报出结果。

4.1.2.2 薄层-溴化法(仲裁法)

4.1.2.2.1 方法提要

试样经薄层层析, 将乐果与杂质分离, 刮下含有乐果的谱带, 然后用溴化法测定。

4.1.2.2.2 试剂和溶液

无水乙醇 (GB/T 678);

丙酮 (GB/T 686);

苯 (GB/T 690);

溴酸钾 (GB/T 650);

溴化钾 (GB/T 649);

碘化钾 (GB/T 1272): 30% 水溶液;

硫酸 (GB/T 625) 溶液: 1+4 (V/V)。取 1 份硫酸在搅拌下缓慢加入四份水中, 放冷备用;

溴酸钾-溴化钾溶液: $c(1/6 \text{ KBrO}_3) = 0.15 \text{ mol/L}$ 。称取 4.2 g 溴酸钾和 40 g 溴化钾, 溶于 1000 mL 水中, 摇匀;

硫代硫酸钠 (GB/T 637) 标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$;

氯化钡显示液: 1 g/L。称取 0.1 g 氯化钡, 用 1 mL 浓盐酸溶解, 用 50% 乙醇水溶液稀释至 100 mL;

淀粉指示液: 5 g/L。称取 1.0 g 可溶性淀粉, 加 10 mL 水, 搅拌下注入 200 mL 沸水中, 再煮沸 2 min, 放置。取上层清液用;

展开剂: 苯+丙酮=7+3 (V/V);

硅胶 G: 粒度 10~40 μm 。

4.1.2.2.3 仪器

层析缸;

层析板:20 cm×20 cm 平滑玻璃板;

容量瓶(经校正)25 mL;

碘量瓶:500 mL;

移液管(按实际操作条件对容量进行校正):1 mL;

吸取器;

抽滤减压装置;

干燥器;

脱脂棉:用乙醇和水洗净,烘干备用;

4.1.2.2.4 测定步骤

a. 层析板的制备

称取约 20 g 的硅胶 G,于研钵中加水约 40 mL,磨成均匀糊状,均匀地倒在一个预先洗净的 20 cm×20 cm 的玻璃板上,并轻轻地振动,以赶去气泡,于水平处晾干,再放入 130℃烘箱中干燥半小时,取出,放入干燥器中备用。

b. 试样溶液的配制

称取 1.8~2.0 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 25 mL 容量瓶中,用乙醇溶解并稀释至刻度,摇匀。

c. 薄层分离

取一块活化好的层析板,在距底边 2.5 cm、两侧各 1.5 cm 处,用 1 mL 移液管将 1 mL 的试样溶液,点成直线。待溶剂挥发净,将层析板两边各刮去 5 cm 宽的硅胶,然后将板直立于充满展开剂饱和蒸气的层析缸中,层析板浸入溶剂的深度控制在 0.5~1.0 cm。当展开剂上升到约 15 cm 高度,将层析板取出,放入通风橱内,使溶剂挥发。用氯化钯显色,将乐果谱带区的轮廓标示出来,并将这部分硅胶全部转移到吸取器中,用少量水湿润过的脱脂棉擦洗玻璃板,并将脱脂棉一起放入吸取器中,将吸取器连接于 500 mL 碘量瓶,并使其与抽滤减压装置连接,用 75 mL 沸水分五次(每次 15 mL)进行洗脱并过滤至 500 mL 碘量瓶中,并用少量蒸馏水冲洗瓶壁。准确加入 0.15 mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液 25 mL,加入 1+4 硫酸 10 mL,塞紧瓶塞,摇匀,并用少量水水封。于 28±1℃下放置 15 min,加入 30% 碘化钾水溶液 10 mL,振摇放置 2 min,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入 5 g/L 淀粉指示液 3 mL,继续滴至溶液褪色即为终点。在同样条件下做空白试验。

4.1.2.2.5 计算

试样中乐果的质量百分含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.016\ 38}{m/25} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_1 ——空白试验耗用硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——试样滴定耗用硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试样质量, g;

0.016 38——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液($c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.00\text{ mol/L}$)相当的以克表示的乐果的质量。

4.1.2.2.6 允许差

二次平行测定结果相差,应不大于 0.6%。取其平均值,作为报出结果。

4.2 水分的测定

按 GB/T 1600 标准中的卡尔·费休法(允许使用精度相当的微量水分测定仪)测定。

4.3 酸度的测定

4.3.1 试剂和溶液

氢氧化钠(GB 629)标准滴定溶液, $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$;

指示液: 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液与 2 g/L 甲基红乙醇溶液混合(3+1)。

4.3.2 测定步骤

称取 1 g 试样, 精确至 0.002 g, 置于一个 250 mL 锥形瓶中, 加入 30 mL 50% 的乙醇水溶液, 振摇使试样溶解, 滴加 3 滴指示液, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至由红色变为亮绿色为终点。同时作空白测定。

以质量百分含量表示的试样的酸度 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 ——滴定试样溶液所消耗的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的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。

4.4 乳液稳定性试验

按 GB/T 1603 进行。上无浮油, 下无沉油或沉淀为合格。

4.5 低温稳定性试验

将 50 mL 试样放入 100 mL 烧杯中, 用适当方法冷却至 $0 \pm 1^\circ\text{C}$, 并在此温度下, 保持 1 h。其间, 不时地用玻璃棒缓缓搅拌。无固体物或油状物析出为合格。

4.6 热贮稳定性试验

4.6.1 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) 50 mL;

医用注射器, 50 mL。

4.6.2 测定步骤

用注射器将约 30 mL 乳油试样, 注入干净的安瓿(或玻璃瓶)中(避免试样接触瓶颈), 置此安瓿于冰盐浴中制冷, 用高温火焰迅速封口(避免溶剂挥发)。至少封两瓶, 分别称重。将封好的安瓿置于金属容器内, 再将金属容器放入 $54 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温箱(或水浴中), 放置 14 天。取出分别称重, 对重量未发生变化的试样, 于 24 h 内, 对规定项目进行检验。

4.6.3 允许相对分解率

热贮后, 40% 乐果乳油的允许分解率 $\leq 10\%$;

乐果乳油热贮相对分解率 $\%(X_4)$ 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{X_1 - X_5}{X_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: X_1 ——为热贮前的试样测得的乐果含量, %;

X_5 ——为热贮后的相同试样测得的乐果含量, %。

热贮前和热贮后的试样, 应同时测定。

5 检验规则

5.1 取样方法

按照 GB/T 1605 中“乳液和液体状态的采样”方法进行。用随机方法确定取样的包装件, 最终取样

量一般应不少于 250 mL。

5.2 验收规则

按 GB/T 1604 标准进行验收。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 乐果乳油的包装及其标志应符合 GB 3796 和 GB 4838 中的有关规定。

6.2 乐果乳油应用带有瓶塞及瓶盖的棕色玻璃瓶包装,每瓶净重为 0.5 kg 或 1 kg,外用防振网套、泡沫塑料、草套或瓦楞纸作衬垫,紧密排列于钙塑箱、纸箱或木箱中,以防撞击破损,每箱不多于 20 瓶。

6.3 根据用户要求或供需双方达成的协议,可以采用其他形式的包装,但要符合 GB 4838 的有关要求。

6.4 运输和贮存时,应严防潮湿和日晒,保持良好的通风。不得与食物、种子、饲料混放。避免与皮肤接触,防止由口鼻吸入。

6.5 包装件应贮存在通风、干燥的仓库中,堆码方式应符合安全、搬运方便的原则。

6.6 安全:乐果是一种抑制胆碱酯酶的有机磷杀虫剂,如果吞服或吸入都是有毒的。它可以通过皮肤吸收,要避免与皮肤接触。处理本品时,要戴好保护手套和防毒面具,穿好洁净的保护服。用药后,要用肥皂和清水冲洗干净。

本品要放在小孩接触不到的地方,并要远离食品、动物饲料及其容器。

如果发生中毒,要请医生。阿托品和解磷毒是有效解毒药,必要时,要做人工呼吸。

6.7 保证期:在规定的贮存和运输条件下,乐果乳油的保证期,从生产日期起为两年。在保证期内,有效含量半年内不低于 39.0%;一年内不低于 38.0%;两年内不低于 36.0%。在保证期内,酸度不应大于 0.7%。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院技术归口。

本标准由化学工业部沈阳化工研究院负责起草。

本标准主要起草人姜敏怡、李秀杰、梅宝贵、王学诚、侯宇凯、邱成国、刘春春。

自本标准实施之日起,原化学工业部部标准 HG 2—1212—79《乐果乳油》作废。