



中华人民共和国国家标准

GB/T 34773—2017

毒死蜱微乳剂

Chlorpyrifos micro-emulsion

2017-11-01 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院有限公司。

本标准参加起草单位:江苏克胜集团股份有限公司、山东天成生物科技有限公司、浙江新农化工股份有限公司、安徽华星化工股份有限公司、东莞市瑞德丰生物科技有限公司。

本标准主要起草人:李东、侯春青、吴重言、李亮、蔡河财、殷宏树、成妙金、王春玲。

毒死蜱微乳剂

1 范围

本标准规定了毒死蜱微乳剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和保证期。

本标准适用于由毒死蜱原药、水与助剂制成的毒死蜱微乳剂。

注：毒死蜱及其相关杂质治螟磷的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1601 农药 pH 值的测定方法

GB/T 1603 农药乳液稳定性测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 4838 农药乳油包装

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19136 农药热贮稳定性测定方法

GB/T 19137 农药低温稳定性测定方法

GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

3 要求

3.1 组成和外观

毒死蜱微乳剂由符合标准的毒死蜱原药、水与适宜助剂制成，为透明或半透明均相液体，无可见的悬浮物和沉淀。

3.2 技术指标

毒死蜱微乳剂应符合表 1 要求。

表 1 毒死蜱微乳剂控制项目指标

项 目	指 标			
	15%	25%	30%	40%
毒死蜱质量分数/%	15.0 ^{+0.9} _{-0.9}	25.0 ^{+1.2} _{-1.2}	30.0 ^{+1.5} _{-1.5}	40.0 ^{+2.0} _{-2.0}
治螟磷质量分数 ^a /%	≤0.06	0.09	0.1	0.2
pH 值范围	3.0~6.0			
透明温度范围试验(0℃~50℃)	合格			
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格			
持久起泡性(1 min 后泡沫量)/mL	≤	30		
低温稳定性 ^a	合格			
热贮稳定性 ^a	合格			
^a 正常生产时治螟磷质量分数、低温稳定性试验、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

4 试验方法

安全提示:使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 修约值比较法进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中的 5.3.2 液体制剂采样方法进行。用随机数表法确定抽样的包装件;最终抽样量应不少于 100 mL。

4.3 鉴别试验

液相色谱法——本鉴别试验可与毒死蜱质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中毒死蜱的色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

气相色谱法——本鉴别试验可与毒死蜱质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中毒死蜱的色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.4 毒死蜱质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用流动相溶解,以乙腈+水+冰乙酸为流动相,使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外检测器在波长 290 nm 下,对试样中的毒死蜱进行反相高效液相色谱分离,外标法定量。毒死蜱质量分数的测定也可采用气相色谱法,色谱操作条件参见附录 B。当发生质量争议时,以液相色谱法为仲裁法。

4.4.2 试剂和溶液

乙腈:色谱级。

冰乙酸。

N,N-二甲基甲酰胺。

水:超纯水或新蒸二次蒸馏水。

毒死蜱标样:已知质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

4.4.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

色谱数据处理机或色谱工作站。

色谱柱:200 mm×4.6 mm(内径)不锈钢柱,内装 C_{18} 、5 μm 填充物(或具同等效果的色谱柱)。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

定量进样管:5 μL 。

超声波清洗器。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相: ϕ (乙腈:水:冰乙酸)=82:17.5:0.5,经滤膜过滤,并进行脱气。

流速:1.0 mL/min。

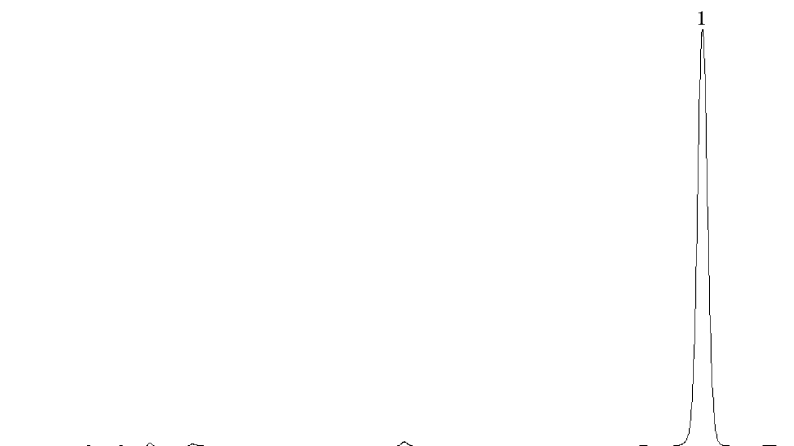
柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$)。

检测波长:290 nm。

进样体积:5 μL 。

保留时间:毒死蜱约 6.5 min。

上述操作参数是典型的,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。
典型的毒死蜱微乳剂高效液相色谱图见图 1。



说明:

1——毒死蜱。

图 1 毒死蜱微乳剂的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)毒死蜱标样于 100 mL 容量瓶中,用流动相定容至刻度,超声波振荡 5 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含毒死蜱 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的试样于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺将样品溶解后,用流动相定容至刻度,摇匀。

4.4.5.3 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,直至相邻两针毒死蜱峰面积相对变化小于 1.5%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.4.5.4 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毒死蜱峰面积分别进行平均。试样中毒死蜱的质量分数按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_1 ——试样中毒死蜱质量分数,%;

A_2 ——试样溶液中,毒死蜱峰面积的平均值;

m_1 ——毒死蜱标样的质量,单位为克(g);

w ——毒死蜱标样的质量分数,%;

A_1 ——标样溶液中,毒死蜱峰面积的平均值;

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.4.6 允许差

毒死蜱质量分数两次平行测定结果之差,15%、25%微乳剂应不大于 0.4%,30%微乳剂应不大于 0.6%,40%微乳剂应不大于 0.8%,取其算术平均值作为测定结果。

4.5 治螟磷质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以正十八烷为内标,使用 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的治螟磷进行气相色谱分离和测定。

4.5.2 试剂和溶液

丙酮。

N,N-二甲基甲酰胺。

治螟磷标准品:已知质量分数, $w \geq 94.0\%$ 。

内标物:正十八烷,应不含有干扰色谱分析的杂质。

内标溶液:称取正十八烷 0.01 g(精确至 0.000 1 g)于 500 mL 容量瓶中,用丙酮溶解定容,摇匀

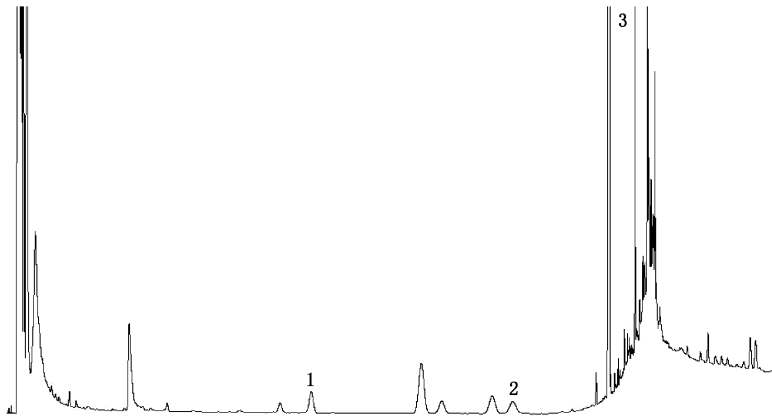
备用。

4.5.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。
色谱柱:HP-5 30 m×0.32 mm (内径)毛细管柱,液膜厚 0.25 μm。
微量进样器:10 μL。

4.5.4 色谱操作条件

温度:柱温 130 ℃(保持 30 min),升温至 260 ℃(30 ℃/min)(保持 8 min),汽化室 230 ℃,检测器 280 ℃。
气体流量(mL/min):载气(N₂)2.0,氢气 30,空气 300。
分流比:30:1。
进样量:1.0 μL。
保留时间:治螟磷 约 17.3 min,正十八烷 约 28.1 min,毒死蜱 约 33.6 min。
上述操作条件为典型操作系数,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当的调整,以期获得最佳效果,典型的毒死蜱微乳剂中治螟磷与内标物的气相色谱图见图 2。



说明:
1——治螟磷;
2——正十八烷;
3——毒死蜱。

图 2 毒死蜱微乳剂中治螟磷与内标物的气相色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的配制

称取治螟磷标样 0.03 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 容量瓶中,加入丙酮定容至刻度,再用移液管移取 1 mL 溶液至一具塞玻璃瓶中,并用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的配制

称取含 1 g(精确至 0.000 1 g)毒死蜱的试样于一具塞玻璃瓶中,加入 5 mL N,N-二甲基甲酰胺将样品溶解后,用 4.5.5.1 的同一移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.5.5.3 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。待相邻两针相对响应值变化小于 10% 时,按照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。

4.5.6 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的治螟磷与内标物峰面积之比,分别进行平均。治螟磷的质量分数按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{r_2 \times m_1 \times w}{10 \times r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_2 ——治螟磷的质量分数,%;

r_2 ——两针试样溶液中治螟磷与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 ——治螟磷标样的质量,单位为克(g);

w ——标样中治螟磷的质量分数,%;

10——标样溶液的稀释倍数;

r_1 ——两针标样溶液中治螟磷与内标物峰面积之比的平均值;

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.5.7 允许差

两次平行测定结果之相对偏差,应不大于 30%;取其算术平均值作为测定结果。

4.6 透明温度范围试验

取 10 mL 样品于装有温度计的 25 mL 试管中,用搅拌棒上下搅动,将试管置于冰水浴上,控制温度保持 0℃,观察样品是否出现混浊,再将试管置于水浴中,以 2℃/min 的速度慢慢加温至 50℃,记录观察样品是否出现混浊。0℃~50℃ 范围内不出现混浊为合格。

4.7 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.8 乳液稳定性

试样用标准硬水稀释 200 倍,按 GB/T 1603 进行试验,量筒中无浮油(膏)、沉油和沉淀析出为合格。

4.9 持久起泡性试验

按 GB/T 28137 进行。

4.10 低温稳定性试验

按 GB/T 19137 中“乳剂和均相液体制剂”进行。析出物不超过 0.3 mL 为合格。

4.11 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136 中“液体制剂”进行。热贮后毒死蜱质量分数应不低于贮前的 95%。

4.12 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5 标志、标签、包装、贮运、安全和保证期

5.1 标志、标签、包装

毒死蜱微乳剂应用玻璃瓶或塑料聚酯瓶包装,每瓶净含量为 500 g 或 1 000 g;每箱净含量不大于 12 kg。也可根据用户要求或订货协议采用其他形式的包装,但需符合 GB 4838 的规定。

5.2 贮运

毒死蜱微乳剂包装件应贮存在通风、干燥的库房中。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。

5.3 安全

本品属中等毒性杀虫剂。使用本品时要戴防护镜和胶皮手套,穿必要的防护衣物。施药后应用肥皂和清水冲洗。误服者应立即送医院对症治疗。

5.4 保证期

在规定的贮运条件下,毒死蜱微乳剂的保证期,从生产日期起算为两年。

附 录 A (资料性附录)

毒死蜱及其相关杂质治螟磷的其他名称、结构式和基本物化参数

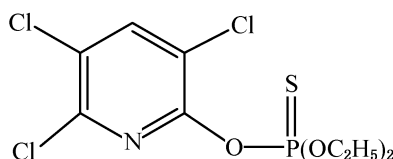
A.1 本产品有效成分毒死蜱的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称:chlorpyrifos

CAS 登录号:2921-88-2

化学名称:*O,O*-二乙基 *O*-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯

结构式:



实验式: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

相对分子质量:350.6

生物活性:杀虫

熔点: $42\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 43.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度($25\text{ }^{\circ}\text{C}$, g/kg):水中 1.4 mg/L($25\text{ }^{\circ}\text{C}$);苯 7 900,丙酮 6 500,氯仿 6 300,二硫化碳 5 900,乙醚 5 100,二甲苯 5 000,异辛醇 790,甲醇 450。

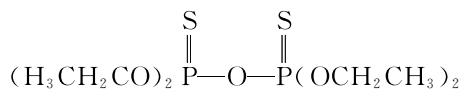
稳定性:在通常的贮存条件下稳定,其水解速率随 pH 值、温度升高而加速,在铜和其他金属存在时生成螯合物,水解半衰期 DT_{50} 为 1.5 d(pH 为 8, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)至 100 d(磷酸缓冲溶液 pH 为 7, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

A.2 本产品中杂质治螟磷的名称、结构式和基本物化参数

ISO 通用名称:sulfotep

化学名称:*O,O,O,O'*-四乙基二硫代焦磷酸酯

结构式:



实验式: $C_8H_{20}O_5P_2S_2$

相对分子质量:322.32

蒸汽压:为 1.4×10^4 Pa($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

溶解度:在水中溶解度为 10 mg/L,易溶于大多数有机溶剂。

稳定性:不易水解,降解半衰期分别为 10.7 d(pH 4)、8.2 d(pH 7)和 9.1 d(pH 9)($22\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

附 录 B

(资料性附录)

毒死蜱的气相色谱测定方法

B.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二正戊酯为内标物,使用 HP-5 毛细管柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的毒死蜱进行气相色谱分离和测定。

B.2 试剂和溶液

三氯甲烷。

毒死蜱标准品:已知质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

内标物:邻苯二甲酸二正戊酯,应不含有干扰色谱分析的杂质。

内标溶液:称取邻苯二甲酸二正戊酯 4 g(精确至 0.1 g)于 500 mL 容量瓶中,用三氯甲烷溶解定容,摇匀备用。

B.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器。

色谱柱:HP-5 30 m $\times$ 0.32 mm(内径)毛细管柱,液膜厚 0.25 μm 。

微量进样器:10 μL 。

B.4 色谱操作条件

温度:柱温 180 $^{\circ}\text{C}$,汽化室 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

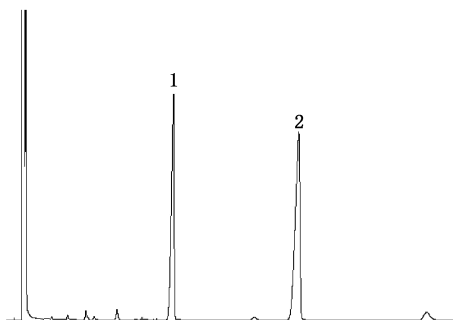
气体流量(mL/min):载气(N_2)2.0,氢气 30,空气 300。

分流比:30:1。

进样量:1.0 μL 。

保留时间:毒死蜱约 7.8 min,邻苯二甲酸二正戊酯约 13.1 min。

上述操作条件为典型操作系数,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当的调整,以期获得最佳效果,典型的毒死蜱微乳剂中毒死蜱与内标物的气相色谱图见图 B.1。



说明：

1——毒死蜱；

2——邻苯二甲酸二正戊酯。

图 B.1 毒死蜱微乳剂中毒死蜱与内标物的气相色谱图

B.5 测定步骤

B.5.1 标样溶液的配制

称取毒死蜱标样 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

B.5.2 试样溶液的配制

称取含毒死蜱 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的试样于一具塞玻璃瓶中,加入 5 mL *N,N*-二甲基甲酰胺将样品溶解后,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

B.5.3 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。待相邻两针相对响应值变化小于 1.5% 时,按照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。

B.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的毒死蜱与内标物峰面积之比,分别进行平均。毒死蜱的质量分数按式(B.1)计算:

$$\omega_1 = \frac{r_2 \times m_1 \times \omega}{r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

ω_1 ——毒死蜱的质量分数,%;

r_2 ——两针试样溶液中毒死蜱与内标物峰面积之比的平均值;

m_1 ——毒死蜱标样的质量,单位为克(g);

ω ——标样中毒死蜱的质量分数,%;

r_1 ——两针标样溶液中毒死蜱与内标物峰面积之比的平均值;

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

B.7 允许差

毒死蜱质量分数两次平行测定结果之差,15%、25%微乳剂应不大于0.4%,30%微乳剂应不大于0.6%,40%微乳剂应不大于0.8%,取其算术平均值作为测定结果。
