

前 言

本标准的第3章、第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准是对 GB 2549—1981(1989)《敌敌畏原药》的修订。

本标准与 GB 2549—1981(1989)《敌敌畏原药》的主要差异为:

- 取消了分等分级。
- 敌敌畏质量分数统一修改为 $\geq 95.0\%$ 。
- 酸度指标由 $\leq 0.20\%$ 修改为 $\leq 0.2\%$ 。
- 增加三氯乙醛控制项目。
- 取消敌百虫控制项目。
- 敌敌畏测定方法中内标物由联苯改为正十五烷。

本标准自生效之日起,代替 GB 2549—1981(1989)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准起草单位:沈阳化工研究院。

本标准主要起草人:张丕龙、武铁军。

本标准于1981年首次发布,于1989年确认,本次为第一次修订。

表 1 敌敌畏原药控制项目指标

项 目	指 标
敌敌畏质量分数/%	≥ 95.0
三氯乙醚质量分数*/%	≤ 0.5
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)/%	≤ 0.2
水分质量分数/%	≤ 0.05
* 在正常生产情况下,三氯乙醚每三个月至少检验一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“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 g。

4.2 鉴别试验

气相色谱法——本鉴别试验可与敌敌畏含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液主色谱峰的保留时间与标样溶液中敌敌畏色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

红外光谱法——试样与标样在 4 000 cm⁻¹~400 cm⁻¹ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。标样红外光谱图见图 1。

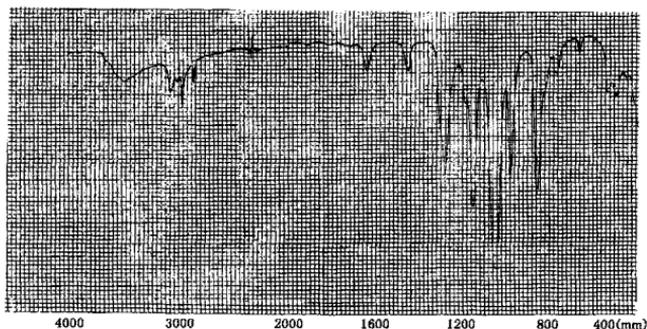


图 1 敌敌畏标样的红外光谱图

4.3 敌敌畏质量分数的测定

4.3.1 方法提要

试样用三氯甲烷溶解,以正十五烷为内标物,在 10%DC-550 柱上进行色谱分离,用氢火焰离子化检测器测定,内标法定量。

4.3.2 试剂和溶液

三氯甲烷;

固定液:硅酮 DC-550;

载体:上试 101(180 μm~250 μm)(或具有相同性能的其他载体),用新配制的王水在 80℃ 浸煮 16 h~24 h 后,用水洗净,烘干,过筛备用;

敌敌畏标样:已知敌敌畏质量分数 ≥ 99.0%;

内标物:正十五烷(没有干扰色谱分析的杂质);

内标溶液:准确称取 2.7g 正十五烷,置于 500 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

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:2 m×3.2 mm(id) 硼硅玻璃柱(或不锈钢柱);

微量进样器:10 μL;

柱填充物:DC-550 涂渍在上试 101 载体(180 μm~250 μm)上,固定液:(固定液+载体)=10:100。

4.3.4 气相色谱操作条件

温度(°C):柱箱 174、气化室 200、检测器 250;

气体流量(mL/min):载气(N₂):30;氢气:30;空气:300;

保留时间(min):敌敌畏约 2.2;正十五烷 3.8。

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。典型的敌敌畏原药气相色谱图见图 2。



- 1——溶剂;
2——敌敌畏;
3——正十五烷。

图 2 敌敌畏原药的气相色谱图

4.3.5 测定步骤

4.3.5.1 称取敌敌畏标样 0.1 g(精确至 0.000 2 g)置于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

4.3.5.2 称取含敌敌畏 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于一具塞玻璃瓶中,用与 4.3.5.1 中使用的同一支移液管准确加入 5 mL 内标溶液,摇匀。

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,直至相邻两针敌敌畏峰面积与内标峰面积的比相对变化小于 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。

4.3.6 计算

试样中敌敌畏的质量分数 w_1 (%),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{Y_2 \times m_1 \times w}{Y_1 \times m_2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

Y_1 ——标样溶液中,敌敌畏峰面积与内标峰面积比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中,敌敌畏峰面积与内标峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中敌敌畏的质量分数,%。

4.3.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于1.2%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4 三氯乙醛质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用丙酮溶解,以甲苯为内标物,经5%HP-5毛细管色谱柱分离,用氢火焰离子化检测器测定,内标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

丙酮;

水合三氯乙醛标样:已知质量分数 $\geq 99.0\%$;

内标物:甲苯(没有干扰色谱分析的杂质);

内标溶液:准确称取0.175 g甲苯,置于100 mL容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.4.3 仪器

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:30 mm \times 0.32 mm(*id*)石英毛细管柱,内壁涂5%HP-5固定液,膜厚0.2 μ m;

微量进样器:10 μ L。

4.4.4 气相色谱操作条件

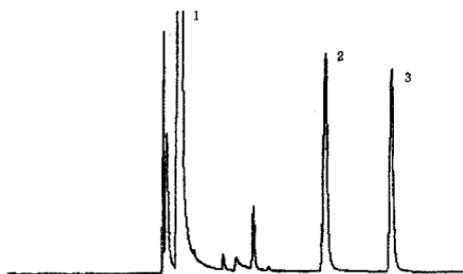
温度($^{\circ}$ C):柱箱41 $^{\circ}$ C保持5 min,30 $^{\circ}$ C/min升温至200 $^{\circ}$ C保持5 min,气化室200,检测器250;

气体流量(mL/min):载气(N_2):30;氢气:30;空气:300;

进样量(μ L):1.0;

保留时间(min):三氯乙醛约3.3,甲苯4.7。

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。典型的三氯乙醛气相色谱图见图3。



1——溶剂;

2——三氯乙醛;

3——甲苯。

图3 三氯乙醛的气相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取水合三氯乙醛标样0.1 g(精确至0.000 2 g)置于一具塞玻璃瓶中,用移液管准确加入5 mL内

标溶液,摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取含三氯乙醛 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于一具塞玻璃瓶中,用与 4.4.5.1 中使用的同一支移液管准确加入 5 mL 内标溶液,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,直至相邻两针三氯乙醛峰面积与内标峰面积的比相对变化小于 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。

4.4.6 计算

试样中三氯乙醛的质量分数 w_2 (%),按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{\gamma_2 \times m_1 \times w}{\gamma_1 \times m_2} \times \frac{147.4}{165.4} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

γ_1 ——标样溶液中,三氯乙醛峰面积与内标峰面积比的平均值;

γ_2 ——试样溶液中,三氯乙醛峰面积与内标峰面积比的平均值;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

147.4——三氯乙醛的相对分子质量;

165.4——水合三氯乙醛的相对分子质量;

w ——标样中水合三氯乙醛的质量分数,%。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

乙醇溶液: $\rho(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=50\%$ 水溶液;

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.02 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制;

甲基红指示液:2 g/L 乙醇溶液。

4.5.2 测定步骤

称取试样 1 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 水,加入 3 滴甲基红指示液,立即用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至橙黄色即为终点。同时做空白测定。

试样的酸度 X (%),按式(3)计算:

$$X = \frac{c(V_1 - V_0) \times M/1000}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(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,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

M ——硫酸($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=49$)。

4.6 水分的测定

按 GB/T 1600 中的“卡尔·费休”法进行。允许使用精度相当的微量水分测定仪测定。

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、包装和贮运

5.1 敌敌畏原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定。

- 5.2 敌敌畏原药应用清洁、干燥的铁桶包装,每桶净质量为 25 kg、200 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,但需符合 GB 3796 的规定。
- 5.4 敌敌畏原药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:敌敌畏属中毒。如皮肤和眼睛接触药液时,要用大量清水冲洗 15 min 以上,并请医生诊治;如有误服,应立即催吐。
- 5.7 验收期:敌敌畏原药验收期为 1 个月。从交货之日起,在一个月內,完成产品质量验收,其各项指标均应符合标准要求。
-