

前 言

1 甲基对硫磷原药国标的修订,在技术要求和试验方法上,参照了FAO农药规格和CIPAC方法,同时照顾到国情。在标准结构和编写格式上,遵循了GB/T 1.1—1993,具体模式是HG/T 2467.1—1996《农药原药产品标准编写规范》。

2 本标准的修订要点如下:

2.1 对游离对硝基酚的限量作了更严格控制:优等品由1.3%降至1.0%,一等品1.6%降至1.3%,合格品由1.9%降至1.4%。

2.2 一等品丙酮不溶物指标由0.4%改为0.3%。

2.3 优等品的酸度指标由0.2%放宽至0.3%。

2.4 有效成分含量的测定删去薄层-比色法,只保留CIPAC方法——气相色谱法。

2.5 丙酮不溶物含量的测定改用CIPAC MT5。

2.6 增加了保证期。

本标准自生效之日起,代替GB 9548—1988。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由沈阳化工研究院归口。

本标准由沈阳化工研究院和湖南南天实业股份有限公司起草;杭州农药总厂、山东华阳农药化工集团公司、沙隆达集团公司参加起草。

本标准主要起草人:侯宇凯、张晓波、刘 勇、陈冠佩、吴孝杰、张明国。

中华人民共和国国家标准

GB 9548—1999

甲基对硫磷原药

代替 GB 9548—1988

Parathion-methyl technical

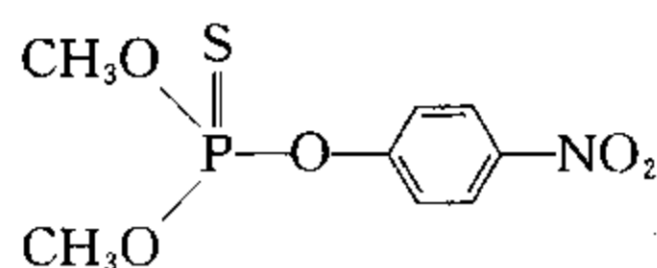
甲基对硫磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：Parathion-methyl

CIPAC 数字代号：10. a

化学名称：O,O-二甲基-O-(4-对硝基苯基)硫代磷酸酯

结构式：



实验式： $C_8H_{10}NO_5PS$

相对分子质量：263.21(按 1997 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫

熔点(°C)：35~36

蒸气压(20°C)：41.3 MPa

密度(d_4^{20})：1.358 g/mL

折光指数(n_D^{25})：1.5515

溶解度：在水中 55~60 mg/L(20°C)；微溶于石油醚和矿物油

稳定性：在碱性介质中易分解，受热可导致异构化

1 范围

本标准规定了甲基对硫磷原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由甲基对硫磷与生产中产生的杂质组成的甲基对硫磷原药。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准引用而构成为本标准的条文。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 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—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:淡黄至浅棕色液体或固体,无外来杂质。

3.2 甲基对硫磷原药应符合表1要求。

表1 甲基对硫磷原药控制项目指标

项 目		指 标		
		优等品	一等品	合格品
甲基对硫磷含量, %	≥	92.0	90.0	85.0
游离对硝基苯酚和由易水解杂质生成的对硝基苯酚, %	≤	1.0	1.3	1.4
水分, %	≤	0.2	0.2	0.2
丙酮不溶物, %	≤	0.3	0.3	0.5
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计), %	≤	0.3	0.3	0.3

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605“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。(如产品有固体析出,取样前应在不超过 55℃ 温度下,将固体熔化、混匀。)

4.2 鉴别试验

气相色谱法——本鉴别试验可与甲基对硫磷含量的测定同时进行。在相同色谱条件下,试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样中甲基对硫磷的保留时间其相对差值在 1.5% 以内,就可以确认。

4.3 甲基对硫磷含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用二硫化碳溶解,以 P,P'-DDE 作内标物,使用氢火焰离子检测器和 1.5%SE-30+1.5%OV-210 混合柱,对试样中的甲基对硫磷进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

二硫化碳;

2,2-双(4-氯苯基)-1,1-二氯乙烯(P,P'-DDE):应不含有干扰该气相色谱分析的杂质;

甲基对硫磷标样:已知含量,≥99.0%;

固定液:SE-30,OV-210;

载体:Gas Chrom Q,250~180 μm(或具有相同性能的其他载体);

内标溶液:准确称取 4.00 g±0.10 g P,P'-DDE 纯品,置于 1 L 容量瓶中,用二硫化碳溶解并稀释至刻度,摇匀。

4.3.3 仪器

气相色谱仪:具有氢火焰离子化检测器;

色谱柱:1 500 mm×4 mm(id)硼硅玻璃柱(或不锈钢柱),内装 1.5%SE-30+1.5%OV-210/Gas Chrom Q(250~180 μm)填充物;

微量注射器:10 μL。

4.3.4 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍:准确称取 SE-30 和 OV-210 各约 0.20 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 三氯甲烷+丙酮(3+2)混合溶剂,盖上表面皿,放在蒸汽浴上加热,直至固定液全部溶解为止(用刮勺或搅拌棒将固定液在烧杯壁上分散,可加速其溶解)。按固定液欲配制的浓度,加入确定量的载体(约 13 g),使

其被固定液溶液所浸没。用蒸汽浴或红外灯加热,使溶剂挥发近干,再置于 105℃烘箱中,干燥 2 h。

b) 色谱柱的填充:将一小漏斗接到经洗涤干燥的色谱柱出口,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,通过橡胶管接到真空泵上,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,以保持填充物不被移动。

c) 色谱柱的“老化”:将色谱柱的入口端与气相色谱仪的汽化室相连,出口端暂不接检测器,以大约 15 mL/min 的载气流量,分阶段升温至 245℃,并在此温度下,至少保持 24 h。降温后,将柱出口端与检测器相连。

4.3.5 气相色谱操作条件

温度(℃):

柱室	180±10
汽化室	210
检测器	250

气体流量(mL/min):

载气(N ₂)	25~35
氢气	30~35
空气	300~400

进样体积(μL):1~2

相对保留时间:

甲基对硫磷	1.0
对硝基苯酚	约 0.33
P,P'-DDE	约 1.6
S-甲基异构体	约 1.9

上述操作参数是典型的,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。典型甲基对硫磷原药气相色谱图见图 1。

4.3.6 测定步骤

a) 标样溶液的配制

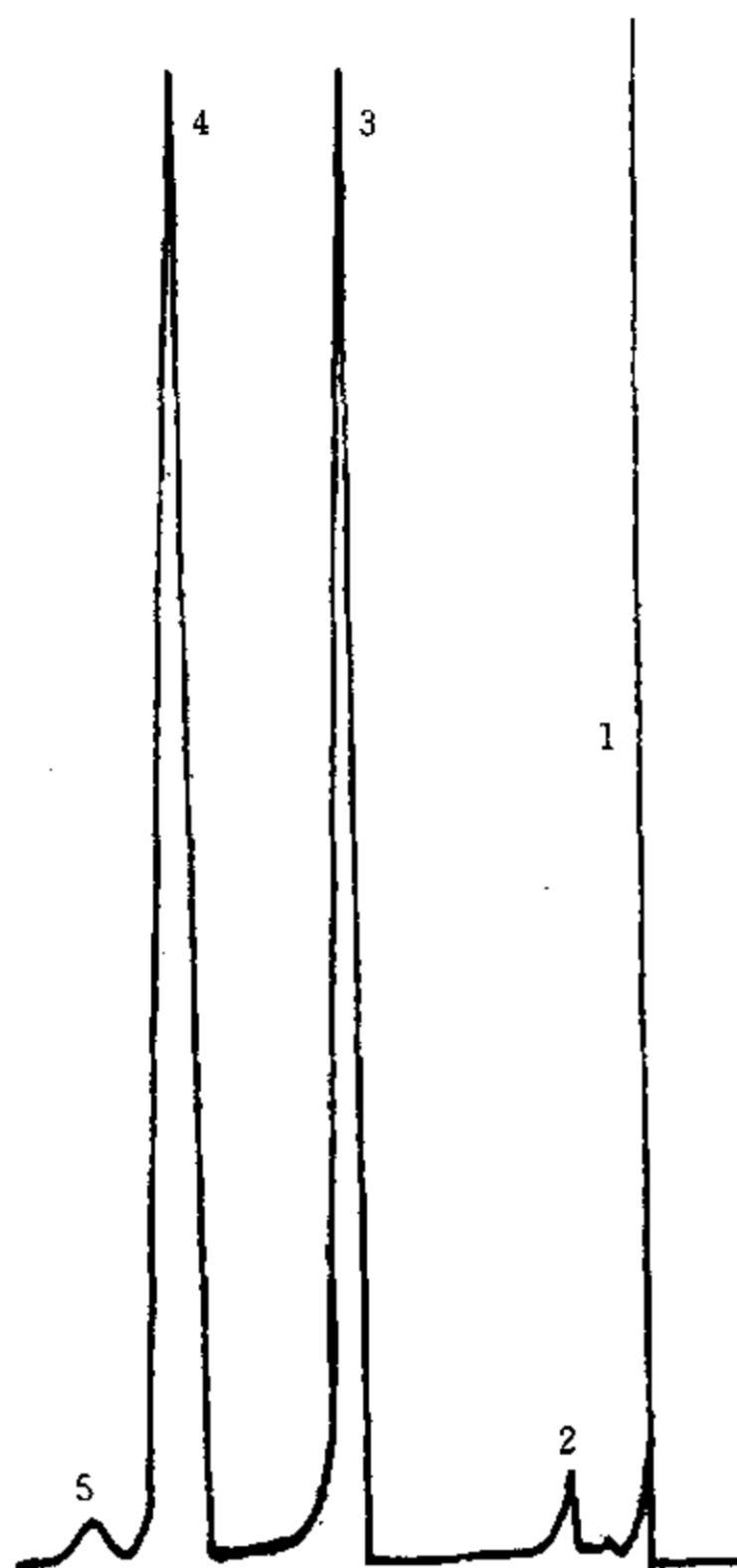
称取甲基对硫磷标样 0.12 g(精确至 0.000 2 g),置于一容量为 30~50 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管加入 20 mL 内标溶液,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含约 0.12 g(精确至 0.000 2 g)甲基对硫磷的试样,置于一个具塞玻璃瓶中,用与 a)同一只移液管加入 20 mL 内标溶液,溶解并混匀。

c) 测定

待仪器稳定后,注入数针标样溶液,直至相邻两针甲基对硫磷与内标物的峰面积比变化不大于 1.5%后,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。



1—溶剂；2—对硝基苯酚；3—甲基对硫磷；4—P,P'-DDE；5—S-甲基异构体

图1 甲基对硫磷原药气相色谱图

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甲基对硫磷与内标物的峰面积比分别进行平均，试样中的甲基对硫磷质量百分数 X_1 ，按式(1)计算：

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot p}{r_1 \cdot m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中： r_1 ——标样溶液中，甲基对硫磷与内标物峰面积比的平均值；

r_2 ——试样溶液中，甲基对硫磷与内标物峰面积比的平均值；

m_1 ——标样的质量，g；

m_2 ——试样质量，g；

p ——标样中甲基对硫磷的质量百分数。

也可按 GB/T 4946 中的规定，先求算校正因子，再计算试样中甲基对硫磷含量。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于 1.5%，取其平均值作为测定结果。

4.4 游离对硝基苯酚和由易水解杂质生成的对硝基苯酚含量的测定

4.4.1 试剂和溶液

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

四硼酸钠(硼砂)溶液： $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})=0.05 \text{ mol/L}$ ；

对硝基苯酚：分析纯，重升华；

氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=0.2 \text{ mol/L}$ 。

4.4.2 仪器

分光光度计。

4.4.3 操作步骤

4.4.3.1 标准曲线的制作

准确称取对硝基苯酚 0.100 0g 于一个 100 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并稀释至刻度,混匀(溶液 A)。用移液管吸取溶液 A 10 mL,置于另一个 100 mL 容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,混匀(溶液 B)。

用 10 mL 微量滴定管取 1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL,6.00 mL 溶液 B 分别置于 6 个 100 mL 容量瓶中,各加入氢氧化钠溶液 2 mL,再用 50%乙醇溶液稀释至刻度,混匀。待仪器稳定后,在 405 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以 50%乙醇溶液做空白,测定其吸光度。以对硝基苯酚的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

4.4.3.2 测定

称取试样约 1.5 g(精确至 0.000 2 g),置于一个 100 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并稀释至刻度,混匀。准确吸取此液 2 mL 置于另一个 100 mL 容量瓶中,加入 0.05 mol/L 硼砂溶液 10 mL,用 50%乙醇溶液稀释至刻度,混匀。立即于 405 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以 50%乙醇溶液做空白,测定其吸光度(此操作应在 8 min 内完成)。从标准曲线上查得对应的对硝基苯酚的浓度。试样中游离对硝基苯酚和由易水解杂质生成的对硝基苯酚质量百分数 X_2 ,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c \times 10^{-6} \times 100 \times 100/2}{m} \times 100 = \frac{0.5 c}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——从标准曲线上,查得的对硝基苯酚浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——称样量,g。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600 中的卡尔·费休法进行。

4.6 丙酮不溶物的测定

4.6.1 仪器和试剂

玻璃砂芯坩埚:G3;

吸滤瓶:500 mL;

丙酮。

4.6.2 测定步骤

将 G3 玻璃砂芯坩埚洗净、烘干至恒重(精确至 0.000 2 g)后,装在 500 mL 吸滤瓶上。用感量为 0.1 g 的天平,在烧杯中称取 50 g 试样和 50 g 丙酮,混合均匀,全部转移到坩埚中,在真空下抽滤,用 100 mL 丙酮分 3 次洗涤坩埚,再多抽 5 min。将坩埚取下,放在 110°C 烘箱中烘至恒重(精确至 0.000 2 g)。试样中丙酮不溶物质量百分数 X_3 ,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_0 ——恒重后的砂芯坩埚质量,g;

m_1 ——恒重后坩埚和丙酮不溶物的总质量,g;

m ——称样量,g。

4.7 酸度的测定

4.7.1 试剂和溶液

无水乙醇;

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:1 g/L 乙醇溶液;

溴甲酚绿:1 g/L 乙醇溶液;

混合指示剂:取上述甲基红乙醇溶液 2 mL 和溴甲酚绿乙醇溶液 10 mL 相混合。

4.7.2 测定步骤

称取试样 3~5 g(精确至 0.01 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 乙醇,使试样溶解,再加入混合指示剂 2 mL,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至试液由淡红变为浅绿为终点。同时做空白测定。以质量百分数表示的试样的酸度 X_4 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{c(V_1 - V_2) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

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_2 ——滴定空白,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——称样量, 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。

4.8 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 中的规定。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 甲基对硫磷原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定,作为商品流通的原药,还应有商标和生产许可证号。

5.2 甲基对硫磷原药应用清洁、干燥、坚固、内涂保护层的铁桶包装,每桶净重应不超过 200 kg。

5.3 根据用户要求或定货协议,可以采用其他形式的包装,但要符合 GB 3796 中的规定。

5.4 包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.5 贮运时,必须严防潮湿和日晒,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。

5.6 安全:甲基对硫磷属抑制胆碱酯酶的高毒杀虫剂。吞噬或吸入均有毒。它可以通过皮肤渗入。使用本品应带防护手套、防毒面具,穿干净防护服。施药后,应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒现象,应请医生治疗,阿托品和解磷毒是特效解毒药,必要时做人工呼吸。

5.7 保证期:甲基对硫磷原药出厂时应符合 3.2 各项控制项目指标要求。在规定的贮运条件下,甲基对硫磷原药的保证期从生产日期算起为 1 年。在保证期内,酸度应不大于 0.6%。甲基对硫磷含量,应不低于标明值的 97.5%。