

甲 胺 磷 原 药

代替 GB 3724—83

Methamidophos technical

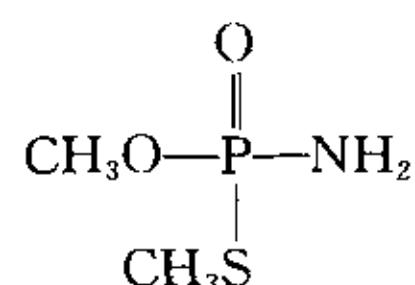
本品有效成分甲胺磷的其他名称、结构式和物化参数如下：

ISO 通用名称：Methamidophos

CIPAC 数字代号：355

化学名称：*O,S*-二甲基硫代磷酰胺

结构式：



实验式： $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\text{PS}$

相对分子质量：141.1（按 1991 年国际相对原子质量计）

生物性质：杀虫剂

熔点：46.1℃

蒸气压（20℃）： 2.3×10^{-5} Pa

溶解度（g/L、20℃）：水 > 1 000，二氯甲烷 > 1 000，正己烷 0.1~1，辛醇 50~100，甲苯 2~5，丙酮 > 200

稳定性：22℃时半衰期为：pH9 时 70 h，pH7 时 120 h，pH4 时 1.8 a。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了甲胺磷原药的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。
本标准适用于由甲胺磷及其生产中产生的杂质组成的甲胺磷原药，应无外来杂质。

2 引用标准

- GB 190 危险货物包装标志
- 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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法
- GB/T 1600 农药水分测定方法
- 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

3 技术要求

3.1 外观:无色至淡黄色液体,或结晶形浆状物,应无外来杂质。

3.2 甲胺磷原药应符合下表指标要求:

		%, (m/m)
项 目		指 标
甲胺磷含量	≥	70.0
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)	≤	1.2
水分	≤	0.2

4 试验方法

除另有说明,本试验所使用的试剂均为分析纯。水应符合 GB/T 682 中的三级水规格。

4.1 甲胺磷的测定

4.1.1 鉴别试验

HPLC——本鉴别试验可与甲胺磷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甲胺磷的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

TLC——试样溶液经展开得到的主斑点与对照的标样溶液的斑点,其 R_f 值应一致。

IR——将分离出的 1 mg 甲胺磷试样(标样)与 300 mg KBr 充分混匀后压片,在 4 000~400 cm^{-1} 波长范围内进行红外光谱扫描。试样与标样的红外光谱图应没有明显的差异。

4.1.2 甲胺磷含量的测定

4.1.2.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.1.2.1.1 方法提要

试样用水溶解,以水+乙腈为流动相,在以 5 μm C₁₈或 C₈ 填料的液相色谱柱上进行反相高效液谱分离,有效成分含量用外标法峰面积定量。

4.1.2.1.2 试剂和溶液

水:新蒸二次蒸馏水;

乙腈:色谱纯;

流动相:水+乙腈=94+6,经 G5 玻璃砂芯过滤漏斗滤于深色瓶中,密封,低温保存;

甲胺磷标样:已知含量,≥99.0%。

4.1.2.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器;

色谱柱:250 mm×4.6 mm(id)不锈钢柱,内装 5 μm C₁₈或 C₈ 填充物;

过滤器:滤膜孔径约 0.5 μm ;

微量进样器:25 μL 。

4.1.2.1.4 液相色谱操作条件

柱温:室温(温差变化应小于±2℃);

流动相流速:1.5 mL/min;

检测器波长:210 nm;

进样体积:10 μL ;

保留时间:甲胺磷约 3.7 min;

上述液相色谱条件,系典型操作参数。分析者可根据仪器特点,对上述操作参数作适当调整,以获得

最佳效果。

4.1.2.1.5 测定步骤

a. 标样溶液的制备

称取甲胺磷标样 0.12 g, 精确至 0.000 1 g, 于 50 mL 容量瓶中, 用水溶解并稀释至刻度, 摇匀。

b. 试样溶液的制备

先将试样混匀, 必要时可用水浴加热, 称取含甲胺磷 0.12 g 的试样, 精确至 0.000 1 g, 置于 50 mL 清洁、干燥的容量瓶中, 用水溶解并稀释至刻度、摇匀。用 0.5 μm 孔径过滤器过滤。

c. 测定

在上述液相色谱操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻两针的校正因子其变化小于 1.5% 后, 然后按下列顺序进样分析:

标样溶液, 试样溶液, 试样溶液, 标样溶液。

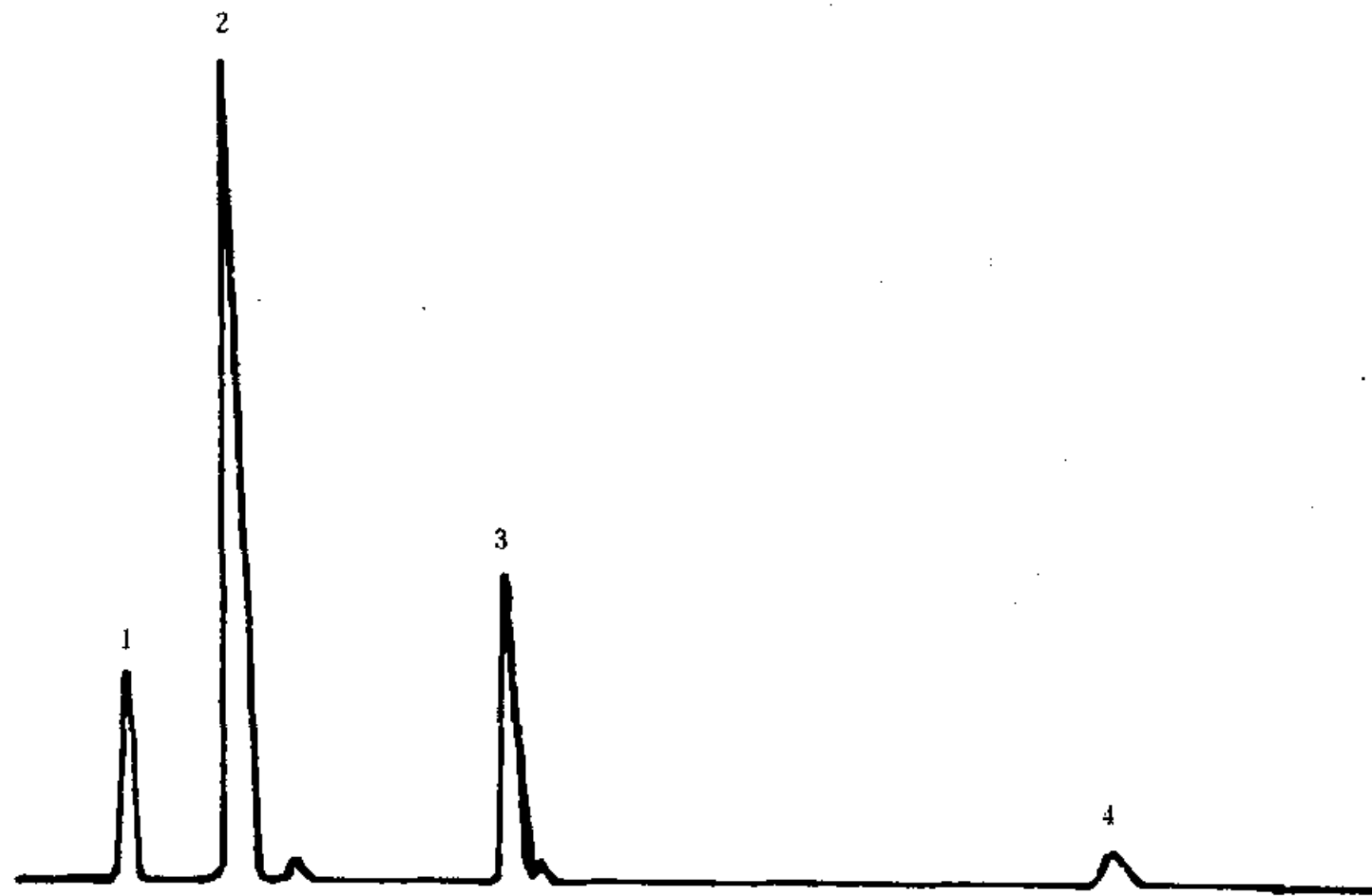


图 1 甲胺磷原药液相色谱图
1--0,0,0-三甲基硫代磷酸酯; 2—甲胺磷;
3—0,0-二甲基硫代磷酰胺; 4—未知杂质

4.1.2.1.6 计算

将测得的试样溶液以及试样前后两针标样溶液中甲胺磷的峰面积进行平均。

甲胺磷的质量百分含量 X_1 , 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{\bar{A}_2 m_1 W}{\bar{A}_1 m_2} \dots\dots\dots(1)$$

- 式中: \bar{A}_1 —— 标样溶液中甲胺磷峰面积的平均值;
- \bar{A}_2 —— 试样溶液中甲胺磷峰面积的平均值;
- m_1 —— 甲胺磷标样的质量, g;
- m_2 —— 甲胺磷试样的质量, g;
- W —— 甲胺磷标样的纯度, %。

4.1.2.1.7 允许差

两次平行测定结果之差, 应不大于 1.5%。

4.1.2.2 薄层-碘量法

4.1.2.2.1 方法提要

试样经薄层层析,将甲胺磷与杂质分离,刮下含有甲胺磷的谱带,用碘量法测定甲胺磷的含量。

4.1.2.2.2 试剂和溶液

乙酸乙酯(GB/T 3—1226);

丙酮(GB/T 686);

甲醇(GB/T 683);

冰乙酸(GB/T 676);

氢氧化钠(GB/T 629):80 g/L 甲醇溶液;

碘标准滴定溶液: $c(1/2I_2)=0.01$ mol/L,按 GB/T 601 配制 0.1 mol/L 溶液,再稀释 10 倍;

展开剂:乙酸乙酯+丙酮+水=8+4+1;

硅胶 G(薄层层析用)。

4.1.2.2.3 仪器

层析缸

层析板:18 cm×15 cm×0.3 cm 平滑玻璃板;

移液管(按实际操作条件对容量进行校正):0.5 mL;

玻璃砂芯漏斗:G3;

抽滤瓶;硬质玻璃制,壁厚 2 mm。

4.1.2.2.4 测定步骤

a. 层析板的制备

称取 10 g 硅胶 G,置于玻璃研钵中,加入 25 mL 水(视每批硅胶 G 质量可适当增减),仔细研磨至均匀糊状,立即倒在干净的层析板上,轻轻振动玻璃板,使硅胶在板上分布均匀且无气泡,置板于水平处,在红外灯下或空气中固化后,放入 130℃ 烘箱中活化 40 min,稍冷后,取出,贮存于装有硅胶干燥剂的干燥器中备用。

b. 试样溶液的配制

先将试样混匀,必要时可用水浴加热,称取含甲胺磷 1.1 g 的试样,精确至 0.000 1 g,置于 25 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀。

c. 薄层分离

取一块已活化好的层析板,用 0.5 mL 移液管吸取 0.5 mL 试样溶液,在离层析板底边 2.5 cm 处成直线状点样(点样线两端离两边各 1.5 cm)。风干除去溶剂后,直立于盛有展开剂的层析缸中展开(层析板浸入溶剂约 1 cm),当溶剂前沿上升到距离点样线约 13 cm 时,将板取出,待溶剂挥发至近干,将板平置于装有 40 W 电灯的无盖盒上,使光向上透射,用针划出甲胺磷谱带区轮廓,继续让溶剂完全挥发(或待溶剂完全挥发后,用 10 g/L 氯化钼-乙醇喷雾显色,确定甲胺磷谱带区),将甲胺磷谱带区的硅胶刮入砂芯漏斗中,用甲醇沾湿的棉球擦净未吸入的硅胶,一并放入砂芯漏斗中,将吸滤器连接到内放有 100 mL 碘量瓶的抽滤装置上(如图 2),向砂芯漏斗内加入 10 mL 甲醇,用玻璃棒搅动硅胶成糊状,减压下将滤液滤入 100 mL 碘量瓶中,每次用 6 mL 甲醇重复洗涤两次。

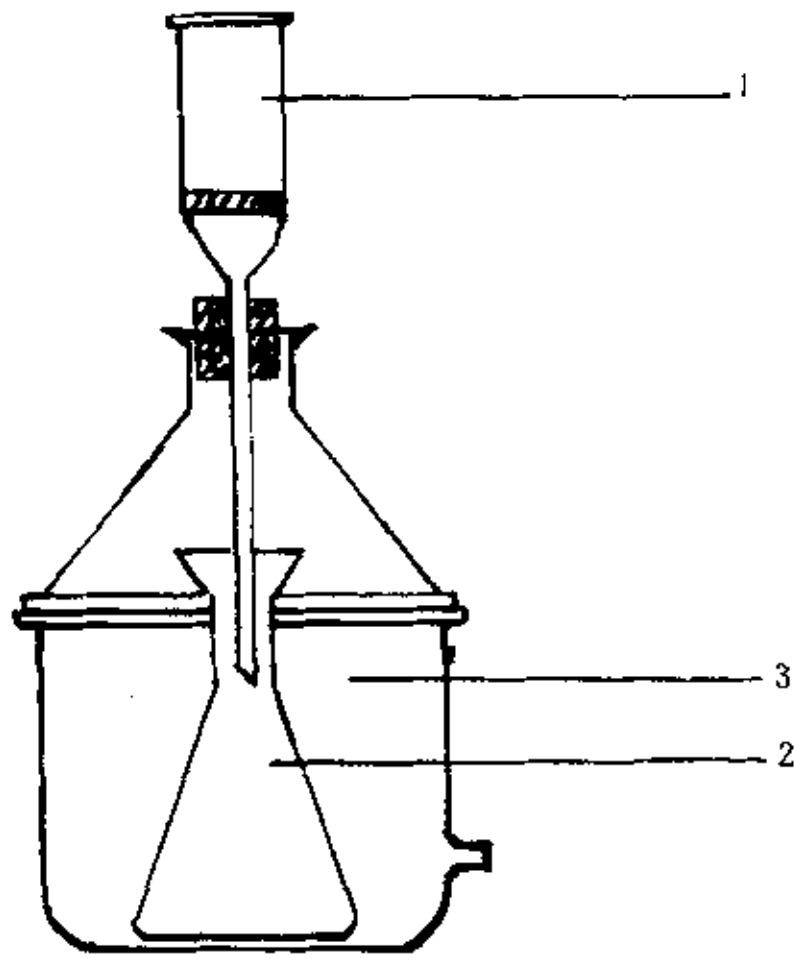


图2 抽滤装置图

1—砂芯漏斗；2—碘量瓶；3—抽滤瓶

d. 测定

向上述滤液中加入 7 mL 80 g/L 氢氧化钠-甲醇溶液,于 30℃ 水浴上碱解 10 min,取出后置于冰浴中冷却 10 min,加入 10 mL 冰乙酸,立即塞紧瓶塞,并用甲醇封口,继续冷却 5 min,取出,用少量甲醇洗涤瓶塞,立即用 0.01 mol/L 碘标准滴定溶液滴定至浅黄色,并在 1 min 内不消失为终点。同时另取层析板在相应区域做空白测定。

4.1.2.2.5 计算

试样中甲胺磷质量百分含量 X_2 ,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_2 - V_1) \times 0.1411}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_2 —— 滴定试样溶液,消耗碘标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 —— 滴定空白溶液,消耗碘标准滴定溶液的体积, mL;

c —— 碘标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m —— 0.5 mL 点样液中所含甲胺磷试样的质量, g;

0.1411 —— 与 1.00 mL 碘标准滴定溶液 [$c(1/2I_2) = 1.000$ mol/L] 相当的以克表示的甲胺磷的质量。

4.1.2.2.6 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.0%。

4.2 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)。

4.3 酸度的测定

4.3.1 试剂和溶液

无水乙醇(GB/T 678);

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

甲基红指示液: 1 g/L 溶液。

4.3.2 操作步骤

称取 1.5 g 甲胺磷原药试样,精确至 0.001 g,置于 150 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 无水乙醇,振摇使样品溶解后,加入两滴甲基红指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至黄色为终点,同时作空白测定。

4.3.3 计算

以质量百分数表示的甲胺磷原药酸度 X_3 ,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{c(V_2 - V_1) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中： V_2 ——滴定试样溶液，消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_1 ——滴定空白溶液，消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

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。

5 检验规则

5.1 测定值与指标作比较的方法采用 GB/T 1250 中的修约值比较法。

5.2 取样方法

按照 GB/T 1605 中乳剂和液体状态的采样方法进行。采用随机方法确定取样的包装件；最终取样量应不少于 250 mL。

5.3 验收规则

按照 GB/T 1604 标准进行验收。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 甲胺磷原药的包装及其标志应符合 GB 3796 中的有关规定，并注明产品商标。

6.2 甲胺磷原药应用清洁、干燥、内涂保护层的铁桶包装，每桶净重应不超过 200 kg。

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 3796 的有关要求。

6.4 贮运时，必须严防潮湿和日晒，保持通风良好，不得与食物、种子和饲料混放，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。

6.6 安全：甲胺磷是一种有机磷杀虫剂。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、穿干净的防护服。施药后，应立即用肥皂和水洗净。如发生中毒现象，应请医生，用阿托品和解磷毒等特效解毒药，必要时作人工呼吸。

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。

本标准由化工部沈阳化工研究院负责起草。

本标准主要起草人楼少巍、高晓晖、张丕龙、阮士祥、潘冬明。