

前 言

1 50%甲基对硫磷乳油国标的修订,在技术要求和试验方法上,参照了FAO农药规格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 外观:在原来的条文后,补充了“在摄氏零度以下环境中,可能有结晶析出,但温热后,应恢复原状”的字样。

2.2 有效成分含量指标由 $50.0\% \pm 0.8\%$ 改为 $\geq 50.0\%$;

2.3 酸度(以 H_2SO_4 计),由 $\leq 0.3\%$ 放宽至 $\leq 0.4\%$,与FAO标准取得一致;

2.4 游离对硝基苯酚含量指标由 0.9% 改为 0.8% ,从严加以控制;

2.5 乳液稳定性试验由稀释500倍改为稀释200倍合格,提高了该项指标要求;

2.6 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。

2.7 增加了保证期。

本标准自生效之日起,代替GB 9550—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 9550—1999

50% 甲基对硫磷乳油

代替 GB 9550—1988

50% Parathion-methyl emulsifiable concentrates

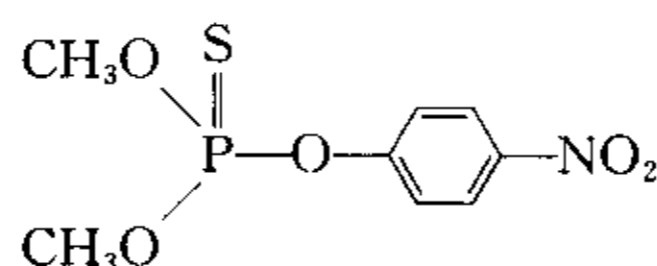
该产品有效成分甲基对硫磷的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

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} , g/mL)：1.358

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 50% 甲基对硫磷乳油的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由符合标准的甲基对硫磷原药(或 80% 原药溶液)与乳化剂溶解在适宜的溶剂中配制成的 50% 甲基对硫磷乳油。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。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 1603—1979(1989) 农药乳剂稳定性测定方法

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 4838—1984 乳油农药包装

国家质量技术监督局 1999-06-11 批准

2000-02-01 实施

GB/T 4946—1985 气相色谱法术语

3 要求

3.1 外观:稳定的均相液体,无可见的悬浮物和沉淀;在摄氏零度以下环境中可能有结晶析出,但温热后,应恢复原状。

3.2 50%甲基对硫磷乳油还应符合表1要求。

表1 50%甲基对硫磷乳油控制项目指标

项 目	指 标
甲基对硫磷含量,% \geq	50.0
游离对硝基苯酚和由易水解杂质生成的对硝基苯酚含量,% \leq	0.8
水分,% \leq	0.2
酸度(以 H_2SO_4 计),% \leq	0.4
乳液稳定性(稀释 200 倍)	合格
低温稳定性	合格
热贮稳定性	合格
注:低温稳定性与热贮稳定性试验至少每半年进行一次	

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605 中“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。

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(或丙酮)溶解,以 P,P'-DDE 作内标物,使用 1.5%SE-30+1.5%OV-210 混合柱和氢火焰离子化检测器,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, $\geq 99.0\%$;

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 \pm 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,混匀。

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:1 500 mm \times 4 mm(i. d)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 5 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,继续缓缓加入柱填充物,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 的流量通入载气(N_2),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

相对保留值:

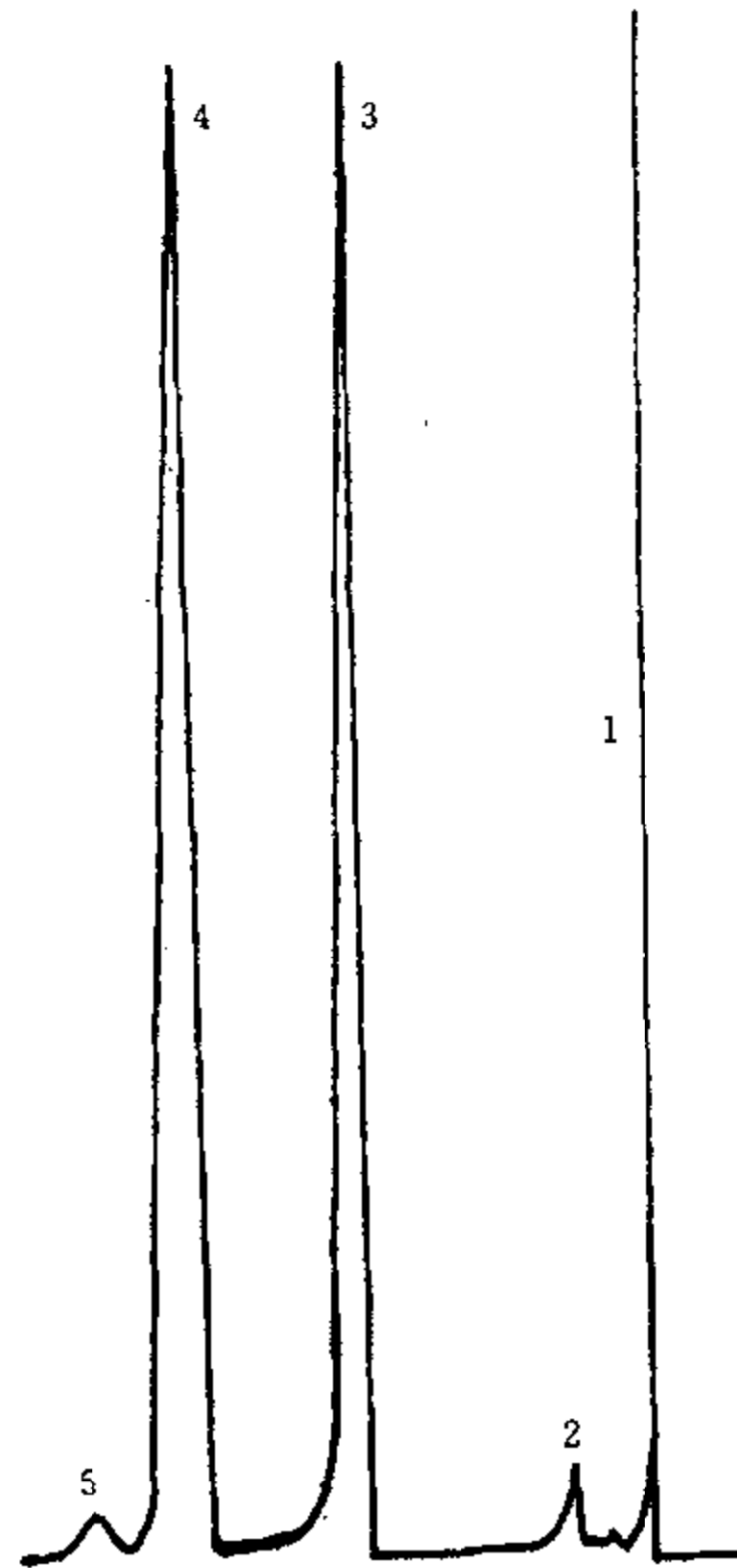
甲基对硫磷 1.0

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正,以期获得最佳效果。典型的 50%甲基对硫磷气相色谱图见图 1。



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 50%甲基对硫磷乳油气相色谱图

4.3.6 测定步骤

4.3.6.1 标样溶液的制备

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,混匀。

4.3.6.2 试样溶液的制备

称取含约 0.12 g(精确至 0.000 2 g)甲基对硫磷的试样,置于另一个具塞玻璃瓶中,用与 4.3.6.1 同一只移液管加入 20 mL 内标溶液,溶解并混匀。

4.3.6.3 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%,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

4.3.7 计算

将求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峰面积比分别进行平均,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 ——试样的质量,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质量百分数。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于1.2%,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: $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})=0.05 \text{ mol/L}$;

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

对硝基苯酚:分析纯,重升华。

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 0 g 于一个 100 mL 容量瓶中,用无水乙醇溶解并稀释至刻度,摇匀(溶液 A)。用移液管吸取溶液 A 10 mL 于另一个 100 mL 容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,摇匀(溶液 B)。

用 10 mL 滴定管取 1.00 mL, 2.00 mL, 3.00 mL, 4.00 mL, 5.00 mL, 6.00 mL 溶液分别置于 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,摇匀。待仪器稳定后,在 405 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以 50%乙醇溶液作空白,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 2 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,摇匀。准确吸取此液 2 mL 置于另一个 100 mL 容量瓶中,加入硼砂溶液 10 mL,用 50%乙醇溶液稀释至刻度,摇匀。立即于 405 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以 50%乙醇溶液作空白,测定其吸光度(此操作应在 8 min 内完成)。从标准曲线上查出试样溶液吸光度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:

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

式中: c ——从标准曲线上,查到的对硝基苯酚的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m ——试样质量, g。

4.5 水分的测定

按 GB/T 1600 中的卡尔·费休法进行。

4.6 酸度的测定

4.6.1 试剂和溶液

95%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:取上述甲基红溶液 2 mL 和溴甲酚绿溶液 10 mL,混合均匀。

4.6.2 测定步骤

称取试样 10 g(精确至 0.01 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 95%乙醇 50 mL、混合指示液 2 mL,用 0.02 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至试液由淡红变成浅绿为终点。同时做空白测定。

以质量百分数表示的试样酸度 X_3 ,按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

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，消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

V_0 ——滴定空白，消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；

m ——试样质量，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。

4.7 乳液稳定性试验

按 GB/T 1603 进行。上无浮油，下无沉淀为合格。

4.8 低温稳定性试验

4.8.1 方法提要

试样在 0℃ 保持 1 h，记录有无固体和油状物析出。

4.8.2 仪器

制冷器：保持 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ ；

离心管：100 mL，管底部刻度精确至 0.05 mL；

离心机：与离心管配套。

4.8.3 试验步骤

取约 50 mL 试样，加入 100 mL 烧杯中，在制冷器中冷却至 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，让烧杯及其内容物在 $(0 \pm 1)^\circ\text{C}$ 保持 1 h，其间每隔 15 min 搅拌 1 次，每次 15 s，检查并记录有无固体物或油状物析出，若没有析出为合格。

4.9 热贮稳定性的试验

4.9.1 仪器

烘箱：温度控制精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ ；

安瓿：容量约 50 mL，长颈。

4.9.2 测定

用医用注射器吸取约 30 mL 试样，注入干净的安瓿中（注意！不要使试样接触安瓿颈）；置此安瓿于冰盐浴中，用煤气灯封口（注意！要尽量避免溶剂蒸发），至少封两瓶。将封好的安瓿先放入一个金属容器内，再置于 $(54 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中，贮存 14 d。从烘箱中取出安瓿后，应在 24 h 内完成规定检验项目。热贮后，有效成分含量应不低于热贮前测得含量的 96%，对硝基苯酚含量应不大于 1.2%，酸度应不大于 0.9%。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 50% 甲基对硫磷乳油的标志、标签和包装应符合 GB 4838 中的规定，并应有生产许可证号和商标。

5.2 50% 甲基对硫磷乳油用清洁、干燥的棕色玻璃瓶包装，每瓶净重 0.5 kg 或 1.0 kg。瓶外用草套、泡沫塑料或瓦楞纸作衬垫，紧密排列在包装箱中，每箱净重应不超过 15 kg。

5.3 根据用户的需要或订货协议，可以采用其他形式的包装，但要符合 GB 4838 中的有关规定。

5.4 包装件应存放在通风、干燥的库房中。

5.5 贮运时，严防潮湿、受热和日晒，保持通风良好，不得与食物、种子及饲料混放，避免与皮肤接触，防止由口鼻吸入。

5.6 安全：甲基对硫磷是一种抑制胆碱酯酶的有机磷杀虫剂，高毒。吞噬、吸入均有毒。它可以通过皮肤渗入。使用时应戴防护手套、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：50% 甲基对硫磷乳油出厂时应符合 3.2 各项控制项目指标要求。在规定的贮运条件下，

50%甲基对硫磷乳油的保证期从生产日期算起为二年。在保证期内,酸度应不大于0.9%,游离酚不大于1.2%;甲基对硫磷含量,一年以内应不低于48.5%,一年至两年内,应不低于48.0%。
