

前 言

本标准是在原 GB 6694—86《氰戊菊酯原药》国家标准的基础上,按照行业标准 HG/T 2467.1—1996《农药原药产品标准编写规范》的格式进行修订的。

本标准修订要点如下:

1. 将原标准划分的三个等级(一级品,二级品,三级品)调整为优等品、一等品、合格品。
2. 质量规格作了一定的变动,增加了水分控制项目,其中优等品的各项指标等同采用 FAO Specification 334/TC/S(1991)标准指标。
3. 在有效成分含量测定方法中,定量方法由峰高法改为峰面积法,将载气改用 N_2 的气相色谱测定方法放入标准的正文中,而载气为 H_2 的气相色谱测定方法作为标准的附录。
4. 有效成分含量的允许差调整为 1.5%。
5. 在第五章,补充了有关“安全”和“保证期”的内容。

本标准自实施之日起,代替 GB 6694—86。

本标准的附录 A 是标准的附录。

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归口。

本标准由上海中西药业股份有限公司负责起草,开封市农药化工研究所(河南田老大公司)参加起草。

本标准主要起草人:陶红英、朱振明、吴 榕、张 虹、赵兰珍、刘继岗。

本标准于 1986 年 8 月首次发布。

中华人民共和国国家标准

GB 6694—1998

氰戊菊酯原药

代替 GB 6694—86

Fenvalerate technical

氰戊菊酯其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：fenvalerate

商品名称：杀灭菊酯

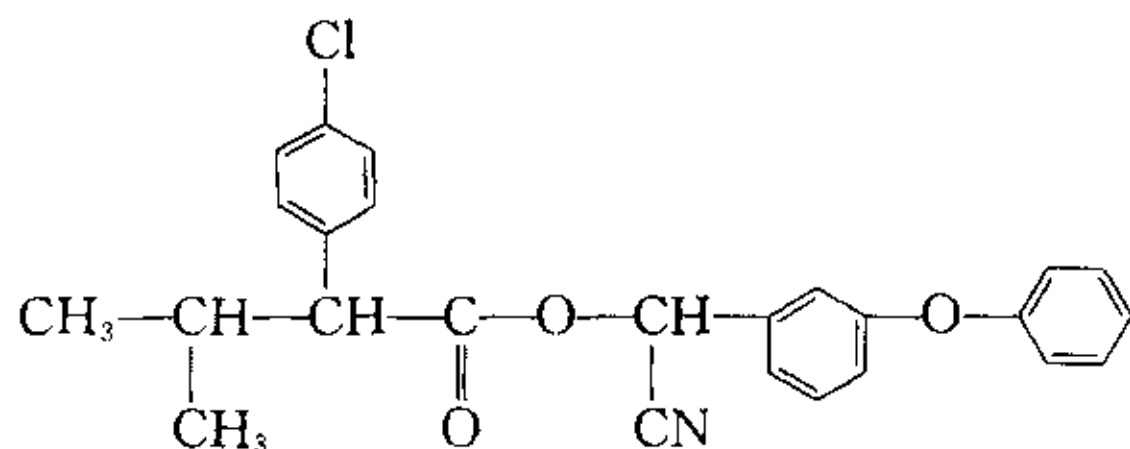
CIPAC 数字代号：334

化学名称：R,S- α -氰基-3-苯氧苄基-R,S-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酯。

其中：R- α -氰基-3-苯氧苄基-S-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酯和 S- α -氰基-3-苯氧苄基-R-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酯为氰戊菊酯 α 体；

R- α -氰基-3-苯氧苄基-R-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酯和 S- α -氰基-3-苯氧苄基-S-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酯为氰戊菊酯 β 体。

结构式：



实验式： $C_{25}H_{22}ClNO_3$

相对分子量：419.91(按 1993 年国际相对原子质量计)

生物活性：杀虫

蒸气压(25℃)： 3.7×10^{-5} Pa

溶解度(g/L, 20℃)：在水中小于 1.0×10^{-3} ；己烷中小于 77；丙酮、环己酮，乙醇、二甲苯、氯仿中大于 4.5×10^2 。

稳定性：在碱性介质中易分解，在微酸性介质中稳定。

1 范围

本标准规定了氰戊菊酯原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由氰戊菊酯及生产中产生的杂质组成的氰戊菊酯原药。

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，使用本标准的各方都应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—88 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 1250—89 极限数值的表示方法和判定方法

国家质量技术监督局 1998-10-19 批准

1999-04-01 实施

GB/T 1600—79(89) 农药水分测定方法
 GB/T 1604—1995 商品农药验收规则
 GB/T 1605—79(89) 商品农药采样方法
 GB/T 3796—83 农药包装通则

3 要求

3.1 外观：黄色至棕色粘稠液体或固状物。

3.2 氰戊菊酯原药应符合表 1 要求。

表 1 氰戊菊酯原药控制项目指标

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氰戊菊酯含量, %	≥ 93.0	90.0	85.0
水分, %	≤ 0.2	0.2	0.5
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计), %	≤ 0.1	0.1	0.2
α/β(峰面积比)	≤ 1.15	1.15	1.15
注: α/β 为参考项目。			

4 试验方法

4.1 抽样

按照 GB/T 1605—79(89) 中的“乳剂和液体状态的采样”方法进行。抽样前, 产品须进烘房加热成均匀液体状态后方可抽样。用随机数表法确定抽样的包装件, 最终抽样量应不少于 250 g。

4.2 鉴别试验

本鉴别试验可与氰戊菊酯含量的测定同时进行。在相同的气相色谱操作条件下, 试样溶液某一色谱峰的保留时间与标样溶液中氰戊菊酯色谱峰的保留时间, 其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3 氰戊菊酯含量的测定

4.3.1 方法提要

试样用丙酮溶解, 以邻苯二甲酸二癸酯为内标物, 使用 1.5% DC-11+5% QF-1/Chromosorb W, AW-DMCS(147 μm~175 μm) 为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器, 对试样中的氰戊菊酯进行气相色谱分离和测定。

4.3.2 试剂和溶液

- a) 丙酮;
- b) 三氯甲烷;
- c) 正丁醇;
- d) 氰戊菊酯标样: 已知含量, ≥98.0%;
- e) 内标物: 邻苯二甲酸二癸酯, 应不含有干扰分析的杂质;
- f) 固定液: QF-1; DC-11;
- g) 载体: Chromosorb W AW-DMCS(147 μm~175 μm)。

4.3.3 仪器

- a) 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器;
- b) 色谱数据处理机;
- c) 色谱柱: 2 m×2 mm(id) 的玻璃柱;

d) 柱填充物: QF-1+DC-11 涂在 Chromosorb W AW-DMCS(147 μm ~175 μm)上, DC-11 : QF-1 : (载体+固定液)=1.5 : 5 : 100(m/m)。

4.3.4 色谱柱的制备

a) 固定液的涂渍

准确称取所需要量的 DC-11 和 QF-1(准确至 0.000 2 g)于烧杯中,加入适量正丁醇+氯仿+丙酮(1+1+1)的混合溶剂(使溶剂恰好浸没全部载体为宜),搅拌使之溶解,必要时可置于水浴上微热加速溶解。将称量好的载体一次倒入上述溶液中,轻轻摇荡使之混合均匀,然后置于红外灯下使溶剂完全挥发,最后在 100℃烘箱内烘 2 h,备用。

b) 色谱柱的填充

将一小漏斗接到经洗涤干燥的色谱柱的出口,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,使其填充得均匀紧密。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

将色谱柱入口端与气化室相连,出口端暂不接检测器,以 10 mL/min 的流量通入载气(N_2),分阶段升温至 245℃,并在此温度下,至少老化 24 h。

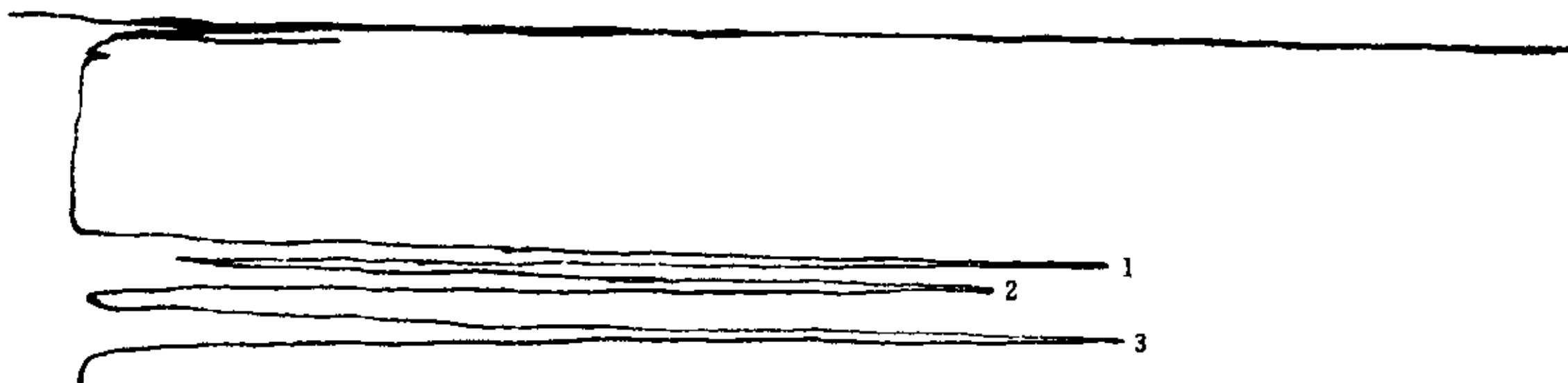
4.3.5 气相色谱操作条件

a) 温度(℃):柱室 230,气化室 270,检测器室 270;

b) 气体流量(mL/min):载气(N_2)15,氢气 30,空气 300;

c) 保留时间(min):氰戊菊酯 α 体 22;氰戊菊酯 β 体 24,内标物 29。

氰戊菊酯原药的气相色谱图见图 1。



1—氰戊菊酯 α 体;2—氰戊菊酯 β 体;3—内标:邻苯二甲酸二癸酯

图 1 氰戊菊酯原药的气相色谱图

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。

4.3.6 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取氰戊菊酯标样 0.13 g(准确至 0.000 2 g),邻苯二甲酸二癸酯 0.10 g(准确至 0.000 2 g)至 10 mL 具塞容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取 5 mL 此溶液至另一 10 mL 具塞容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含 0.13 g(准确至 0.000 2 g)氰戊菊酯的试样,邻苯二甲酸二癸酯 0.10 g(准确至 0.000 2 g)至 10 mL 具塞容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取 5 mL 此溶液至另一 10 mL 具塞容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,摇匀。

c) 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,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.0%,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。

4.3.7 计算

根据两针标样溶液所得的色谱图,分别测量氰戊菊酯和内标物的峰面积,按式(1)计算氰戊菊酯的定量校正因子(f),并求其平均值。

$$f = \frac{m_1 \times p}{m_2} \times \left(\frac{A_3}{A_1 + A_2} \right) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1, m_2 ——分别为标样溶液中氰戊菊酯和内标物的质量, g;

p ——标样中氰戊菊酯的质量分数, %;

A_1, A_2, A_3 ——分别为标样溶液中氰戊菊酯 α 体, β 体和内标物的峰面积。

根据两针试样溶液所得的色谱图,分别测量氰戊菊酯和内标物的峰面积,按式(2)计算氰戊菊酯的百分含量(X_1),按式(3)计算 α/β 比值。并分别取其平均值。

$$\bar{X}_1 = \bar{f} \times \frac{m_4}{m_3} \times \left(\frac{A_4 + A_5}{A_6} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\alpha/\beta = \frac{A_4}{A_5} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: \bar{f} ——氰戊菊酯的平均定量校正因子;

m_3, m_4 ——分别为试样溶液中试样和内标物的质量, g;

A_4, A_5, A_6 ——试样溶液中氰戊菊酯 α 体, β 体和内标物的峰面积。

4.3.8 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于 1.5%。

4.4 水分测定

按 GB/T 1600—79(89)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。

4.5 酸度的测定

4.5.1 试剂和溶液

- a) 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.05 \text{ mol/L}$, 按 GB/T 601 中规定方法配制;
- b) 95%乙醇;
- c) 指示液: 2 mL 2 g/L 甲基红乙醇溶液和 10 mL 2 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液的混合液。

4.5.2 测定步骤

称取试样 2 g(精确至 0.002 g),置于一个 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 95%乙醇,振摇使试样溶解,滴加 5 滴指示液,用 0.05 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至由橙黄色变为蓝绿色为终点,同时做空白测定。

以质量百分数表示的试样的酸度 X_2 按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.049}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

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_0 ——滴定空白溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

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。

4.6 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 有关规定,极限数值处理采用 GB/T 1250 中的修约值比较法。

5 标志、标签、包装和贮运

- 5.1 氰戊菊酯原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 中的有关规定,作为商品流通的原药,还应有商标和生产许可证号。
- 5.2 氰戊菊酯原药应用清洁、干燥的内涂有保护薄膜的铁桶包装,每件净重应不超过 250 kg。
- 5.3 根据企业的具体情况、用户要求或订货协议,可以采用其他形式的包装,但要符合 GB 3796 中的有关规定。
- 5.4 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:氰戊菊酯原药是一种拟除虫菊酯类杀虫剂,中等毒性,吞噬或吸入均有毒,对皮肤有刺激。使用本品应注意个人防护,戴防护手套,不要使药液进入眼、鼻、口腔,用药后用肥皂洗手,如发生中毒现象,请按医嘱进行治疗。
- 5.7 保证期:在规定的贮运条件下,氰戊菊酯原药的保证期,从生产日期算起为 2 年。在保证期内,各项指标都应符合本标准要求。

附录 A

(标准的附录)

以氢气为载气的氰戊菊酯含量的气相色谱测定

A1 方法提要

试样用丙酮溶解,以邻苯二甲酸二癸酯为内标物,使用装以 1.5%DC-11+5%QF-1/Chromosorb W AW-DMCS(147 μm ~175 μm)为填充物的玻璃柱和氢火焰离子化检测器,对试样中的氰戊菊酯进行气相色谱分离和测定。

A2 试剂和溶液

- a) 丙酮;
- b) 三氯甲烷;
- c) 正丁醇;
- d) 氰戊菊酯标样,已知含量, $\geq 98.0\%$;
- e) 内标物:邻苯二甲酸二癸酯,应不含有干扰分析的杂质;
- f) 固定液:QF-1;DC-11;
- g) 载体:Chromosorb W AW-DMCS(147 μm ~175 μm);

A3 仪器

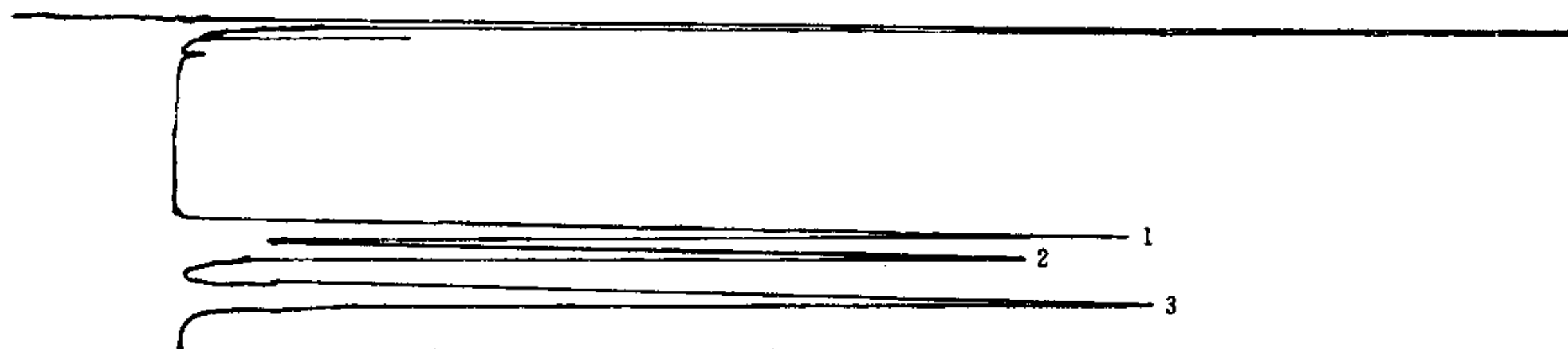
气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器;
色谱数据处理机;
色谱柱:2 m \times 3 mm(id)玻璃柱;
柱填充物:DC-11+QF-1涂在 Chromosorb W AW-DMCS(147 μm ~175 μm)上,DC-11:QF-1:
(载体+固定液)=1.5:5:100(m/m)。

A4 色谱柱的制备

参见本标准 4.3.4。

A5 气相色谱操作条件

- a) 温度($^{\circ}\text{C}$):柱室 230,气化室 270,控测器室 270;
- b) 气体流量(mL/min):载气(H_2)36,空气 500;
- c) 保留时间(min):氰戊菊酯 α 体 22,氰戊菊酯 β 体 24,内标物 29。
氰戊菊酯原药气相色谱图见图 A1。



1—氟戊菊酯 α 体;2—氟戊菊酯 β 体;3—内标:邻苯二甲酸二癸酯

图 A1 氟戊菊酯原药气相色谱图

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。

A6 测定步骤

a) 标样溶液的配制

称取氟戊菊酯标样 0.13 g(准确至 0.000 2 g),邻苯二甲酸二癸酯 0.10 g(准确至 0.000 2 g)于 10 mL 具塞容量瓶中,加丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

b) 试样溶液的配制

称取含 0.13 g(准确至 0.000 2 g)氟戊菊酯原药的试样,邻苯二甲酸二癸酯 0.10 g(准确至 0.000 2 g)于 10 mL 具塞容量瓶中,加丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀。

c) 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,计算各针相对响应值的重复性,待相邻两针的相对响应值变化小于 1.0%,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。

A7 计算

参见本标准 4.3.7。

A8 允许差

参见本标准 4.3.8。