

ICS 65.100.10
CCS G 25

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4414—2023

右旋反式氯丙炔菊酯原药

Chloroprallethrin technical material

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部种植业管理司提出。

本文件由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本文件起草单位：江苏扬农化工股份有限公司、江苏优嘉植物保护有限公司、广州超威生物科技有限公司、成都彩虹电器(集团)股份有限公司、中山榄菊日化实业有限公司。

本文件主要起草人：姜友法、史卫莲、黄东进、刘亚军、余锡辉、龚伟、柏鸿儒。



右旋反式氯丙炔菊酯原药

1 范围

本文件规定了右旋反式氯丙炔菊酯原药的技术要求、试验方法、检验规则、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本文件适用于右旋反式氯丙炔菊酯原药产品的质量控制。

注：右旋反式氯丙炔菊酯和其原药皂化酸化产物 DV 菊酸的其他名称、结构式和基本物化参数见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1600—2021 农药水分测定方法

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19138 农药丙酮不溶物测定方法

GB/T 28135 农药酸(碱)度测定方法 指示剂法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 外观

类白色至黄色粉状固体，无可见外来杂质。

4.2 技术指标

右旋反式氯丙炔菊酯原药应符合表 1 的要求。

表 1 右旋反式氯丙炔菊酯原药技术指标

项 目	指 标
右旋反式氯丙炔菊酯质量分数，%	≥90.0
氯丙炔菊酯质量分数，%	≥96.0
右旋反式体比例，%	≥96.0
S 体比例，%	≥98.0
水分，%	≤0.2
丙酮不溶物，%	≤0.2
酸度(以 H ₂ SO ₄ 计)，%	≤0.2

5 试验方法

警示：使用本文件的人员应有实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施。

5.1 一般规定

本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和蒸馏水。

5.2 取样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.1 的规定执行。用随机数表法确定取样的包装件,最终取样量应不少于 100 g。

5.3 鉴别试验

5.3.1 氯丙炔菊酯的鉴别试验

5.3.1.1 红外光谱法

右旋反式氯丙炔菊酯原药与右旋反式氯丙炔菊酯标样在 4 000/cm⁻¹~600/cm⁻¹ 范围的红外吸收光谱图应没有明显区别。右旋反式氯丙炔菊酯标样的红外光谱图见图 1。

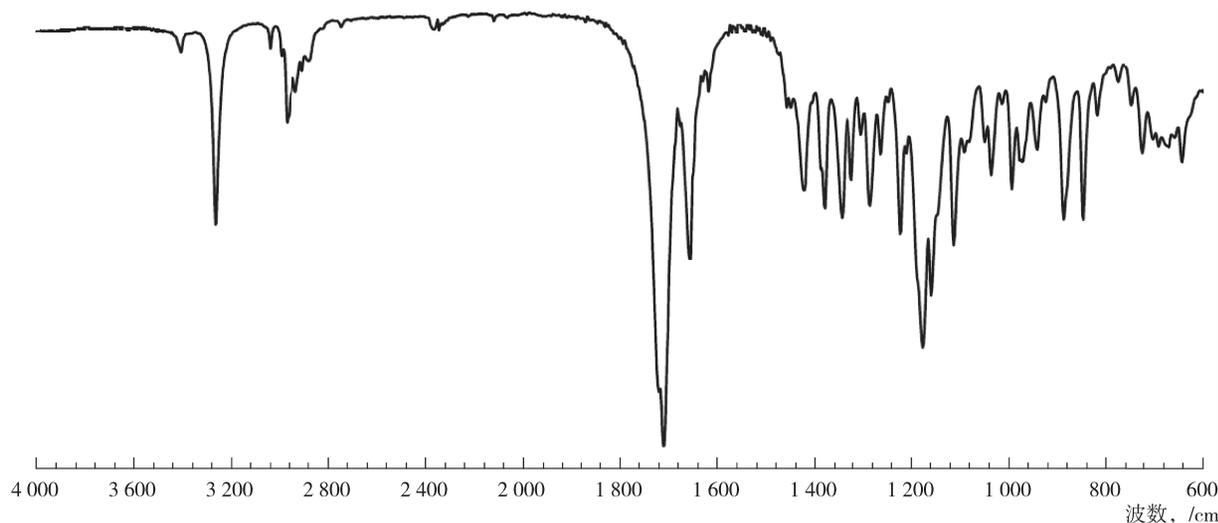


图 1 右旋反式氯丙炔菊酯标样的红外光谱图

5.3.1.2 气相色谱法

本鉴别试验可与氯丙炔菊酯质量分数的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与标样溶液中氯丙炔菊酯色谱峰的保留时间的相对差值应不大于 1.5%。

5.3.1.3 右旋反式氯丙炔菊酯的鉴别试验

右旋反式氯丙炔菊酯原药的鉴别试验可与右旋反式体比例、S 体比例的测定同时进行。右旋反式体比例与 S 体比例的测定结果应同时符合表 1 中技术指标的要求。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 氯丙炔菊酯质量分数的测定

5.5.1 方法提要

试样用二氯甲烷溶解,以邻苯二甲酸二戊酯为内标物,使用内壁键合 100% 二甲基聚硅氧烷的石英毛细管柱、分流进样装置和氢火焰离子化检测器对试样中的氯丙炔菊酯进行毛细管气相色谱分离,内标法定量。

5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 二氯甲烷。

5.5.2.2 右旋反式氯丙炔菊酯标样:已知氯丙炔菊酯质量分数, $\omega \geq 97.0\%$ 。

5.5.2.3 内标物:邻苯二甲酸二戊酯,应不含有干扰分析的杂质。

5.5.2.4 内标溶液:称取 1.0 g(精确至 0.1 g)的邻苯二甲酸二戊酯,置于 100 mL 容量瓶中,用二氯甲烷溶解后定容至刻度,摇匀。

5.5.3 仪器

5.5.3.1 气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器。

5.5.3.2 色谱柱:30 m×0.32 mm(内径)石英毛细柱,内壁键合 100%二甲基聚硅氧烷,膜厚 0.25 μm。

5.5.3.3 进样系统:具有分流和石英内衬装置。

5.5.4 气相色谱操作条件

5.5.4.1 温度:柱室 220 °C,汽化室 250 °C,检测器室 280 °C。

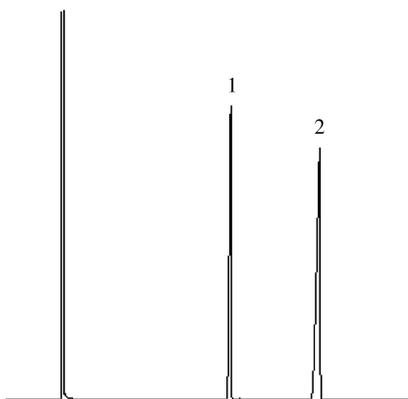
5.5.4.2 气体流速:载气(He)1.5 mL/min,氢气 30 mL/min,空气 300 mL/min,尾吹 25 mL/min。

5.5.4.3 分流比(mL/min):30:1。

5.5.4.4 进样量:1.0 μL。

5.5.4.5 保留时间(min):氯丙炔菊酯约 7.7,内标物约 5.6。

5.5.4.6 上述气相色谱操作条件,系典型操作参数。对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的右旋反式氯丙炔菊酯原药与内标物的气相色谱图见图 2。



标引序号说明:

1——内标物;

2——氯丙炔菊酯。

图 2 右旋反式氯丙炔菊酯原药和内标物的气相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)氯丙炔菊酯标样,置于 25 mL 具塞玻璃瓶中,用移液管加入 5 mL 内标溶液,用量筒加入 15 mL 二氯甲烷,振摇使之溶解,摇匀。

5.5.5.2 样品溶液的制备

称取含氯丙炔菊酯 0.1 g(精确至 0.000 1 g)的试样,置于 25 mL 具塞玻璃瓶中,用与 5.5.5.1 中相同的移液管加入 5 mL 内标溶液,用量筒加入 15 mL 二氯甲烷,振摇使之溶解,摇匀。

5.5.5.3 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,直至相邻两针氯丙炔菊酯的峰面积与内标物峰面积比的相对变化小于 1.2%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行分析测定。

5.5.6 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氯丙炔菊酯的峰面积与内标物的峰面积比分别进行平均,试样中氯丙炔菊酯的质量分数按公式(1)计算。

$$\omega_1 = \frac{r_2 \times m_1 \times \omega}{r_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω_1 ——氯丙炔菊酯质量分数的数值,单位为百分号(%);

r_2 ——试样溶液中,氯丙炔菊酯峰面积与内标物峰面积比的平均值;

- m_1 ——标样质量的数值,单位为克(g);
- ω ——标样中氯丙炔菊酯质量分数的数值,单位为百分号(%);
- r_1 ——标样溶液中,氯丙炔菊酯峰面积与内标物峰面积比的平均值;
- m_2 ——试样质量的数值,单位为克(g)。

5.5.7 允许差

氯丙炔菊酯质量分数 2 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。

5.6 右旋反式体比例的测定

5.6.1 方法提要

试样经皂化、酸化处理后,使用涂有 β 环糊精的 β DEX-120 石英毛细管柱、分流进样装置和氢火焰离子化检测器,对上述酸化产物进行分离,面积归一法测定右旋反式体的比例。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 氢氧化钠甲醇溶液: $\rho_{(\text{NaOH})} = 100 \text{ g/L}$ 。

5.6.2.2 盐酸溶液: $\Phi_{(\text{HCl})} = 10\%$ 。

5.6.2.3 石油醚:沸程 $60\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 气相色谱仪:具氢火焰离子化检测器。

5.6.3.2 色谱柱: $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ (内径)毛细管柱,内壁涂 β 环糊精的 β DEX-120 手性色谱柱,膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ 。

5.6.3.3 色谱数据处理机或色谱工作站。

5.6.3.4 进样系统:具有分流和石英内衬装置。

5.6.4 操作条件

5.6.4.1 温度:柱温 $150\text{ }^\circ\text{C}$,汽化室 $250\text{ }^\circ\text{C}$,检测器室 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。

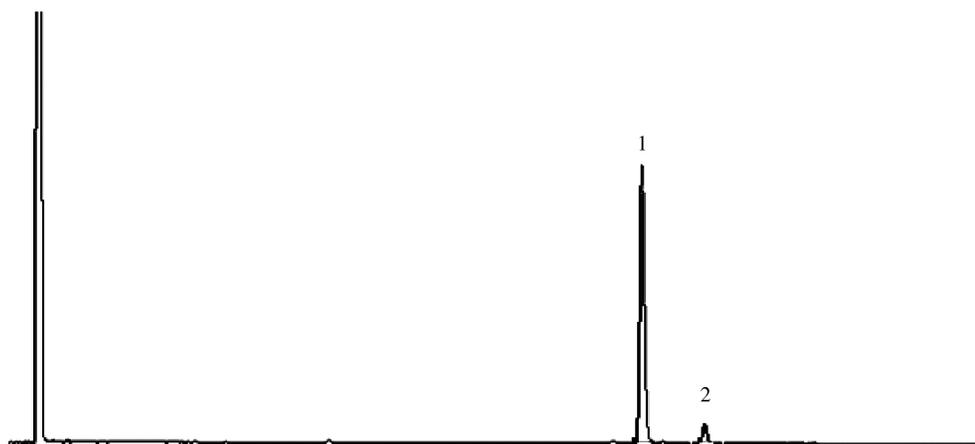
5.6.4.2 气体流速:载气(He) 1.0 mL/min ,氢气 30 mL/min ,空气 300 mL/min 。

5.6.4.3 分流比: $10:1$ 。

5.6.4.4 进样量: $1.0 \mu\text{L}$ 。

5.6.4.5 保留时间(min):右旋反式 DV 菊酸约为 32.1,左旋反式 DV 菊酸约为 35.3。

5.6.4.6 上述气相色谱操作条件,系典型操作参数。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。典型的右旋反式氯丙炔菊酯原药皂化酸化产物的手性气相色谱图见图 3。



标引序号说明:

1——右旋反式 DV 菊酸;

2——左旋反式 DV 菊酸。

图 3 右旋反式氯丙炔菊酯原药皂化酸化产物的手性气相色谱图

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 样品溶液的制备

称取含右旋反式氯丙炔菊酯 1.0 g(精确至 0.000 1 g)的试样,加 10 mL 氢氧化钠甲醇溶液于 50 °C~60 °C 水浴中皂化 2 h,加 40 mL 水溶解,用 20 mL 石油醚萃取 2 次,取下层萃取液,再用 5 mL 10% 盐酸溶液将萃取液酸化,再用 5 mL 石油醚萃取 1 次,取上层萃取液,用 2 g 无水硫酸钠干燥,过滤。

5.6.5.2 测定

在上述气相色谱操作条件下,待仪器稳定后,注入上述制备溶液,进行分析测定。

5.6.6 计算

试样中,右旋反式体的比例按公式(2)计算。

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

α_1 ——试样中,右旋反式体比例的数值,单位为百分号(%);

A_1 ——右旋反式 DV 菊酸的峰面积;

A_2 ——左旋反式 DV 菊酸的峰面积。

5.7 S 体比例及右旋反式氯丙炔菊酯质量分数的测定

5.7.1 方法提要

试样用正己烷溶解,使用装有 Sumichiral OA-2000 不锈钢手性色谱柱和和可变波长紫外检测器,在波长 230 nm 下对试样中的右旋反式氯丙炔菊酯进行手性液相色谱分离和测定。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 正己烷,色谱级。

5.7.2.2 1,2-二氯乙烷。

5.7.2.3 无水乙醇。

5.7.3 仪器

5.7.3.1 液相色谱仪:具有紫外可变波长检测器。

5.7.3.2 色谱柱:250 mm×4 mm(内径)不锈钢柱,涂覆有 Sumichiral OA-2000 的手性色谱柱,粒径 5 μm ,两根串联,也可使用相当的其他手性色谱柱。

5.7.3.3 过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.7.3.4 超声波清洗器。

5.7.3.5 自动进样器。

5.7.4 操作条件

5.7.4.1 流动相: $\Psi_{(\text{正己烷} + 1,2\text{-二氯乙烷} + \text{无水乙醇})} = 470 + 40 + 0.5$,经滤膜过滤,并进行脱气。

5.7.4.2 流速:1.0 mL/min。

5.7.4.3 柱温:室温。

5.7.4.4 检测波长:230 nm。

5.7.4.5 进样体积:10 μL 。

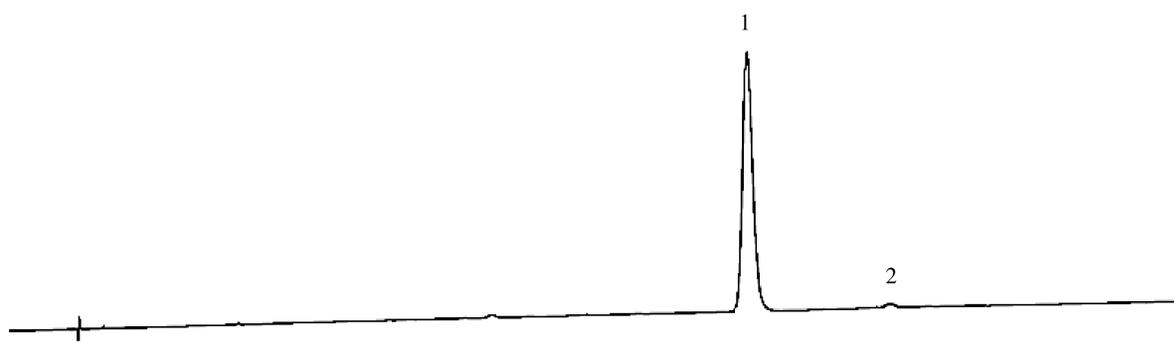
5.7.4.6 保留时间(min):S 体约为 37.6,R 体约为 44.6。

5.7.4.7 上述液相色谱操作条件,系典型操作参数。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。典型的右旋反式氯丙炔菊酯原药的手性液相色谱图见图 4。

5.7.5 测定步骤

5.7.5.1 样品溶液的制备

称取含右旋反式氯丙炔菊酯 0.05 g(精确至 0.000 1 g)的试样,至于 50 mL 容量瓶中,用正己烷溶解



标引序号说明：

1——S 体；

2——R 体。

图 4 右旋反式氯丙炔菊酯原药的手性液相色谱图

并稀释至刻度,摇匀。

5.7.5.2 测定

在上述条件下,待仪器稳定后,连续注入右旋反式氯丙炔菊酯样品溶液,直至连续两针样品保留时间的变化不大于 5%,注入试样溶液。

5.7.6 计算

试样中,右旋反式氯丙炔菊酯 S 体的比例按公式(3)计算。

$$\alpha_2 = \frac{A_S}{A_S + A_R} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

α_2 ——试样中 S 体比例的数值,单位为百分号(%)；

A_S ——试样中 S 体的峰面积；

A_R ——试样中 R 体的峰面积。

试样中,右旋反式氯丙炔菊酯的质量分数按公式(4)计算。

$$\omega_2 = \omega_1 \times \frac{\alpha_1}{100} \times \frac{\alpha_2}{100} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ω_2 ——右旋反式氯丙炔菊酯质量分数的数值,单位为百分号(%)；

ω_1 ——氯丙炔菊酯质量分数的数值,单位为百分号(%)；

α_1 ——右旋反式体比例的数值,单位为百分号(%)；

α_2 ——S 体比例的数值,单位为百分号(%)。

5.8 水分的测定

按 GB/T 1600—2021 中 4.2 的规定执行。

5.9 丙酮不溶物的测定

按 GB/T 19138 的规定执行。

5.10 酸度的测定

按 GB/T 28135 的规定执行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

每批产品均应做出厂检验,经检验合格签发合格证后,方可出厂。出厂检验项目为第 4 章技术要求中外观、右旋反式氯丙炔菊酯质量分数、氯丙炔菊酯质量分数、右旋反式体比例、S 体比例、水分、酸度。

6.2 型式检验

型式检验项目为第 4 章中的全部项目,在正常连续生产情况下,每 3 个月至少进行 1 次。有下述情况

之一,应进行型式检验:

- a) 原料有较大改变,可能影响产品质量时;
- b) 生产地址、生产设备或生产工艺有较大改变,可能影响产品质量时;
- c) 停产后又恢复生产时;
- d) 国家质量监督机构提出型式检验要求时。

6.3 判定规则

按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 判定检验结果是否符合本文件的要求。

按第 5 章的检验方法对产品进行出厂检验和型式检验,任一项目不符合第 4 章的技术要求判为该批次产品不合格。

7 验收和质量保证期

7.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

7.2 质量保证期

在 8.2 的储运条件下,从生产日期算起右旋反式氯丙炔菊酯原药质量保证期为 2 年。质量保证期内,各项指标均应符合本文件的要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签、包装

右旋反式氯丙炔菊酯原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的要求;右旋反式氯丙炔菊酯原药的包装采用清洁干燥内衬塑料袋的铁桶或纸板桶包装。也可根据用户要求或订货协议可采用其他形式的包装,但应符合 GB 3796 的要求。

8.2 储运

右旋反式氯丙炔菊酯原药包装件应储存在通风、干燥的库房中;储运时,应严防潮湿和日晒,不应与食物、种子、饲料混放,应避免与皮肤、眼睛接触,并防止由口鼻吸入。

附录 A

(资料性)

右旋反式氯丙炔菊酯的其他名称、结构式和基本物化参数

右旋反式氯丙炔菊酯和其皂化酸化产物 DV 菊酸的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

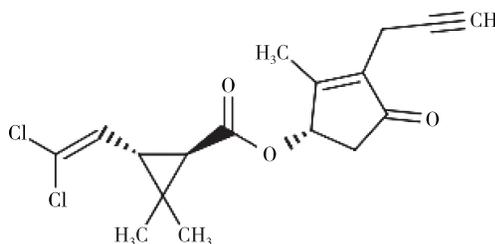
a) 右旋反式氯丙炔菊酯

——ISO 通用名称:Chloroprallethrin;

——CAS 登录号:[250346-55-5];

——化学名称:右旋-2,2-二甲基-3-反式-(2,2-二氯乙烯基)环丙烷羧酸-(S)-2-甲基-3-(2-炔丙基)-4-氧代-环戊-2-烯基酯;

——结构式:



——分子式: $C_{17}H_{18}Cl_2O_3$;

——相对分子质量:341.2;

——生物活性:杀虫;

——溶解度:微溶于水,能溶于二氯甲烷、甲苯、丙酮、环己烷等有机溶剂中;

——稳定性:常温储存能稳定 2 年以上;在酸性和中性条件下稳定,但在碱性条件下易分解。

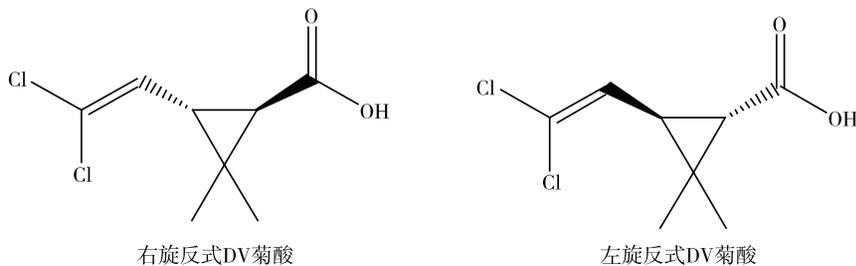
b) 右旋反式氯丙炔菊酯原药皂化酸化产物 DV 菊酸

——化学名称:

右旋反式 DV 菊酸:右旋-2,2-二甲基-3-反式-(2,2-二氯乙烯基)环丙烷羧酸;

左旋反式 DV 菊酸:左旋-2,2-二甲基-3-反式-(2,2-二氯乙烯基)环丙烷羧酸;

——结构式:



——分子式: $C_8H_{10}Cl_2O_2$;

——相对分子质量:209.1。