

# 植物性殺虫藥剂分析法

程暄生 吳育恆  
易琼華 李保洵  
編著

科学技術出版社

# 植物性殺虫藥劑分析法

編者 高 岩 汪 鴻 昌

譯者 潘 德 輝

圖 書

科學技術出版社

# 植物性殺虫藥剂分析法

編著者

程暄生 吳育恒

易琮華 李保洵

科学技術出版社

## 內 容 提 要

植物性殺虫剂如除虫菊、烟草和魚藤等,具有强大的殺虫效力,不但殺虫范围大、效力快,而且对大部分作物均無藥害,所以到目前为止,它还是很好的殺虫藥剂之一種。

本書对植物性殺虫藥剂,分別介紹其化学上的設備、操作及分析方法,并以附注扼要叙述編著者在实际工作中的分析經驗,同时也提供一些重要的分析資料.对于初期学习農藥分析工作以及使用農藥的技術干部等,可有参考价值。

## 植物性殺虫藥剂分析法

編著者 程暄生 吳育恆  
易琮華 李保洵

•

科學技術出版社出版

(上海建國西路 336 弄 1 号)

上海市書刊出版業營業許可証出〇七九号

上海新華印刷厂印刷 新華書店上海發行所总經售

•

統一書号: 16119·26

开本 787×1092 1/32 • 印張 1 1/8 • 字數 19,000

一九五六年十月第一版

一九五六年十月第一次印刷,印數 1—4,500

定价: (10) 一角八分

## 引 言

有毒植物中，可作殺除害虫用的，有烟草、魚藤、除虫菊等。这些植物制成的殺虫藥剂，具有很多优点：第一，它們所含的殺虫有效成份虽低，但毒力很强。例如施用魚藤制剂时，其藥液中魚藤酮含量虽稀釋到十万分之二至十万分之五，对于一般害虫的防治，仍屬有效。其次，有些植物中的毒素，对于高等动物（特别是人畜）沒有毒害，因此除虫菊剂和魚藤剂，已經很广泛的被采用到家庭和牲畜害虫的防治上。除虫菊剂对于蚊、蝇有击落作用，这种除虫菊所特有的性能，更不是其他藥剂所能比拟的。再次，它們施用于植物上，安全可靠，在一般情况下，不会發生藥害。最有意义的是有些植物性藥剂，非但对于作物沒有藥害，反而会使它生長得更好。例如过去应用烟莖或硫酸菸精治螟，結果使水稻生長繁茂，產量大增；又如農民用魚藤藥剂防治菜虫时，施过了藥的蔬菜，生長肥碩。这种情况，并不完全是由于防治了害虫所產生的，还有它們一般都具有兩种或兩种以上的殺虫作用（如毒殺、触殺、熏殺等作用），使它們的应用范围增广。例如除虫菊藥剂可以殺死昆虫的种类，达 13 个目（如縷尾目、彈尾目、直翅目、縷翅目、同翅目、半翅目、鞘翅目、鱗翅目、双翅目、微翅目、寄生目、羽虱目、膜翅目等）；此外非昆虫綱的蜘蛛綱的壁虱目中，亦有若干种动物，可以被除虫菊剂所殺死。由于这些优点，使植

物性殺虫藥剂,能列入于优良藥剂的范围之内.在目前虽有很多新兴的有机合成殺虫藥剂出現,但是植物性殺虫藥剂还是有它們存在和使用的价值.

可是植物性殺虫藥剂,也有它的缺点.最大的缺点是它所含的殺虫有效成份容易揮發和分解,如果保藏不好时,毒力会逐渐減失.因此在市場上除虫菊花、魚藤根等的价格,完全要根据它們的有效成份含量來决定;其次当它們在加工制剂后,成品中的殺虫有效成份,是否合乎标准,也要經過化驗,庶不致在施用后,發生意外.烟草、魚藤根、除虫菊花以及它們的各种制剂中有效成份的分析,一般都用 A. O. A. C. (Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists) 上的方法.这个方法經過我們多次使用,認為相当滿意.由于化驗菸草碱、魚藤酮和除虫菊素等的方法,并不簡單,初期从事化学工作的,很难掌握.所以我們把这种分析方法結合我們过去在化驗工作中所得的一些經驗体会,加上附注,整理寫成这本小冊子,以供从事分析工作者参考.

# 目 錄

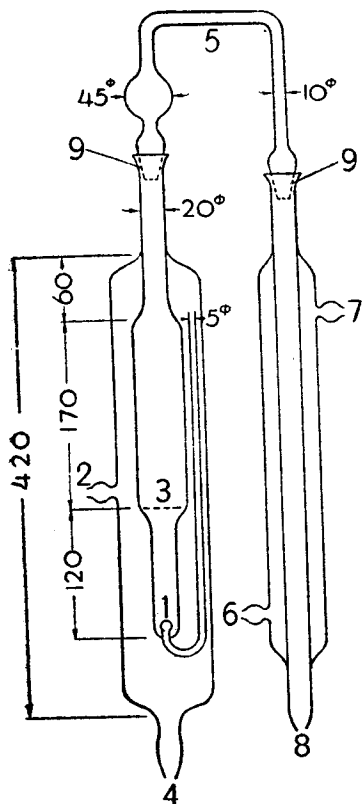
|                        |    |
|------------------------|----|
| 引 言 .....              | 1  |
| 一、菸碱分析法 (矽鎢酸法) .....   | 1  |
| 1. 試藥的調制 .....         | 2  |
| 2. 儀器的裝置和使用 .....      | 2  |
| 3. 分析方法 .....          | 3  |
| 4. 附注 .....            | 4  |
| 二、魚藤分析法 (結晶法) .....    | 8  |
| 甲、总抽出物的測定方法 .....      | 9  |
| 1. 測定方法 .....          | 9  |
| 2. 附注 .....            | 9  |
| 乙、魚藤酮的分析方法 .....       | 11 |
| 1. 試藥的調制 .....         | 11 |
| 2. 分析方法 .....          | 11 |
| 3. 計算方法 .....          | 13 |
| 4. 附注 .....            | 13 |
| 三、除虫菊素分析法 (汞还原法) ..... | 17 |
| 甲、除虫菊精 I 的分析方法 .....   | 17 |
| 1. 試藥的調制 .....         | 17 |
| 2. 分析方法 .....          | 18 |
| 3. 附注 .....            | 20 |

|                    |    |
|--------------------|----|
| 乙、除虫菊精Ⅱ的分析方法 ..... | 25 |
| 1. 試藥的調制 .....     | 25 |
| 2. 分析方法 .....      | 25 |
| 3. 附注 .....        | 26 |



# 一、菸\*碱(Nicotine)分析法 (矽\*錫酸法)(注①)

本分析法系根据菸碱与矽錫酸能生成矽錫酸的菸碱鹽



說 明

尺寸單位：毫米

1. 样品放置处(小圓玻璃球上, 应有若干小孔)
2. 蒸汽入口
3. 刻度綫
4. 接橡皮管(管上有夾子夾緊)
5. 弯管
6. 冷水入口
7. 冷水出口
8. 用酸吸收蒸出的菸碱
9. 玻璃磨口

注：φ 直徑

菸 碱 分 析 器

\* 菸是烟的異体字, 矽也叫硅, 下同

( $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 沉淀, 沉淀經過高溫灼燒, 菸碱及水份均行逸失, 从灼燒后殘余物( $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ ) 重量, 即可推算出样品中的菸碱含量。

### 1. 試藥的調制:

(1) 氫氧化鈉溶液(15%)—溶解 150 克的氫氧化鈉在少量的蒸餾水中, 然后稀釋至 1 公升, 制成 15% 的氫氧化鈉溶液。

(2) 稀鹽酸溶液(1+4)—在 4 份体積蒸餾水中, 加入濃鹽酸 1 份体積, 充分攪和, 制成(1+4)的稀鹽酸溶液。

(3) 鹽酸洗液(1+1000)—在 1 公升蒸餾水中, 加入濃鹽酸 1 毫升, 充分攪和, 制成(1+1000)的鹽酸洗液。

(4) 矽鎢酸溶液(12%)—溶解 120 克矽鎢酸 (Silicotungstic acid,  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ) 在少量的蒸餾水中, 然后稀釋至 1 公升, 制成 12% 的矽鎢酸溶液。

### 2. 儀器的裝置和使用:

菸碱分析器(見前頁附圖所示)。

这套菸碱分析器, 有特殊的优点: 在它蒸餾菸碱的时候, 很快就能够蒸完; 不像用加道尔(Kjeldahl)燒瓶或蒸餾燒瓶那样, 需要半天到一天以上的時間。这仪器共分三部: 第一部是分析器, 第二部是弯管, 第三部是冷凝器。弯管的兩端和分析器及冷凝器連接的地方, 都是磨口的, 所以不会漏气。

操作时, 样品放在 1 的部位, 样品和其他东西(如蒸餾水、氫氧化鈉溶液、石蜡等) 不使加过 3 的那条虛綫部位, 2 是蒸汽入口处。4 的地方接上一条橡皮管, 管上有夾子夾緊; 分析器內積有冷凝下來的水, 就把夾子开一下, 水从这里放出去。5 就是弯

管, 6 和 7 是冷水的進口和出口. 8 外接 400 毫升燒杯一只, 燒杯里放有稀鹽酸溶液, 是吸收分析器中蒸餾出來的菸碱溶液的。

### 3. 分析方法:

称取含有 0.1~1.0 克菸碱的样品(注②)置分析器中, 用蒸餾水洗入(注③). 加入石蜡一小片, 酚酞指示剂兩滴, 和 15% 的氫氧化鈉溶液 10 毫升(注④)(注⑤), 然后在弯管的兩端的磨口处塗上一些凡士林, 裝接到分析器和冷凝器上, 以防漏气. 把分析器底部的橡皮管用夾子夾緊, 再在分析器中部的蒸汽入口处, 通入蒸汽。

在沒有把蒸汽通入分析器以前, 量(1+4)的稀鹽酸溶液 10 毫升, 放在一只 400 毫升容積的燒杯中, 再加入甲基橙一滴. 把燒杯稍稍傾斜, 承接在冷凝器的下面, 使冷凝器的下端管口浸在鹽酸溶液內(注⑥). 这时就可以开始通入蒸汽, 菸碱和水蒸汽經過冷凝器凝集到燒杯中, 等到燒杯中接受的餾出液約有 200 毫升时, 可以試驗一下样品中的菸碱, 是不是已經全都蒸餾出來(注⑦).

菸碱的蒸餾工作完成后, 先把燒杯輕輕向下移动, 使冷凝器下端管口露出液面約 1~2 寸, 并用蒸餾水洗滌 (洗液接入燒杯中), 接着就在燒杯里加(1+4)的稀鹽酸溶液和 12% 的矽鎢酸溶液(注⑧)各 5 毫升, 攪和后, 放置过夜. 第二天, 在燒杯的澄清液面上, 加入 1~2 滴矽鎢酸溶液, 勿攪动, 注意上層澄清液中, 有无沉淀生成 (假如还有沉淀產生, 这說明矽鎢酸的用量不够, 可以再續加 5 毫升, 攪拌后放置)。

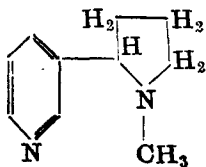
最后用无灰濾紙過濾, 將沉淀全部移入濾紙中, 以鹽酸洗液

洗滌沉淀 3~5 次(注①)，再將沉淀連同濾紙，移入一已知重量的白金坩堝中(空坩堝須預先經過灼燒，並可以瓷坩堝代用)(注⑩)(注⑪)(注⑫)，烘乾，並灼燒至沒有碳質存在時為止，置干燥器中冷卻，稱取其殘余物的重量。

$$\text{菸碱存在量} = \text{殘余物重量} \times 0.1141^*$$

#### 4. 附注：

① 菸碱( $C_{10}H_{14}N_2$ ) 是一種具有碱性、含有氮素的生物碱，對於動物具有生理毒性，它和其他的天然生成物相同，是有旋光性的。沸點為  $247.3^\circ\text{C}$ 、比重在  $20^\circ\text{C}$  為 1.0093，蒸汽壓在  $25^\circ\text{C}$  時為 0.0425 毫米。純淨的菸碱為無色無臭的油狀液；但一經與日光及空氣接觸，則部分菸碱發生分解，使液體變褐色，並產生特殊的臭味。菸碱的化學名稱為 3-(1-甲基-2-吡咯啉)吡啶，即 [3-(1-methyl-2-pyrrolidyl)pyridine]，其化學構造式如下：



菸碱能溶于水，亦極易溶于多種有機溶劑如乙醇、乙醚、氯仿(三氯甲烷)及石油內。

② 稱取樣品以含有 0.1~1.0 克菸碱作標準。如樣品中菸碱含量很低，用量可改以 0.05~0.10 克的菸碱為標準。因為菸碱分析器的容積不大，樣品用量過多時，可以影響蒸餾工作。一般烟草制劑和烟草中的菸碱含量約如第 5 頁附表所述。

③ 用蒸餾水把樣品洗到菸碱分析器中，水的用量越少越好。

\* 式中 0.1141 是  $2C_{10}H_{14}N_2$  與  $SiO_2 \cdot 12WO_3$  的比值

因为分析器的容積太小,用水过多,泡沫容易冲过弯管。

| 品 名     | 菸碱含量    | 品 名     | 菸碱含量     |
|---------|---------|---------|----------|
| 烟 草     | 約 3%    | 雪 茄     | 1.5%     |
| 二 檯 烟   | 約 1%    | 紙 烟     | 1.0~3.3% |
| 烟 稽(烟莖) | 0.5% 以下 | 烟 精 粉   | 15%      |
| 口 嚼 烟   | 1.1%    | 硫 酸 菸 精 | 40%      |
| 板 烟     | 1.3%    | 純 菸 精   | 96%      |

①加入氫氧化鈉溶液要使稍稍过量(从酚酞指示剂的顏色來辨別)。因为菸碱是一种植物碱,遇到强碱后,就会游离,这样容易被蒸汽蒸餾出來。有时还可以在分析器中加上 10 克氯化鈉來帮助菸碱的揮發(菸碱在水中的溶解度很大,加入食鹽使菸碱容易跑出來)。加一小片石蜡,可以防止泡沫冲过弯管,有时会有一些石蜡跟同餾出液跑到燒杯里來,这不会影响分析結果的。要是不采用这种菸碱分析器,而用 500 毫升的加道尔燒瓶來分析菸碱,那末还得在燒瓶中,放上一兩塊海浮石,以防止溶液的急劇沸騰。

这里所用的氫氧化鈉溶液,可以 5 克氧化鎂來代替。这样它在溶液中所生成的酸碱度,几乎是和氫氧化鈉溶液相当的。因为氧化鎂飽和溶液的 pH 值为 10.5 (这接近于酚酞指示剂的反应范围),所以稍有过量,不致產生不良影响;而当氫氧化鈉过量时,有时会使样品中菸碱以外的某些物質,随同菸碱一并蒸餾出來。

② 分析器中,加入氫氧化鈉后,就会有菸碱跑出來。为了防止損失,先在冷凝器下部,用盛有稀鹽酸溶液的燒杯接好,等氫

氧化鈉溶液加完后，立刻把弯管接上。

⑥ 菸碱遇到鹽酸，立刻生成不游离的鹽酸菸碱。要是样品中的菸碱含量很多，燒杯里的鹽酸量不够时，可以从甲基橙的顏色看出來。这时就要赶快加入一些鹽酸溶液，否則菸碱会逃跑損失的。

⑦ 試驗菸碱是不是已經蒸完，可以用試管接取餾出液十余滴，加(1+4)的稀鹽酸溶液和 12% 的矽鎢酸各一滴，搖和后，試管中不發生混濁(沒有沉淀物生成)即可。

⑧ 加矽鎢酸的时候，要慢慢地一滴一滴的加，隨加隨拌，这样可以使沉淀生成得好些。放置过夜，使沉淀可以全部变成結晶体。有时也可以不放置过夜，而在水浴鍋上加熱一小时來過濾的；但終不如放置过夜为好。過濾前，可以用玻璃棒將沉淀攪動，假如沉淀很容易沉落下來，并都成为很好的針狀結晶体，那就很容易過濾和洗滌了。

⑨ 沉淀洗滌的次數，要沉淀物中不再吸着有多余的矽鎢酸为适宜，因为多余的矽鎢酸存在，可以影响分析結果。所以在最后一次洗滌时，用試管接取洗液 5~10 毫升，加入几滴菸碱餾出液，試管中如无沉淀生成，这就証明洗滌的次數已够。

⑩ 沉淀過濾，可以采用哥氏濾坩 \* (Gooch Crucible)。濾坩中鋪以石棉，先在 105°C 烘箱中烘过，然后過濾洗滌；最后把濾坩連同沉淀放在 105°C 的烘箱里烘 3 小时，称它的重量即可。这样有几个优点：① 避免在灼燒時發生氧化不完全的情形而影响結果；② 哥氏濾坩上的沉淀，不必洗除，可繼續作第二次過濾，以

\* 这是一种底有細孔，能在其中過濾沉淀的坩埚

節省時間。

①用哥氏濾堝過濾，沉淀可先在低溫下烘乾，再在 600°C 的高溫熔爐(Muffle Furnace)中灼燒，時間約一小時半。但在未

| 样品名称  | 產地   | 菸碱含量   | 備 注                         |
|-------|------|--------|-----------------------------|
| 金堂大毛烟 | 四川金堂 | *2.78% | 摘自科学農業 1 卷 1 期              |
| 金堂么烟  | „    | *2.71% | „                           |
| 金堂甲乙烟 | „    | *3.08% | „                           |
| 金堂柳叶烟 | „    | *3.37% | „                           |
| 么烟烟筋  | „    | *1.54% | „                           |
| 大毛烟烟筋 | „    | *1.57% | „                           |
| 益都佛光  | 山東   | 3.62%  | 摘自山东農科所 1950 年上半<br>年工作总结报告 |
| 肥城烟叶  | 山東   | 3.03%  | „                           |
| 柳州烟叶  | 廣西   | 3.59%  | 摘自广西農業 1 卷 3 期              |
| 白土烟叶  | „    | 2.79%  | „                           |
| 恭城烟叶  | „    | 3.66%  | „                           |
| 上林烟叶  | „    | 2.82%  | „                           |
| 上思烟叶  | „    | 3.33%  | „                           |
| 北流烟叶  | „    | 4.52%  | „                           |
| 玉林烟叶  | „    | 4.05%  | „                           |
| 河南烟叶  | 河南許昌 | 1.39%  | 上海頤中烟草公司供給                  |
| 貴州烟叶  | 貴州广丰 | 2.60%  | „                           |
| 蘭州水菸  | 甘肅蘭州 | 3.08%  | 在上海市場購得                     |
| 新都烟叶  | 四川   | 3.89%  | 在成都市場購得                     |
| 新都头烟  | „    | 2.43%  | „                           |
| 新都青烟  | „    | 3.03%  | „                           |
| 什邡烟叶  | „    | 2.67%  | „                           |

\* 菸碱含量以干物量計算

過濾以前，哥氏濾堦和石棉也需先烘干后，放在  $600^{\circ}\text{C}$  的高溫下灼燒半小時，否則所得的結果，會發生差異的。

⑫如用哥氏濾堦在  $105^{\circ}\text{C}$  烘干的方法(如注⑩所述)，計算菸碱的公式如下：

$$\text{菸碱存在量} = \text{殘留物重量} \times 0.1012^*$$

⑬菸碱和矽鎢酸生成矽鎢酸菸碱 ( $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )。它在  $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$  下干燥時不發生變化，但是在  $100^{\circ}\text{C}$  以上干燥時，就變為沒有結晶水的鹽，它的分子式是： $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ 。矽鎢酸有好幾種，如  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ 。它們和菸碱不生成結晶狀的沉淀，所以我們不能採用。合用的一種是  $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 。這種矽鎢酸必須是一種白色或淡黃色的結晶體，不能帶綠色。它的水溶液不能呈混濁狀，也不宜帶有綠色的。

⑭我國各地所產烟草的菸碱含量分析(見第 7 頁附表)。

## 二、魚藤分析法

### (結晶法)(注①)

本分析法系根據魚藤酮在不同溶劑中的溶解情況，首先採用溶解度較大的三氯甲烷將它從樣品中抽出，再在溶解度較小的四氯化碳中使成魚藤酮四氯化碳晶體析出，最後在乙醇魚藤

\* 式中 0.1012 是  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$  與  $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$  的比值



酮飽和溶液中制取純魚藤酮結晶，稱其重量。至於魚藤酮在四氯化碳母液中所殘留的數量，則在計算時加以校正。

### 甲、總抽出物(Total Extract)，(注⑤)的測定方法：

1. 測定方法：稱取魚藤粉(注②) 5 克，置索氏浸漬器(S Soxhlet Extractor)中，用乙醚(注③)在水浴鍋上迴流 48 小時，仍在水浴鍋上將浸出液蒸濃，濾除濃縮液里的不溶物，把濾液放在一只已知重量的燒杯中，用水浴鍋將乙醚緩緩蒸除，最後在 105°C 烘箱中烘焙，至重量不變時為止(注①)(注⑤)(注⑥)。

#### 2. 附注：

①魚藤分析法中，測定總抽出物或分析魚藤酮 (Rotenone) 時，先要把所有的玻璃用具，洗淨烘乾，以備取用。

②魚藤粉樣品要磨得很細，至少要能全部通過 80 篩目(mesh)。\*

③測定魚藤粉中的總抽出物，亦可用氯仿(三氯甲烷)代替乙醚，在水浴鍋上迴流。因為魚藤粉中的有效成份在氯仿中比較容易溶解，所以迴流的時間只要 3 小時，這方法省時，值得採用。

④為求手續簡便，有時可以把總抽出物保留起來，作魚藤酮分析之用。但在作總抽出物測定的時候，樣品用量要增至 10 克；同時要把兩次重複試驗(合計樣品 20 克)所得的總抽出物，合併起來，作一次魚藤酮的分析試驗，否則樣品太少，影響結果。又因為測定總抽出物時，樣品中沒有加活性碳去除浸漬液的色素；同

---

\* 篩目號數表示每英寸篩網的篩綫數目，如 80 號篩目即每英寸寬應有 80 條篩綫，惟以織造技術的差誤，篩綫的數目常多少有些出入