

目 录

序言	1
第一章 緒論	3
一、磷化鋅的性質	3
二、磷化鋅的用途	5
第二章 生产方法	6
一、制造方法綜述	6
二、張店农葯厂的生产方法	6
第三章 产品规格与检定方法	12
一、产品规格	12
二、检定方法	12
第四章 作为杀鼠剂的使用方法	15
一、撒粉法	16
二、毒水法	16
三、毒餌法	17
四、注意事項	21
五、磷化鋅中毒急救法	22
参考文献	23
附录 主要杀鼠剂一览表	24

11

序 言

我厂于1956年开始生产磷化鋅，这几年来，在生产方法上虽有改进，但存在的問題也不少；因此始終未能写成比較滿意的技术資料作为定型的生产用书。

1958年第二季度，我厂要完成磷化鋅生产車間这样一个設計任务，然而由于生产上本来存在着不良的卫生条件，煤炭与鋼材耗量过大等問題，因此在設計中工艺过程就得作些变动，可是始終沒有搞出一个符合多、快、好、省原則的設計方案。在此情况下，我們便发动全体职工开动脑筋从操作过程着手解决这一关键問題。果然在轰轰烈烈的技术革新运动中，由于技术人員与老工人的密切配合，終於在这产品的生产方法上来了个技术革新；革新后可簡化生产程序，降低生产成本，提高产品质量，改善卫生条件，节约煤炭、鋼材，还可以使基本建設时降低投資額，加快施工速度。

就在这时，由于上级的重视与宣传，各兄弟厂纷纷来信询问磷化锌的生产方法。

1958年8月下旬，中央化学工业部在北京召开了全国农药研究协调会议，我厂在这次会议上介绍了几种农药的生产经验，磷化铝便是其中之一。

这本小册子是我厂关于磷化鋅生产的技术总结，也是我厂对
兄弟厂来信的一封总回信。

本书叙述的内容范围除磷化鋅的生产方法外，对有效成份(Zn_3P_2)的分析方法及用于杀鼠方面的使用方法也都作了详细的介绍，供各生产部门与使用部门参考。

老鼠是一类有^{繁殖快},要想彻底消灭它,^{必须用一切办法}
只有采取一切措施^{来消灭它},底消灭它,底消灭它,
之一。有时磷化鋅^{类很多,磷化鋅仅为其中一种,其毒力也仅能维持一两个月,所以必须经常轮换使用。}

使用各种不同药剂为宜；因此本书附有几种常用杀鼠剂的一览表，其中列有对鼠类的致死量及在毒饵中的应含份量供使用者参考。为了安全用药，表中且附有对成人的致死量一览。

最后还应指出，由于我们水平有限，加之搜集材料不多，本书错误一定不少，敬希读者批评指正。这是我们虔诚希望的。

张店农药厂

1959年2月

第一章 緒 論

老鼠之为害于人类，是众所周知的。它不但偷吃与糟蹋粮食、伤害农作物、破坏建筑物、咬嚼书物，并且还能传播许多可怕的疾病如：“鼠疫”、“地方性斑疹伤寒”、“传染性黄疸病”、“鼠咬热”、“食物中毒”、“伤寒”及“副伤寒”等，有时还能造成严重的意外灾害如咬破电线引起火灾、破坏河堤导致水灾等。诸如此类，充分说明老鼠的存在时时威胁着人们生命财产的安全。因此在国家规定要消灭的四害中，老鼠便是其中之一害。

消灭老鼠的方法很多，必须因地制宜的配合使用，但药物毒杀为主要方式之一，磷化锌便是一种优良的杀鼠剂。

一、磷化锌的性质

1. 理化性质

分子式： Zn_3P_2 。

分子量：258.11。

色泽形态：具金属光泽、质地松脆之深灰色晶体。

比重：4.55(13°C)。

熔点：420°C 以上。

沸点：1100°C。

溶解情况：在水中溶解度极小，稍溶于乙醇及乙醚，微溶于碱及油，极易溶于二硫化碳及苯中。与稀酸(硫酸或盐酸、及醋酸等)作用，放出能自燃的极毒的磷化氢气体，并生成相应的锌盐。

粉碎后有大蒜的臭味。

粉碎前①(块状)之密度：2.85—3.13克/毫升。

① 指普通之工业产品。

粉碎后①(200篩孔, 通过率98%以上)之密度:

① 使慢慢流②入容器内, 其密度为1599克/立升;

②, 流完后再充分摇实, 其密度为2248克/立升。

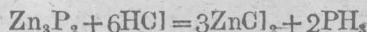
在隔绝空气的情况下强热之, 首先熔融而后汽化; 在空气中加热可使之氧化成磷酸锌; 在空气存在下强热之可燃着而使其中的锌与磷分别变成氧化物。

与浓硫酸和浓硝酸或其他强氧化剂反应非常激烈。

在常温下不为干燥空气所作用, 化学性相当稳定, 遇潮湿空气则可渐渐分解而放出气态磷化氢。因此将磷化锌暴露于潮湿空气中往往会降低其毒性。

2. 毒性

磷化锌为内作用毒物。进入动物胃时, 在胃液的盐酸作用下放出磷化氢, 而磷化氢作用于胃壁; 透过组织时, 毒物作用于血液, 内分泌器官及神经系统, 最后致动物于死亡。磷化锌在盐酸作用下分解的结果, 除磷化氢外, 尚形成氯化锌, 它对动物是无害的。



磷化锌对各种鼠类与人的毒性对照表

类 别	致死量 (毫克/公斤体重)
成年家鼠	75—150
小家鼠	150—200
黄鼠	20—24
砂土鼠	20—30
沟鼠 (挪威鼠)	37.6—43.4
人	40

① 指以本书所述的生产法所得之工业品。

② 以容量500毫升的玻璃量筒在30秒内流满。

二、磷化鋅的用途

磷化鋅用于防治害虫，开始于欧洲1919年曾用于杀灭蚜虫；用于防治蝗虫其效力約相当于亚砷酸鈉的50%，大約在1929年，首先由意大利人用于防治螻蛄，接着地中海沿岸的一些国家亦有絡續采用的。后因磷化鋅对人、畜之毒性亦很大，因而在杀虫方面漸漸被其他的葯剂所代替。

由于磷化鋅几乎具有磷所有的一切性質，且化学性比較穩定，因此医药上用作磷之代用品。

目前磷化鋅的主要用途是灭鼠。

苏联每年用于灭鼠方面的磷化鋅占杀鼠剂总重量的25%。

我国用磷化鋅灭鼠，最初是在粮食仓库，后因，1956年湖北省洪湖县鼠害特別严重，虽然經過积极扑打，农作物受害仍很严重，于是进行大面积磷化鋅防治示范，在20天内共用葯100余斤，毒死老鼠30余万只，受到群众极大欢迎。接着在安徽、福建、浙江等省开始試用，效果也很好。1957年在甘肃省山丹、海原等县試驗，防治砂土鼠的效果在90%以上。在东北、内蒙等地試用磷化鋅玉蜀黍防治黄鼠，效果也很好，并且在鼠疫区大量使用。

根据以上大面积推广試用及我厂室內外生物試驗的結果証明；磷化鋅确是收效快、葯效高、使用簡易的一种优良杀鼠剂；唯其对人、畜毒性亦很大是其缺点。但若能遵照规定的技术措施进行操作，仍可保証使用安全。

第二章 磷化鋅的生产方法

一、制造方法綜述

据文献所载制造磷化鋅的方法虽然很多，但总括起来不外湿法与干法两种。

1. 湿法

将磷化氢通入鋅盐的溶液中(普通多为硫酸鋅或氯化鋅)以生成磷化鋅。

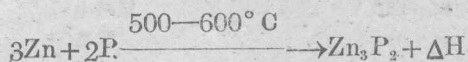
2. 干法

- ① 鋅与磷的化合物(有时还加入木炭作还原剂)共热;
- ② 磷与鋅的化合物共热;
- ③ 磷的化合物与鋅的化合物共热(有时还加入木炭作还原剂);
- ④ 鋅与磷共置于反应器中加热以生成磷化鋅。

二、张店农葯厂的生产方法

1. 概述

将磷粉与鋅粉按定量混合均匀后，置于鉄制反应器中，然后加热即发生下列反应而生成磷化鋅：



根据文献的記載，加热方式很多，但总脱离不了由外部加热以引起内部反应这一原則。如加磷至熔融的鋅中，使加热的鋅粉在磷蒸汽中作用及将磷与鋅共置于坩堝中加热至无磷的烟雾排出时为止。张店农葯厂1958年以前便是采用后一方法，以燃煤为热源进行加热。

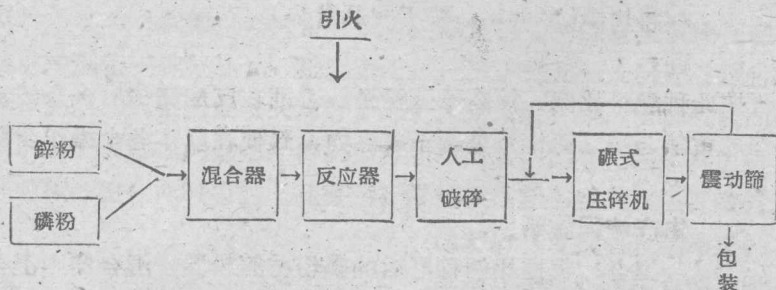
58年第一季度末，张店农药厂的职工在党的正确领导下，根据多年来积累的生产经验，加之开动了脑筋，将加热方式由外部燃煤加热改为以引火点燃作用物之一处而引起全部反应，结果证明无论在产品收率或质量方面，非但没有降低相反有所提高。能够作出上述改革，是根据下列事实：

(1) 该反应为一放热反应；

(2) 在外部加热操作中，一经开始反应，其产品之收得率及质量与外部加热之温度高低无关，时间长短也无关。

2. 生产流程

(1) 生产流程示意图



(2) 生产设备流程图

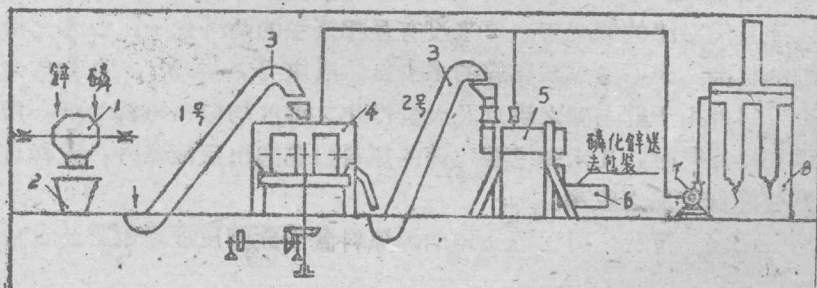


图 1 磷化锌生产设备流程图

1—混合器；2—反应器；（反应、冷却破碎）；3—斗式提升机；4—粉碎机；
（石碾）5—震动筛；6—储存筒；7—鼓风机；8—袋滤器。

3. 原料——鋅與磷兩種

① 規格要求

鋅

細度：蒸餾鋅粉或粉碎極細者(250篩孔通過率為100%)；

純度：含鋅98%以上；

含水量：不規定，愈少愈好。

磷(赤磷)

細度：250篩孔通過率為99%；

純度：含磷98%以上；

含水量：不規定，愈少愈好。

② 配料比例(重量比，按工業品計算)

磷：鋅 = 1 : 3.1

按此種配料比例，鋅高於理論量，否則在反應完畢後多餘的磷易形成黃磷與磷之氧化物夾雜於成品內，致使在以下各個操作步驟中易於着火。

4. 生產流程說明

(1) 混合：將按比例秤好後的磷粉與鋅粉置於混合器中混合均勻。混合的均勻與否直接影響着產品的收率與質量；因這反應主要是固相反應，反應的後期縱然熔成液體，在既無攪拌設備又不能發生自然對流的情況下，原來沒有互相接觸的兩種分子，便再無接觸的機會，因而生成磷化鋅的多少自然取決於起初混合的均勻與否；另外由於鋅與磷之沸點及大量汽化之溫度均較磷化鋅為低，所以在反應^①時，凡未變成磷化鋅的原料極易逸出反應器外，這樣自然要降低產品之收率。

(2) 反應：將已混合均勻的原料置於鐵制反應器中（此反應

^① 磷化鋅之生成熱尚未查到，但據生產經驗來看其數值是相當大的，且反應非常迅速。在一個每次裝料50公斤的反應器中，點燃作用物後只須3—5分鐘反應即可完成，此時測定生成物之溫度在830°C以上。

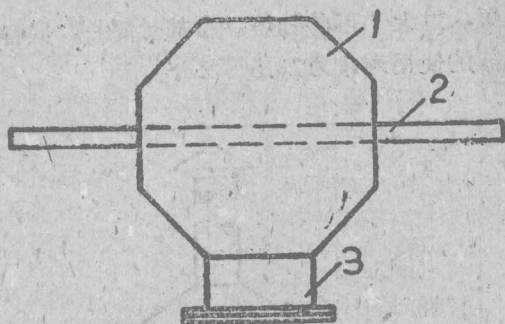


图 2 原料混合器

1—器体；2—转动轴；3—装(卸)料口。

器的外形为一截锥，大头带有突缘，以备将盖用螺丝箍紧或拆卸；盖的中部留一排气孔），扭紧盖子后，从排气孔投入引火（爆竹芯子，燃着的火柴梗或香头均可）。引火投入后，立即由排气孔向外喷射出夹杂着浓烟的火焰；待火焰停止喷出时，仍有几缕烟丝由排气孔悠悠吐出，此时将排气孔塞紧，以免生成物与空气接触；待自然

冷却后（自投引火至冷透，冬季须16小时，夏季须24小时，以每次下料61.5公斤计），揭盖倾出以备破碎。反应中排出之烟雾由吸气罩捕集经烟筒排到高空，如大量生产可考虑回收（绝大部分为磷之氧化物及磷蒸汽）。

反应器之容积利用率为40%左右，留出空位以备膨胀。

反应器以3毫米的铁板焊制而成，其容积以0.1—0.15立方米为宜；过小了设备利用

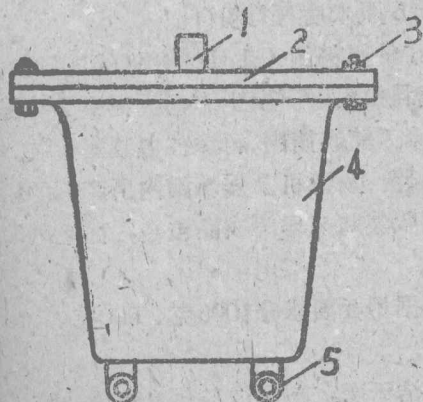


图 3 磷化锌反应器

1—排气管；2—罐盖；3—螺丝；4—罐体；
5—铁轮。

低且操作麻煩，过大了不易散热，冷却時間长，同样要降低設備利用率。反应器的使用寿命为 1.5—2 年。

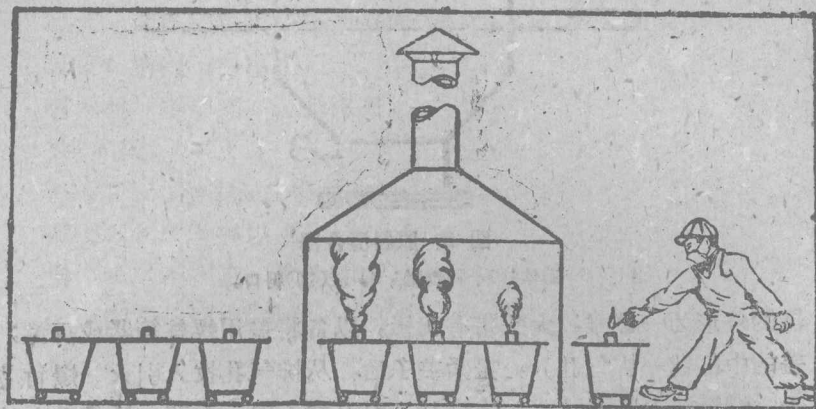


图 4 燒成(反应)工序

(3) 破碎：待反应器內之生成物冷却至常温后，将料傾出，把其中的块状物打碎至直径小于 5 厘米后再行粉碎。

(4) 粉碎过篩：将破碎好了的粗料倒入 1 号提升机的进料口，送往碾式粉碎机碾碎；碾好的細料由附于碾滾上之刮板經由 2 号提升机送入震动篩过篩，通过部分流入儲存筒內，再送往包装室包装。篩余的粗渣再进入粉碎机繼續粉碎。粉碎机及震动篩內所产生的粉尘借助鼓风机送入袋滤器，粉尘收集起来作为成品包装，而乏风則排于空中。

(5) 包装：人工包装，根据用戶要求分 1000 克、500 克、100 克玻璃瓶装及 5 克紙袋装。

包装前必須使空瓶或紙袋清洁干燥，在瓶口与瓶盖間垫一胶垫或紙垫。然后扭紧；用紙袋包装(內层防潮紙外层大板紙或牛皮紙)用浆糊封口务須严密不透气以防受潮。

5. 生产設備与生产能力

主要設備与生产能力一览表

設備名称	台数	主要規格	日生产能力 (公斤/台)	年生产能力 (公斤/台)
混合器	1	容积0.15立方米	6,000	2,160,000
斗式提升机	2	日提升能力6000公斤	6,000	2,160,000
石碾	1	碾盘直径 110 厘米	6,000	2,160,000
震动篩	1	长 156 厘米 宽40厘米	6,000	2,160,000
反应器	84	容积0.13立方米	72	25,920

从上表可看出，建設一个年产2000吨的磷化鋅車間，其設備比較簡單投資亦不多。

混合器、提升机、石碾及震动篩以电力传动較為方便，但在电力不足或沒有电力的地区，則可用人力及畜力代替。

6. 产品收率及質量

① 收率：按混合后的原料計算其收率可达 99—100%；在某种情况下，如原料質量較差或混合不均等，可能低一些。

② 質量^①：按第三章所述的方法进行分析，其磷化鋅含量在 85%^② 左右；其他为未变化的磷及鋅（夹于成品内的多为黑磷），鋅及磷的氧化物及微量的磷酸盐和亚磷酸盐等。

7. 消耗定額

每生产1000公斤成品須：

鋅粉770公斤；

磷粉236公斤；

电力25仟瓦小时；

人工21工日。

① 資本主义国家的工业磷化鋅指标含量为80—85%，W.H.O. 1954 年規定 80% 以上；

② 我們分析生产样品的結果有85%、84%、86%。北京农业科学研究院曾分析我厂一产品为87.5%。

8. 生产中应注意的几个问题

① 原料成品均易着火，无论在原料储存或操作中均须执行规定的防火措施；

② 磷化鋅之毒性极大，因而在操作中必须遵行一定的安全规程，如戴手套及口罩、下班后洗澡等，以免中毒；

③ 没有混合器时，可将两种原料放在瓷盆内用木勺或带橡胶手套用手拌合。

第三章 产品规格与检测方法

一、产品规格

1. 外观 深灰色至几乎是黑色，具有流动性的粉末；

2. 细度 200目筛通过率98%以上；

3. 有效成份含量 产品的任何一部分抽样分析，磷化鋅含量应不低于82%；

4. 包装 容器应清洁干燥，封闭要严密，分1000克、500克、100克玻璃瓶装及5克纸袋装；然后装入木箱钉紧，每箱20公斤。瓶签与箱签应写明产品名称、毒品、出厂日期、防潮、防火及严禁与酸类接触等字样。

二、检测方法

1. 筛析

将200克样品放入200目之标准筛中过筛，待大部分通过筛底后，停止筛动，用干净的刷子轻轻刷一刷筛子，弄碎一切软块，重新进行过筛。拿清洁而光滑的纸置于筛下，当用手摇动筛子，看不出有任何东西通过筛子而落在纸上时，才算过筛完全，如果摇动2分钟，通过筛子的东西少于样品重量的0.2%时，也可认为过筛完全。

留在篩上的殘渣進行重，計算通過篩子部分占所取樣品的百分含量。

$$P = \frac{W - W'}{W} \times 100$$

式中：

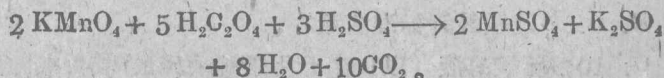
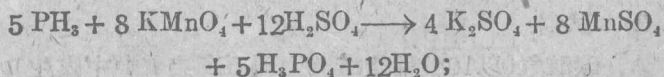
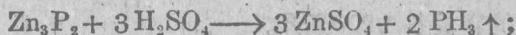
W = 樣品重量；

W' = 未通過篩底的殘渣重量；

P = 通過百分率。

2. 有效成分的分析

原理： Zn_3P_2 為工業磷化鋅或磷化鋅毒餌中的有效成份。磷化鋅與稀酸作用很易放出 PH_3 ，將 PH_3 導入已知體積與濃度的 $KMnO_4$ 溶液中，使被氧化；再將已被還原過的過錳酸鉀溶液與過量的已知濃度的草酸溶液混合；最後再以 $KMnO_4$ 溶液滴定過剩的草酸，從而求出由於氧化負三價磷所消耗的過錳酸鉀的量，借以計算出樣品中 Zn_3P_2 的百分含量。



(1) 定性分析

將樣品置于一玻璃瓶中，在附于瓶口之膠塞上穿兩個孔，一按分液漏斗，一按排氣管，將排氣管與另一個盛有硝酸銀溶液的洗汽瓶相連接，再從分液漏斗內將稀的鹽酸或硫酸慢慢注入玻璃瓶中，如樣品中含有磷化鋅則硝酸銀溶液變為灰褐色，且產生不溶性物。

此試驗必須在通風廚內或室外空氣流通處進行。

(2) 定量分析

① 仪器

磷化鋅的水解及所析出磷化氫的吸收裝置如下圖所示。

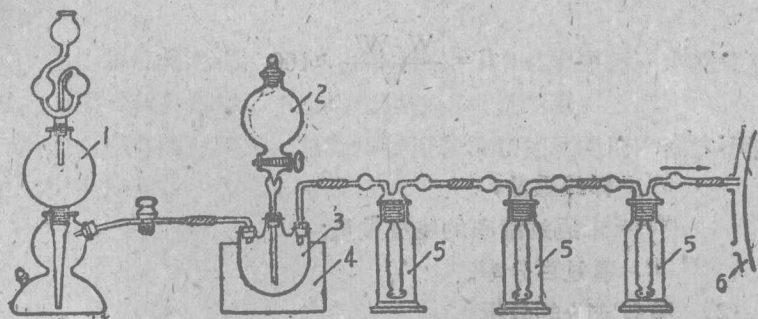


圖 5 磷化鋅的分析裝置

1—氣體發生器；2—分液漏斗；3—反應瓶；4—水浴；
5—氣體洗瓶；6—水流唧筒。

反應瓶可用200—250毫升之三口瓶，通過橡皮塞一口接250毫升的分液漏斗，一口接排氣管，一口接進氣 (CO_2) 管；分液漏斗的細管部分伸入反應瓶底，必須使反應瓶能浸入加熱至 $50^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的水浴中；三個吸收瓶的容量各為200毫升。

② 試劑

- A. 碳酸氣(以10%稀鹽酸及大理石在啟普瓶中發生)；
- B. 0.5N 過錳酸鉀標準溶液；
- C. 10% 硫酸溶液 (以10毫升化學純濃硫酸與90 毫升之蒸餾水混合均勻)；
- D. 酸化草酸溶液：以50 %的硫酸溶液 (25 毫升化學純濃硫酸與25毫升蒸餾水混合均勻) 50 毫升與 0.5N 的草酸溶液 150 毫升混合均勻。

③ 操作

準確稱量約0.6克樣品，放入250毫升燒杯中，加入50—75毫升剛煮沸已冷卻的蒸餾水 (15°C)，攪拌，然後用無灰的酸洗過的双層

濾紙(适用于過濾微細沉淀的其他濾紙)，以輕微吸濾的辦法進行過濾(小心勿將濾紙抽破)，殘渣用除去 CO_2 的蒸餾水洗5次，每次用15毫升。

將濾紙及殘渣一併放入反應瓶內，然後在第一個吸收瓶內加入100毫升0.5N的過錳酸鉀溶液，第二與第三個吸收瓶內各加入50毫升；再將100毫升10%的硫酸放入分液漏斗中，並按圖將裝置連接妥當，此時可慢慢的向反應瓶內加酸，隨時調整加酸速度，使吸收瓶中放出來的氣泡均勻而穩定，待酸幾乎全部加完後，開始通入 CO_2 ，此時應立即關嚴分液漏斗之活塞，調整 CO_2 之壓力，使維持穩定的氣泡流，並將反應瓶放入水浴中(水浴中水之溫度應保持在 45°C — 55°C)，使反應至少繼續1小時，待反應完畢時，斷開裝置之連接，並將已還原的過錳酸鉀溶液從吸收瓶中全部移入一800毫升之燒杯中，再以225毫升酸化過的草酸溶液洗滌吸收瓶及導管，小心地使二氧化錳全部溶解，將洗液一併移入同一800毫升之燒杯中，最後將燒杯中的溶液加熱至 50°C 左右，用0.5N的過錳酸鉀溶液滴定過剩的草酸。

④ 計算

$$\text{磷化鋅}\% = \frac{A \times 0.5 \times 1.614}{W}$$

式中：

$A = 0.5\text{N}$ 過錳酸鉀之毫升數；

$W =$ 樣品重量。

第四章 作為殺鼠劑的使用方法

磷化鋅具有天然的誘鼠能力且毒性很大，因此無論從國外或國內的使用結果來看，已經確定它是一種特效的殺鼠劑。

磷化鋅用於殺鼠方面的使用方式有撒粉法、毒水法及毒餌法。

究竟使用那种方式須根据不同的鼠类、不同的季节等条件而选定,但在实际中較多的采用毒餌法。

一、撒粉法

用粉状毒物噴撒鼠洞是新的灭鼠方法之一。本法是根据鼠类在地下沿通路走动或經洞口进入室内时,噴撒的毒物粉末就粘附在鼠的皮毛和脚上,在鼠类清理皮毛时,就机械的把药粉送到口腔中,而使鼠类中毒。

用此法杀褐鼠和小家鼠时,应将药粉噴撒在鼠类进入室内所經過的入口附近的表面,以增多鼠类經過此表面的机会。把毒物撒在室内鼠类經常經過的地方——沿墙壁、墙根、墙角等地,也可收到良好的效果。在野外条件下,把磷化鋅噴入鼠洞的入口。

在城市或乡村居民区中此法不宜采用。

在野外用磷化鋅噴射鼠洞也很有效,以0.5—1克的剂量用噴粉器向鼠洞入口噴入。

在夏季有大量綠色食料貯存时,用药粉噴撒鼠洞最为适宜,因为在此时期內,田鼠不喜欢吃谷物毒餌。

在沒有噴粉器的情况下,可用紗布包药粉,再将包好药粉的紗布袋綁在木棍的一端,伸向鼠洞往复輕击,这样也可将药粉撒于鼠洞或鼠洞附近。

二、毒水法

鼠类缺水是不行的(从食物中得到水分也是鼠类需水的一个来源),褐鼠属于好水的动物,它們在籠子里由于缺乏飲水而死亡的比缺乏食物而死亡的还要快。在自然的生活条件下,家鼠为了寻找水常常迁移到很远的地方,例如,从鉄路的倉庫或谷庫迁到自来水龙头或其他有水的地方去。在无水的室内,家鼠从帶有水汽的玻璃上或从自来水管或在下水道管的潮湿表面上舔水。由此毒水法才成功