

编号: 0136

内 部

科学技术成果报告

除草剂“胺草磷”小试总结

科学技术文献出版社

科学技术成果报告
除草剂“胺草磷”小试总结

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所
出版者: 科学技术文献出版社
印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

※

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{2}$ 。 印张: 2.25 字数: 59千字

1979年11月北京第一版第一次印刷

科技新书目: 144—12 **统一书号:** 16176·61

定价: 0.36元 **印数:** 1—3600册

1979年11月出版

目 录

一、前言.....	(1)
二、物理化学性质及毒性.....	(2)
三、胺草磷合成方法的研究.....	(3)
四、胺草磷分析方法的研究.....	(13)
五、胺草磷药效研究.....	(26)
六、参考文献.....	(35)

除草剂“胺草磷”小试总结

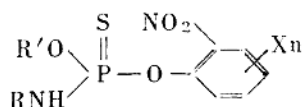
南开大学元素有机化学研究所

一、前言

除草剂胺草磷是防除水田及旱田一年生杂草的有机磷除草剂。

由于农药残留问题的出现,从七十年代以来,有机磷类除草剂的研究日趋活跃,如西德、日本、美国等国的专利均报导合成及筛选了一些新品种⁽¹⁾⁽²⁾,目前大多处于试用阶段。

1968年以来,日本特殊农药公司等合成了一系列硫代磷酰胺酯类化合物⁽³⁻¹⁰⁾,共通式为:



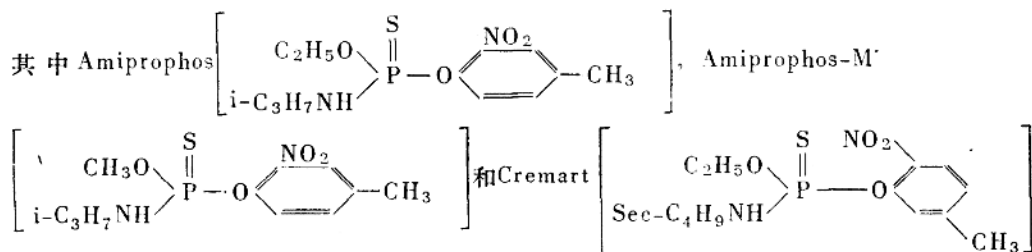
$\text{R}' = \text{C}_{1-3}$ 烷基

$\text{R} = \text{C}_{1-5}$ 烷基

$\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{CN} \dots$

$n = 1-2$

据报导,此类化合物可用于旱田、水田防除多种一年生杂草,对作物有良好的选择性。



具有较高除草活性。

1977年报导⁽¹¹⁾日本特殊农药公司准备生产 Amiprophos-M, 住友化学公司准备生产 Cremart。

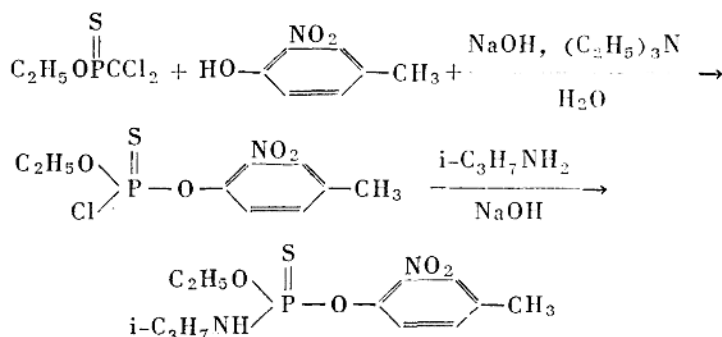
在此以前,英国专利⁽¹²⁾曾指出这类化合物具有杀虫、杀菌活性。但没有指出有除草活性。

1976年以来,我们合成了一系列硫代磷酰胺酯类化合物⁽¹³⁾,根据药效及原料情况,从中筛选出胺草磷,1976年进行田间小区试验,肯定了药效。1977年春天,又合成了30多公斤样品,进行田间试验。经76,77两年田间试验证明,胺草磷适用于水田、旱田和间作套种地

除草，每亩地用量2—3两，能防除多种一年生杂草。对水稻、玉米、大豆、绿豆、棉花等作物无不良影响，有较好增产效果。

通过温室及田间实验，确立了胺草磷的使用技术，并研究了温度、土壤类型、土壤湿度和施药方法等因素对胺草磷除草效果的影响。

经过一年来的反复研究，我们参考了三甲胺催化水溶剂法合成1605新工艺^[14]，即将O—乙基硫代磷酸二氯与邻硝基对甲苯酚反应，在氢氧化钠存在下，以三乙胺为催化剂合成O—乙基，O—（2—硝基4—甲基）硫代磷酸酯，并可分离，而直接与异丙胺反应生成胺草磷。



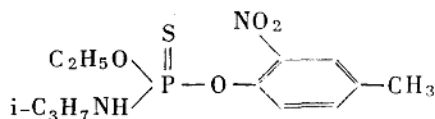
这样可使合成工艺简单、原料易得、反应条件温和，并可一步合成胺草磷，收率和纯度都得到比较满意的结果。

用同法合成Amiprophos-M亦得到相同的结果。

通过对分析方法的研究，提供了胺草磷及其主要原料邻硝基对甲苯酚的气相色谱的分析方法。为了便于给胺草磷的中试生产、三废处理等提供依据，进行了废水中总磷量、及少量胺草磷以及废水中邻硝基对甲苯酚的测定。

二、物理化学性质及毒性

胺草磷结构式为：



分子量：318

化学名称为：O—乙基—O—（2—硝基—4—甲基苯基）—N—异丙基硫代磷酸酯
纯品外观是淡黄色结晶，有微臭，熔点为51—53℃，能溶于乙醇、四氯化碳等有机溶剂中，微溶于石油醚、正己烷中，几乎不溶于水。在通常条件下稳定。

热稳定性实验，将胺草磷纯样置于带塞的锥形瓶中，在50±2℃，加热72小时，冷却后取样分析。其红外谱图与未加热的胺草磷纯样谱图一样。可见胺草磷对热是比较稳定的。

据日本报导^[15]，胺草磷毒性LD₅₀小鼠为680毫克/公斤，大鼠为720毫克/公斤，经皮毒性为4000毫克/公斤，鱼毒B类。

经浙江医科大学农药室、天津劳动卫生研究所、中山医学院及武汉医学院等兄弟单位测定：胺草磷大鼠口服 LD_{50} 为700毫克/公斤以上，属于低毒类；鱼毒TLM为2毫克/升左右，属中等毒性；鸡神经毒性300毫克/公斤以下安全。

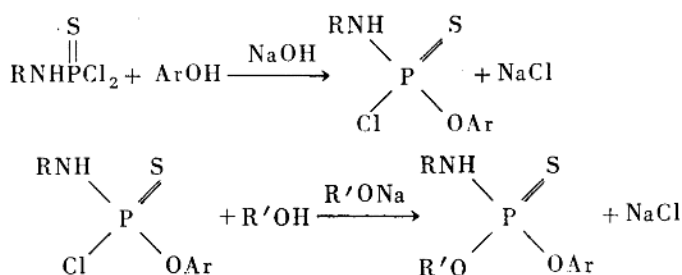
大鼠亚急性试验，大剂量有抑制胆碱酯酶作用，对肝功能有不良影响，未见脏器特异性病变，致畸试验及Ames试验均为阴性结果。

三、胺草磷合成方法的研究

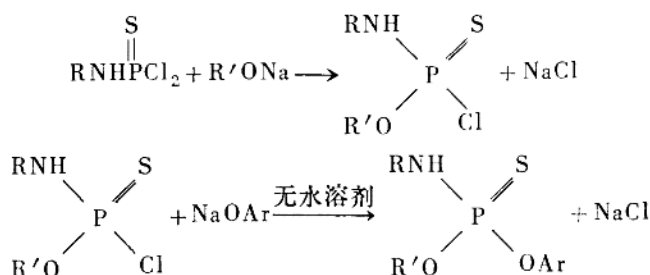
(一) 路线的选择

文献报导，合成硫代磷酰胺酯类化合物主要可有如下三条路线：

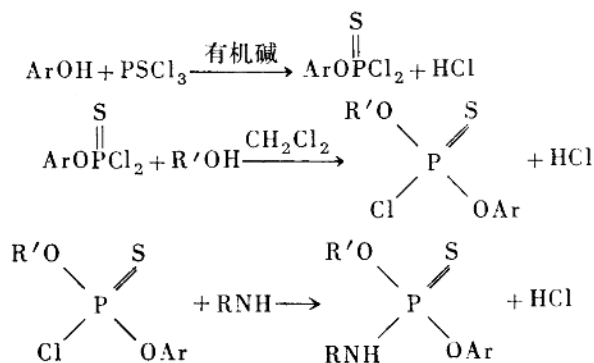
1. (5, 16, 17)

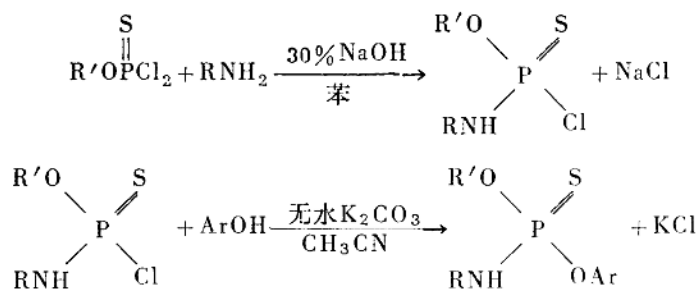


或：

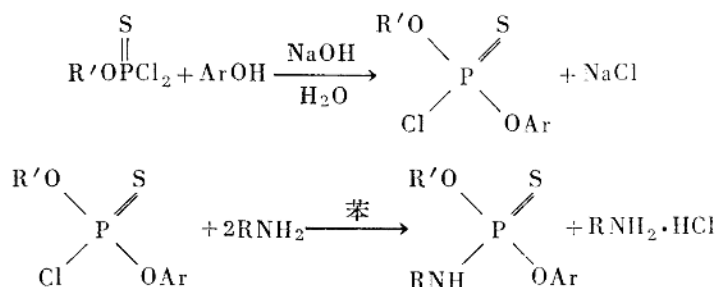
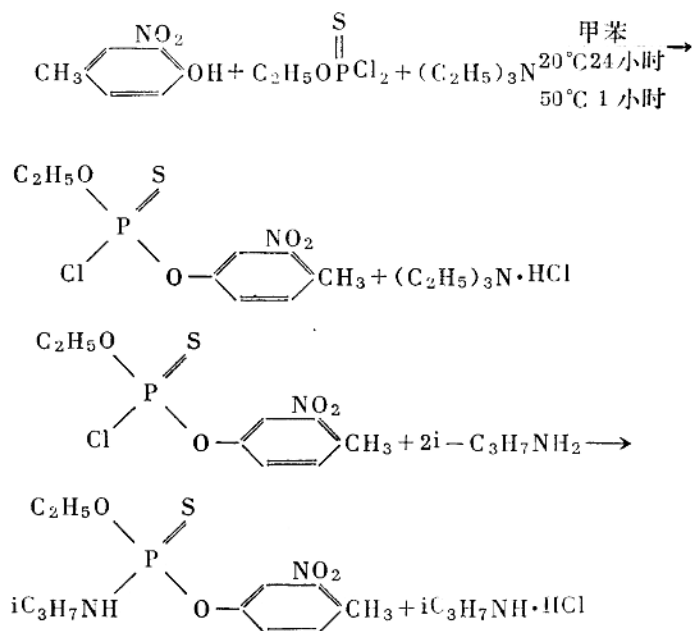


2. (18-21)



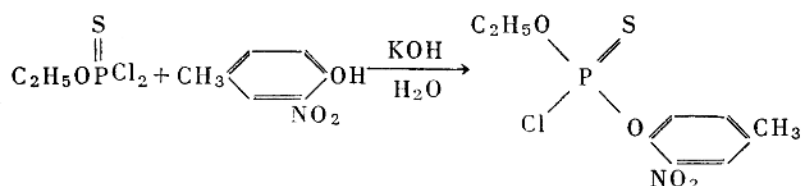


或:

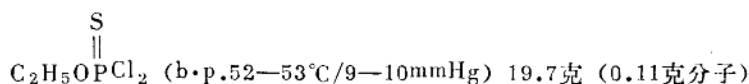
此外, 关于胺草磷的合成, 曾有人报导用如下方法^(28, 29):

粗收率82.6%.

根据我国工业原料及生产实际情况, 我们选用如下路线进行研究:

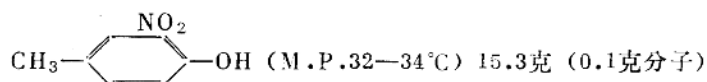


试剂:



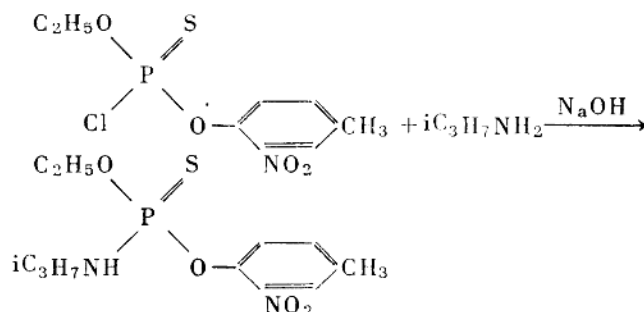
KOH (A. R. 82%以上) 7.7 克 (0.112 克分子)

(溶于30.8克水, 配成20%水溶液)

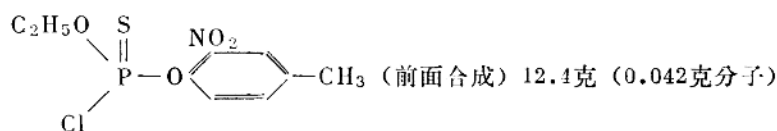


在100毫升四口瓶中加入19.7克O-乙基硫代磷酸二氯, 搅拌, 在20—25°C滴入酚—钾溶液 (在100毫升烧杯中加入7.7克氢氧化钾, 30.8克水, 待其溶解后, 加入15.3克邻硝基对甲酚, 搅拌, 或温热至全溶 (即得血红色的酚—钾溶液), 此时反应液为血红色。滴加毕, 升温至40°C反应6—8小时, 反应液变为黄色, 且分层, 分出油层, 并以30毫升乙醚提取水层, 将乙醚提取液与油层合并。用10%氢氧化钾溶液洗去未反应的酚, 至洗涤液无红色为止。用无水硫酸镁干燥, 蒸去乙醚后, 油泵减压, 维持外浴在100°C以下, 真空度在15mmHg以下, 蒸去未反应的O-乙基硫代磷酸二氯, 剩余物即为产品, 重15.3—16.3克, 收率51.8~55%。

(2)



试剂:



NaOH (C.P.) 2 克 (0.05 克分子)

i-C₃H₇NH₂ (重蒸b.p. 32—33°C) 3 克 (0.05 克分子)

H₂O (蒸馏水) 18 毫升

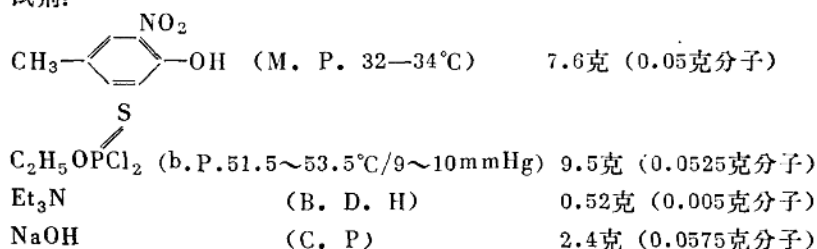
在100毫升四口瓶中加入2克氢氧化钠及18毫升水, 搅拌至全溶, 室温下加入12.4克粗制

O-乙基, O-(2-硝基, 4-甲基) 硫代磷酸氯。冷却至 0—5℃, 并在此温度下, 将 3 克异丙胺滴加入, 加毕在室温搅拌 3 小时, 过滤出所生成之浅黄色固体, 水洗至中性, 得粗产品 11.5 克, M.P. 38~50℃, 收率 86.3%。

此法的优点是操作较为简单, 反应易于控制, 并且可以在水溶液中进行, 为了适于工业生产, 关键是如何将缩合剂氢氧化钾改为氢氧化钠, 并进一步提高收率, 为此我们进行了催化剂对合成 O-乙基 O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯反应影响的研究。

(二) 用三乙胺为催化剂对合成 O-乙基, O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯的影响及其分离提纯

1. 用三乙胺为催化剂对合成 O-乙基, O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯的影响试剂:



(溶于 9.6 克水配成 20% 溶液)

在 100 毫升四口瓶中, 加入 7.6 克邻硝基对甲苯酚, 9.5 克 O-乙基硫代磷酸二氯, 搅拌至酚完全溶解, 得一浅黄色液体。然后使反应维持在 20—25℃ 加入 0.52 克三乙胺, 反应物变为桔红色。保持在同样温度下, 滴加 20% 氢氧化钠溶液, 此时反应物变红色, 待碱液快滴完时, 颜色逐步变浅。加毕, 在同一温度下继续反应 40 分钟。几分钟之后变为浅黄色。反应液用乙醚提取三次, 每次 20 毫升, 合并乙醚层, 并用 5% 氢氧化钠洗去未反应的酚, 再用水洗至中性。以无水硫酸镁干燥。蒸去乙醚, 油泵减压下蒸去未反应的 O-乙基硫代磷酸二氯, 剩余物即为产品。所得结果见表 1。

表 1

编号	克 分 子 比					反应时间	粗收率%
	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2 : \text{NaOH} : (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$						
1	1	1.05	1.15	0.1		40分	76.2
2	1	1.05	1.15	0.1		40分	78.2
3	1	1.05	1.15	0		12小时	26
4	1	1.05	1.15	0		40分	6.8
5	1	1.10	1.20	0		7.5小时	33.8
6	1	1.10	1.20	0		7.5小时	29.7
7	1	1.1	1.22 (KOH)	0		6—8小时	51.8
8	1	1.1	1.22 (KOH)	0		6—8小时	55

由表 1 可以看出, 以三乙胺为催化剂, 不但可用氢氧化钠为缩合剂, 而且反应时间可大大缩短, 收率也较单用氢氧化钾或氢氧化钠时有了大幅度提高。

2. O-乙基, O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯的分离提纯及胺草磷的合成

O-乙基, O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯, 对光和热不稳定, 易于分解, 因此用减压蒸馏法不易得到纯品, 采用硅胶柱层分离则可得较满意的结果。

合成方法同前, 只是在反应后, 以乙醚直接萃取, 萃取液蒸去乙醚后, 直接通过硅胶柱, 用石油醚~乙醚 (7:1) 混合溶剂淋洗, 淋洗液用薄层色谱 (硅胶 GF₂₅₄) 检测, 第一馏份即为产品, 蒸去溶剂, 即得纯品。由此计算收率为 68%, $n_D^{20} 1.5501$, $n_D^{26} 1.5481$ 。

元素分析结果: 磷的计算值为 10.64% 氮的计算值为 12.06%

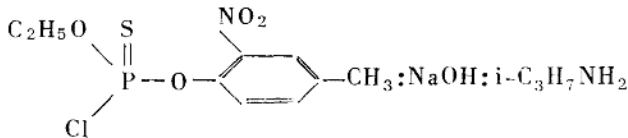
分析值为 10.57%

12.60%

所用硅胶柱: $2 \times 30\text{cm}$, 称取 25 克 100 目硅胶 (青岛海洋化工厂产) 与 75 ml 石油醚~乙醚 (7:1) 混合液混合, 湿法装柱, 30 分钟后即可使用。该柱约可处理 7 克粗品。

用纯的 O-乙基-O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯合成胺草磷, 结果见表 2。

表 2

编 号	克 分 子 比			熔	收
				点	率
				℃	%
9	1	1.2	1	52.53	93
10	1	1.2	1	52.53	94.8

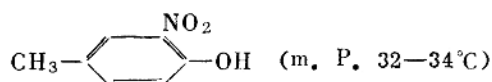
从表 2 可以看出这一步收率及产品的纯度均较高, 经薄层色谱鉴定, 使用纯 O-乙基, O-(2-硝基, -4-甲基) 硫代磷酸氯与胺反应时, 并无副产物发生, 由此进一步证明了欲提高胺草磷收率, 关键在于提高 O-乙基, O-(2-硝基-4-甲基) 硫代磷酸氯的收率, 第二步对反应影响不大。

为了简便手续, 缩短反应周期, 我们进行了一步法合成的研究。

(三) 一步法合成胺草磷

改变投料顺序, 即将邻硝基对甲苯酚溶于 O-乙基硫代磷酸氯中, 然后滴加氢氧化钠溶液。

试剂:



7.6 克 (0.05 克分子)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$	(b. P. 52—53°C/9—10mmHg)	9.8克 (0.055克分子)
NaOH	(C. P.)	2.6克 (0.065克分子)

溶于10.4毫升水配成20%水溶液。

Et_3N	(B. D. H.)	0.5克 (0.005克分子)
NaOH	(C. P.)	2.4克 (0.06克分子)

溶于3.6毫升水、配成40%水溶液。

$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	(b. P. 32—33°C)	3.3克 (0.055克分子)
-------------------------------------	-----------------	-----------------

在100毫升四口瓶中，加入7.6克邻硝基对甲酚，9.8克0-乙基硫代磷酸二氯，搅拌至全溶，得一浅黄色溶液，在20—25°C加入0.5克三乙胺。反应物变为棕红色，在同一温度下滴加13克20%氢氧化钠溶液，反应液变为桔红色，当它快加完时，颜色逐步变浅。加毕，继续反应60分钟，然后冷却至0—10°C，一次加入6克40%氢氧化钠溶液，并在0—10°C下，滴加3.3克异丙胺，加毕在15—20°C，继续反应3—4小时。然后过滤，水洗产品。干燥产品重11.9克，熔点41—43°C，含量77.0%，纯收率57.6%。

(四) 最佳条件的选择及放大试验

由前面的实验结果可看出，胺草磷收率高低的关键是在第一步，即0-乙基硫代磷酸二氯酯与酚的作用。致于后一步与异丙胺的反应一般收率已在90%以上，条件已较成熟。因此在正交设计试验中，重点在于先找出第一步的最佳条件。通过正交实验与重复实验得到一步法合成胺草磷的优惠条件如下：

试剂：

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{OH}$	(m. P. 32—34°C)	7.6克 (0.05克分子)
---	-----------------	----------------

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$	(b. P. 52—53°C/9—10mmHg)	9.4克 (0.052克分子)
Et_3N	(B. D. H.)	0.5克 (0.005克分子)
NaOH	C. P.	2.4克 (0.06克分子)

(溶于9.6毫升水配成20%水溶液)

2.5克 (0.063克分子)

(溶于3.8毫升水配成40%水溶液)

$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	(b. P. 32—33°C)	3.3克 (0.055克分子)
-------------------------------------	-----------------	-----------------

在100毫升四口瓶中，加入7.6克邻硝基对甲酚9.45克0-乙基硫代磷酸二氯，搅拌至全溶，得一淡黄色溶液。在20—25°C加入0.5克三乙胺，反应物变为桔红色。在同一温度下滴加12克20%氢氧化钠水溶液，反应液变为红色，当快加完时，颜色逐步变浅。加毕，继续反应40分钟，然后冷却至0—10°C，一次加入6.3克40%氢氧化钠溶液，并在此温度下滴加3.3克异丙胺，加毕，在室温继续反应3—4小时。过滤出浅黄色固体，水洗，干燥后重12.3—12.4克，熔点40—51°C，纯收率67.5—70.0%，结果见表3。

表 3

编 号	克 分 子 比				第二次 投NaOH 浓 度	产 品 重 克	熔 点 ℃	含 量 %	纯 收 率 %
	CH₃ NO₂ OH NaOH:i-C₃H₇NH₂:Et₃N C₂H₅OP(=S)Cl₂								
佳 3	1	1.05 ①1.15 ②1.20	1	0.1	40%	12.3	40—50	87.7	67.8
佳 4	1	1.05 ①1.15 ②1.20	1	0.1	40%	12.4	42—50	89.7	70.0
佳 5	1	1.05 ①1.15 ②1.20	1	0.1	40%	12.4	41—51	86.4	67.5

在此优惠条件的基础上, 进一步考查了催化剂用量对反应的影响, 实验结果见表 4。

表 4

编 号	克 分 子 比				催 化 剂		产 品 重 克	熔 点 ℃	含 量 %	纯 收 率 %
	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{OH} : \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\overset{\text{S}}{\parallel}\text{PCl}_2 :$ $\text{NaOH} : i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$				Et ₃ N 克 分 子	投 料 克 数				
佳11	1.0	1.05 ①1.15 ②1.20	1		1 50	0.10	13.0	42—52℃	86.9	71.0
佳12	1.0	1.05 1.15 1.20	1		1 50	0.10	13.0	43—51	79.8	66.4
佳13	1.0	1.05 1.15 1.20	1		1 50	0.10	12.9	42—49	85.1	70.7
佳14	1.0	1.05 1.15 1.20	1		1 20	0.25	12.6	42—52	80.1	63.5
佳15	1.0	1.05 1.15 1.20	1		1 20	0.25	12.6	44—50	81.4	64.5
佳16	1.0	1.05 1.15 1.20	1		1 30	0.67	51.1	41—46	80.3	64.5
佳17	1.0	1.05 1.15 1.20	1		1 30	0.67	50.3	42—48	82.2	65.0

注: 佳11—15邻硝基对甲酚用量为0.05克分子 16--17邻硝基对甲酚用量为0.2克分子。

表 4 结果说明, 催化剂用量为 $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{30}$ 和 $\frac{1}{50}$ 可以得到同样结果, 惟有用 $\frac{1}{50}$ 克分子

时, 反应较慢, 而对收率没有影响。放大实验使用 $\frac{1}{30}$ 克分子催化剂, 也能得到较好的结果。

在前面实验基础上, 进行了放大实验和改变异丙胺用量对胺草磷收率的影响, 结果见表 5。

表 5

编 号	克 分 子 比				催 化 剂		产 品 重 克	熔 点 ℃	含 量 %	纯 收 率 %
	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{OH}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(=\text{S})\text{Cl}_2:$ $\text{NaOH}:\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$				Et ₃ N 克 分 子	投 料 克 数				
佳18	1	1.05	①1.15 ②1.20	1	$\frac{1}{30}$	3.3	266.8	42—52	78.41	67.3
佳19	1	1.05	①1.15 ②1.20	1	$\frac{1}{30}$	3.3	268.5	42—49	77.27	65.3
佳20	1	1.05	①1.15 ②1.20	0.9	$\frac{1}{30}$	3.3	272.5	42—49	74.74	64.2
佳21	1	1.05	①1.15 ②1.20	0.9	$\frac{1}{30}$	3.3	270.9	42—48	75.28	63.8

实验佳18—21邻硝基对甲酚用量扩大到1克分子所得实验结果与最佳条件小试结果一致。实验佳20—21, 降低异丙胺用量, 即 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{OH}:\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2=1:0.9$ 。从实验结果

可以看出, 降低异丙胺用量对收率影响不大。因此可在扩大试验时进一步考虑异丙胺用量问题。降低异丙胺用量, 可以降低成本。

(五) 副产物的分离和鉴定

从0—乙基硫代磷酰氯粗品中和胺草磷粗品中, 在薄层板上和高压液体色谱图上, 出现未知物的斑点和一未知物峰。

通过用乙醇重结晶胺草磷过程中, 分离出一淡黄色固体, 熔点为76—78℃。与薄层图谱

上未知物斑点 R_f 值一致。经红外光谱与核磁共振波谱测定其结构式可能为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$ 。为确定其结构, 合成该化合物:

将30.6克(0.2克分子)邻硝基对甲酚, 置于100毫升四口瓶中, 然后加入18.8克(0.105克分子)0—乙基硫代磷酰二氯, 在20℃左右加入2.0克(0.2克分子)三乙胺, 再滴入120克20%氢氧化钠(约30分钟滴完)继续反应3小时。过滤出产品, 用乙醇重结晶得一淡黄色固

体。熔点76—78℃。重30克，收率72.5%。

元素分析结果为：

	P %	N %
理论值	7.51	6.54
分析值	7.27	6.45

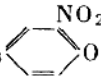
将其与分离的未知物混合，经测定混合后熔点不变。两者的红外光谱图完全一致，见图3。

核磁共振波谱测得两者数据一致。数据如下：用六甲基二硅氧烷做内标，CCl₄为溶剂，81.34（三重峰3H—CH₃），82.31（单峰6H，—CH₃），84.32（多重峰，2H，—CH₂—），87.28（单峰4H，5，6—H），87.62（单峰，2H，3H）。

从而证明，分离之副产物与合成之产物结构一致。在胺草磷粗品中，通过薄层分离后，紫外分光光度法测定其含量约为11—16%。

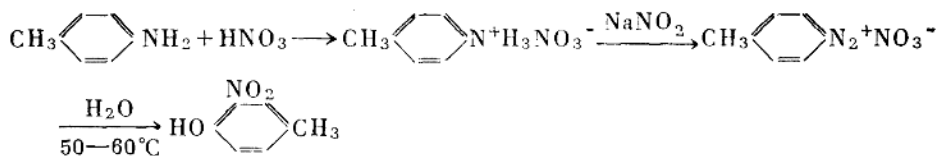
经温室活性测定结果，表明该副产物既无药效也无药害。

（六）邻硝基对甲基苯酚的合成

邻硝基对甲基苯酚结构式为CH₃——OH，纯品为鲜黄色固体，熔点32℃、36.5℃，不溶于水。它是新除草剂胺草磷的主要原料。

据文献报导，邻硝基对甲基苯酚的合成路线主要有以下几条：

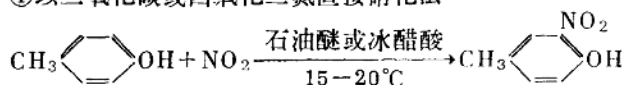
1. 对甲苯胺重氮化法^{〔30〕〔31〕}



该法收率68—76%。

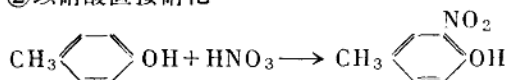
2. 对甲苯酚直接硝化

①以二氧化碳或四氧化二氮直接硝化法^{〔34〕〔35〕}



该法收率100%。

②以硝酸直接硝化^{〔32〕〔33〕}



日本由良章三等人的硝化条件主要有如下几点：

a. 硝酸初始浓度和反应温度的关系式为

$$y = -0.736x + 39$$

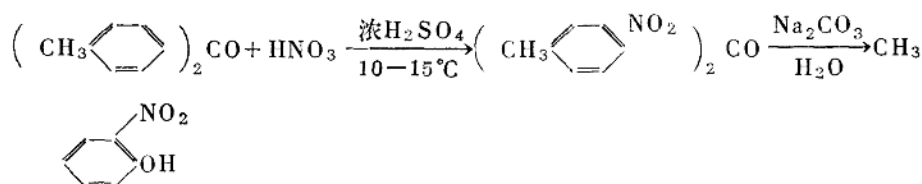
y为硝酸的初始浓度、x为反应温度，30℃ ≥ x ≥ 5℃。

b. 硝酸与对甲苯酚克分子比以1.16—1.20:1为最好。如果硝酸过量很多会增加二硝基化合物以及焦油状副产物。

c. 一般在酚中加少许水，微热，使成熔融状态再滴加至酸中。

d. 该法收率可达80%。

3. 对甲基苯基碳酸酯混酸硝化法^{[36][37]}



该法收率79%。

根据目前我国生产实际，我们选择了对-甲苯胺重氮化法及硝酸直接硝化法进行实验。

实验一：

在一个2000毫升烧杯中加入127.5克（1.17克分子）对甲苯胺（含量98%以上）及540毫升40~50℃的水，在不断搅拌下加入126克硝酸（1.30克分子）（65—68%）与126克水的混合液，得黄色透明液体。冷却至20℃以下，再加入126克硝酸与126克水的混合液（同上）。以冰盐水冷却至2℃以下，开始滴加亚硝酸钠水溶液（84.3克亚硝酸钠（1.22克分子）溶于197克水中）。滴加要在反应液面下进行，温度为0—4℃，此时反应开始形成的固体全部溶解。滴毕，维持在同样温度下继续搅拌一小时，取四分之一重氮液至一2000毫升四口瓶中，搅拌加热至50℃。将其余四分之三重氮液由滴液漏斗中逐渐加入，温度不要超过50℃。加毕，维持同一温度继续搅拌5小时，分出油状物并进行水蒸汽蒸馏。得邻硝基对甲基苯酚129g，收率71%，熔点30°—32℃。

实验二：

在100毫升四口瓶中加入17.18%的硝酸42.7克（0.116克分子）。在搅拌下将10.8克（0.1克分子）对甲苯酚（含量95%以上），与0.5克水混合，微热至溶，并以滴液漏斗滴入硝酸中。反应放热，稍加冷却使反应维持在27—32℃。滴加时间1.5小时。滴毕，继续反应一小时，分出油层。以等量水洗油层（水中可加入少量碳酸钠）。

分出油层，即为产品。所得结果见下表：

实 验 号	油 层 重 克	气相色谱分析	收 率 (%)
1	14.6	80.91	77.5
2	14.5	78.03	74.1
3	15.3	73.22	73.2

实验三：

在1000毫升四口瓶中加入17.18%的硝酸42.7克（1.16克分子）。在搅拌下滴加入108克（1克分子）对甲苯酚与5克水的混溶物。滴加温度27—32℃，时间1.5小时。滴毕，继续反应一小时。反应毕，分出油层，以等体积水洗油层。分出油层进行水蒸汽蒸馏，得产品。结果如下：

实 验 号	产 品 重 克	气相色谱分析	收 率 %
		含量%	
1	114	101.0	74.5
2	119	98.0	76.1

对甲苯胺重氮化法。操作步骤较繁，反应时间较长，原料消耗及成本均较高，废水废渣亦较多，反应条件也较难控制。

对甲苯酚以硝酸于水相中直接硝化法比较起来，操作步骤简单，反应时间短，原料消耗低，成本低，废水、废渣少，反应条件易于控制，收率高，适于工业化。

四、胺草磷分析方法的研究

在配合胺草磷的小试实验中，建立了胺草磷的原料、产品、主要副产物及废水的分析方法，现综述如下。

（一）邻硝基对甲苯酚的测定

邻硝基对甲苯酚是胺草磷的原料，其中除邻硝基对甲苯酚及原料外，还有一些副产物，主要的是2,6-二硝基对甲苯酚及某氧化产物。为测定邻硝基对甲苯酚，我们采用了以丁二酸二乙酯为内标的气相色谱法。方法比较简便，能较准确地测定邻硝基对甲苯酚的含量。

1. 仪器与试剂

- (1) SP4气相色谱仪（天津北海仪器厂）；
- (2) 丁二酸二乙酯（色谱出单峰）（内标）；
- (3) 对甲酚（含量98%以上）；
- (4) 邻硝基对甲酚（元素分析合格，色谱出单峰）；
- (5) 2,6-二硝基对甲苯酚（元素分析合格，色谱出单峰）。

2. 色谱条件

- (1) 检测器：氢火焰离子化鉴定器，150℃。
- (2) 色谱柱：1m×3mm不锈钢螺柱
- (3) 固定相：5%PEG-12000+1%H₃PO₄/80目大连红光405白色担体；180℃老化得平稳基线。
- (4) 柱温度：140℃
- (5) 汽化温度：160℃
- (6) 载气及流速：N₂，30格
- (7) 辅助气及流速：H₂，30格
空气，60格

3. 相对应答值的测定

配制一组不同重量的邻硝基对甲苯酚、丁二酸二乙酯的无水乙醚或氯仿溶液, 然后在上述色谱条件下进样作色谱图。测量峰高, 计算峰高比, 按下式计算相对应答值 (S'):

$$S' = \frac{h_{\text{样}} \cdot W_{\text{内}}}{h_{\text{内}} \cdot W_{\text{样}}}$$

式中: $h_{\text{样}}$, $h_{\text{内}}$ 为样品及内标峰面积;

$W_{\text{样}}$, $W_{\text{内}}$ 为样品及内标称量

4. 样品分析

按大致重量比 2:1 称取样品及内标丁二酸二乙酯, 用无水乙醚或氯仿溶解, 摇匀, 在上述色谱条件下进样作色谱图。用下式的公式计算邻硝基对甲酚的含量:

$$\text{邻硝基对甲酚}\% = \frac{h_{\text{样}} \cdot W_{\text{内}}}{h_{\text{内}} \cdot W_{\text{样}} \cdot S'} \times 100\%$$

5. 结果与讨论

(1) 在本法的色谱条件下, 测得了较稳定的相对应答值, 标准偏差为 0.0020, 数据列于表 6。

表 6 邻硝基对甲酚应答值

硝基酚重mg	内标重 mg	重量比	峰高比*	S'
62.1	25.2	2.464	1.347	0.5466
73.9	28.7	2.575	1.419	0.5511
85.7	29.1	2.945	1.642	0.5570
74.2	29.1	2.550	1.414	0.5530
69.9	32.7	2.137	1.177	0.5503
65.9	25.2	2.615	1.413	0.5404

* 两次测量平均值

然而本法所使用的内标物丁二酸二乙酯在选定的色谱条件下, 出峰太快, 可选用一个保留时间稍长的化合物来作内标。

(2) 固定相的选择。

在选择固定相试验中, 共试过五种色谱柱, 分别为: (A) 5% PEG-12000+1% H_3PO_4 /80目大连红光405白色担体, (B) 5% 丁二酸乙二醇聚酯+1% H_3PO_4 /80目大连红光405白色担体, (C) 5.3% SE-30/Celite545 (80—100目), (D) 2.5% OV-17+2.5% OV-210/80—100目 Chromosorb W 和 (E) 2.5% QF-1+2.5% OV-210/80—100目 Chromosorb WAW-DMCS。此五种柱子都仅能分出邻硝基对甲苯酚、对甲苯酚和2,6-二硝基对甲苯酚, 在A和B柱上出峰顺序也是如此, 但在C、D和E柱上, 出峰顺序改为对甲苯酚、邻硝基对甲苯酚, 2,6-二硝基对甲苯酚。

酚类化合物极性较强, 易被吸附, 拖尾严重, 给定量工作带来困难, 一般可在固定相中