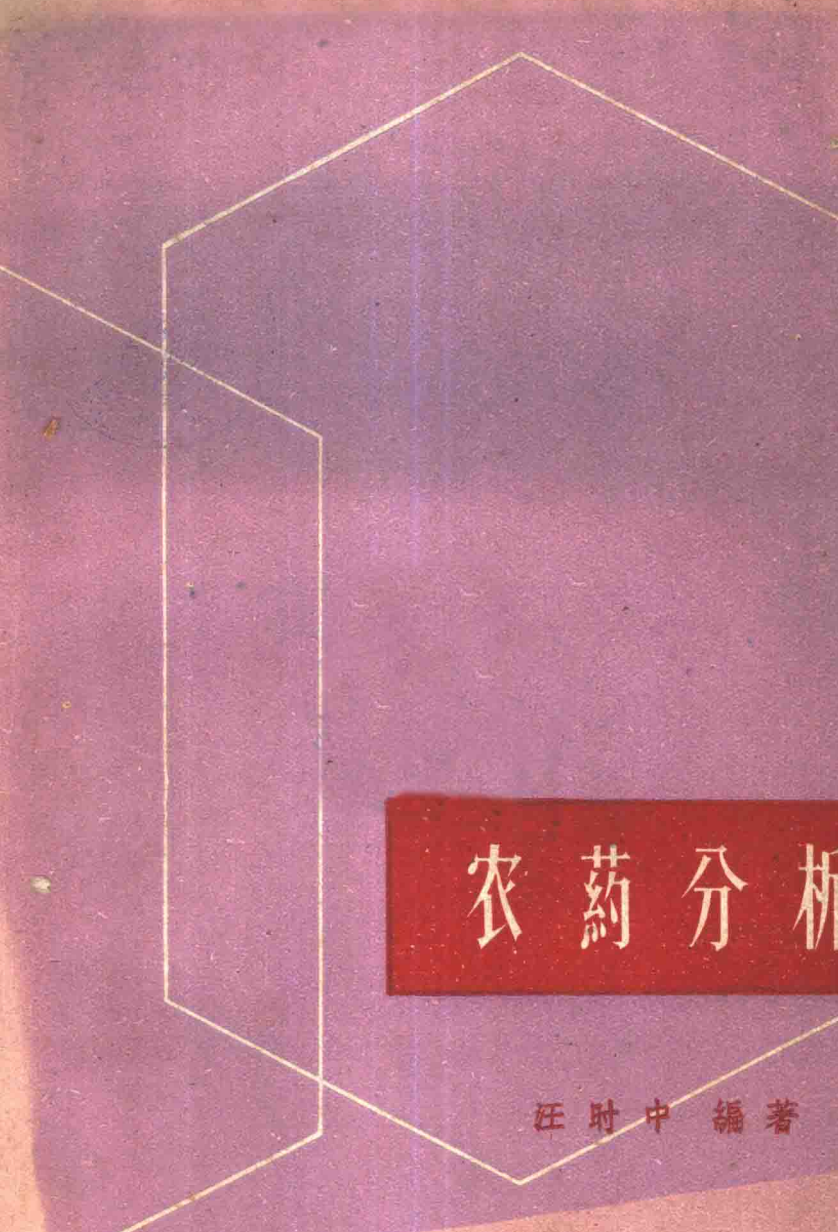




农药分析

汪时中 编著

农 药 分 析

汪 时 中 編 著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

农业方面的杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂、杀鼠剂、植物生长刺激剂、脱叶剂、除草剂、种子消毒剂以及预防微生物破坏作用的防腐剂等等，总称为农药。这些农药，对于农产丰收、改良品种和提高劳动生产率等方面，作用非常巨大。

农药分析是将农药中有效成分进行分析，在农药加工制造、农业科学研究试验及医药卫生工作上，都是一种不可缺少的重要技术。

本书除在绪论内概述分析上一般性的技术知识外，分无机药剂和有机药剂二篇；无机药剂中，介绍了砷、磷、硫、氟、氯、铜和钼等化合物及其制剂的分析；有机药剂中，介绍了植物性杀虫药剂及有机氯、硫、氮、磷等化合物及其制剂的分析。列举常用农药凡60多种。对每一种农药不仅介绍各种分析方法，还概述了它的制法和性质。初步总结了编写以前国内外所发表过的分析研究成果和作者的工作经验。目前国内自编的农药分析专著尚感不足，本书可供各地化学化工研究所、农业科学研究所、农药制造厂及医药卫生等方面技术人员参考采用。

农 药 分 析

汪 时 中 編 著

*

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业登记证出093号

上海劳动印制厂印刷 新华书店上海发行所总经售

*

开本787×1092 1/27 印张9 5/9 字数197,000

1959年4月第1版 1959年4月第1次印刷

印数1—10,000

统一书号：16119·331

定价：(十二) 1.10 元

自 序

解放前,我国农民在飢餓和貧困中度日,一旦灾荒来临,农民只好听天由命,談不上应用葯剂来防治农作物的病虫害;所以农葯几乎和我国的农业絕緣,农葯的制造工业也就根本不存在,更无須談有关这方面的科学技术知識了。

解放后,政府大力发展农业生产,特別是在經過一系列的政治上經濟上的革命之后,农村不断地出現了新的气象,走上了社会主义建設的道路。这样,才为自然科学的近代成就应用到农业的生产上提供了充分的条件,为发展农业生产創造了决定性的因素,因而,农葯制造工业的兴建和发展不仅成为可能,而且是整个經濟建設中所不可缺少的一环。

在近数年特別是 1952 年以来,我国的农葯生产不論是在数量上或品种上都比过去有很大的增加,在質量方面也有很大的提高;就六六六的生产來說,六六六原粉中含 γ -体的量已由过去的 10~12% 而提高到 15~18%,达到了国际較高的水平。

农葯制造是重要的化学工业之一。在我国发展国民經济的第一个五年計劃中,規定了在这段期間內供应农葯量为 13.9 万吨,在“八大”“关于发展国民經济的第二个五年計劃的建議”及“1956~1967 年全国农业发展綱要(修正草案)”中都制訂了防治和消灭病虫害、发展农葯生产的规划,故农葯的生产和应用将有更大的进展。現在苏联已将农葯广泛地应用于防治作物病虫害(有杀虫剂、杀螨剂、杀菌剂)、消灭莠草(除草剂)、脫叶(脫叶剂)、刺激植物生长(刺激剂)、处理种子(种子消毒剂)以及預防微生物的破坏作用(防腐剂)等方面。因此农葯的应用,在目前已經是不仅仅在防治

病虫害方面起着作用,而且能积极地调节植物生长,提高产量,除去莠草,减少人力,其重要性,日益显著。苏联在苏共第20次代表大会的决议及关于1956~1960年苏联发展国民经济的第六个五年计划的指示中特别指出了农药在这些方面发展的任务。

近四、五年来,在配合发展农药生产的同时,我国化学工业部门为了发展农药的科学与技术,曾经先后出版过一些介绍六六六及无机农用药剂制造方面的译作,但是对于农药分析方面,尚很少专著出版,而在急需努力从事农药科学技术方面研究、试验以及发展农药生产的今天,对于农药的分析是不可缺少的步骤,它关系到科学研究、工业生产以及卫生检验等方面都很重要,因而作者不揣鄙陋,以本书的编著为己任,盖欲以所学,为我国的农业建设以及向科学进军的盛举贡其区区之力。

本书的写作,还是六年以前我在中南粮食管理局防虫化验科负责分析工作的时候开始,当时因为接触到许多杀虫药剂的分析问题,为了收集适当的参考文献而四处访寻,未见有农药分析的专著,只A.O.A.C.分析法第7版有“经济毒物”一章较集中的系统地记述了少数农药的分析方法,当时在同事们的鼓励和帮助下,开始以“经济毒物”一章为主要内容编写农药分析初稿,由于工作烦忙,至1955年始告完成,商请上海科学技术出版社审查出版,后经该社提出意见,希望我扩充材料改写,以适应我国目前农药发展上的需要,我在吸收了这些宝贵的意见后,于去年夏天着手收集国内外书籍和期刊资料,重新改写,并加入了脱稿^①前二、三个月国内外期刊所发表过的新材料。但是,由于所能查到的文献很少,对于许多介绍先进方法的论文材料未能尽量概括进去。

本书在内容方面,主要是搜集了一些原料药品的分析方法,对于经过加工的制剂的分析法包括得较少,除一些比较常用者外,均

^① 是在1957年4月初脱稿的。

付缺如，作者所以这样取材是因为在目前药剂生产还不够很发达的时候，制剂的品种比较少，很多新的药剂的制造需要进行研究，在试验过程中，对于原药的分析是不可缺少的工作，所以我在内容上着重地介绍了原药的分析方法；读者在这一个基础上来寻找加工药剂中有效成分的分析方法是比较容易的。

关于农药的分类方法现成的有两种；一种是按其作用来分，如杀虫剂，杀菌剂……之类，而在杀虫剂中又分为胃毒剂、接触剂……等；另一种是按其化学组成、化学构造来分。本书因是一本带专题性的分析化学，故采取了第二种分类方法编排。其原因是前一种分类法由于一种农药能兼有多种作用，无法归类；后一种分法虽然就农药学的角度来说，稍嫌不切实用，但对于一本农药专题的分析化学的书来说还是很恰当的，因而没有仿效折衷的分法来克服二者的弊端。

由于农药的化学组成日趋复杂，有机合成药品和植物杀虫剂的有效成分都有多种的异构体，其间的药效又各不相同，在定量时必需加以分别，这样就给分析化学家带来了许多有待于研究解决的问题，分析方法的复杂性也在于此。因为这些情况的存在，在分析中就常常需要用到新的物理化学分析法，所以在书中不得不收集一些这方面的材料，虽然这些仪器设备可能是许多实验室目前还未能齐备的；与此同时，作者在编写的过程中，还是尽可能地介绍了许多化学分析方法，以适应一般实验室的条件。每一种药品的分析几乎都包括了数种方法，以便于读者根据条件和需要去选择。

学习苏联是我们坚定不移的原则，在农药分析的范畴中也不能例外。但是，作者限于俄文水平致未能较多地介绍苏联先进经验。另外由于作者学识浅薄，写作经验不足，又限于文献资料缺乏，本书在内容上一定会存在着一些缺点和错误，我衷心地希望着本书的读者和化学专家们提出宝贵的意见和批评，以便于在将来本

书得有再版的机会时加以改正。

汪 时 中

于中国科学院广州分院

1957 年 11 月

例 言

(1) 本书是为了便利工厂、大型农场、农业科学研究试验部门和卫生防疫机构对农业病虫害防治药剂、杀齧齿动物剂及植物生长刺激剂等进行有效成分的化学分析而编写的。

(2) 为了使分析者熟悉所分析的药剂的性质，在每个分析方法的前面都有该种药剂有效成分(特别是主要的有效成分)理化性质的介绍。

(3) 为了便于分析者查阅配制方法，特在每一分析中附有试剂配制方法的简略介绍。有的在本书其他部分已有叙述，则不重复，而在试剂名称后面附上“[]”，内中写明代表章节款项的顺序数字。例如：[十二-B-I-a-(1)]表示见第十二章有机氯化物-B·滴滴涕的分析-I. 溶解度法-a. 试剂-(1)乙醚；余类推。

配制方法很简单的试剂，不另介绍配制的手续；如饱和氯化钠溶液、10% 碳酸钠溶液等。

(4) 分析方法有部分或全部和本书其他部分相同者，亦不重复，只列举参考章节的顺序数，如[十二-A-I-b]表示参看“第十二章-A 滴滴涕的分析-I. 溶解度法-b. 定量手续”中的分析方法。在同一章者略去章的顺序数，在同一节者章和节的顺序数都略去，余类推。例言(3)中关于同章节的表示方法，亦同此。

(5) 一般试剂除另有说明者外，均应为化学纯粹或符合试剂标准。

(6) 本书所用试剂的浓度，除另外说明者外，分别如下表：

名 称	比重或浓度
硫酸(H_2SO_4)	1.84

盐酸(HCl)	1.184
硝酸(HNO ₃)	1.42
发烟硝酸	1.50
醋酸(CH ₃ COOH)	1.049(25°C)
氢溴酸(HBr)	1.38
氢氧化铵(NH ₄ OH)	0.90
磷酸(H ₃ PO ₄)	85%(重量比)
酒精(C ₂ H ₅ OH)	95%

(7) 試药后面所附的(1+2)、(5+4)等, 括弧内第一个数字表示試药的容积, 第二个数字表示水的容积。例如盐酸(1+2), 为1容积的盐酸和2容积的水混合而成的溶液。假如試剂是固体, 则表示重量, 第一个数字表示固体試剂重, 第二个数字表示水重。

(8) 凡未說明溶剂的溶液, 其溶剂为水。如10%碳酸鈉溶液是10克純干燥碳酸鈉用水溶解并稀釋至100毫升的溶液。未說明的稀釋剂亦为水。

(9) 分析处理及試剂配制中的用水均为蒸餾水, 文中不另加說明。

(10) 在数字中, 小数点后面的零是表示在該位数字上不得有大于1的数。例如“加入30.0毫升0.1N AgNO₃”表示加入0.1N AgNO₃的量, 其最大誤差不得达到或超过 ± 0.1 毫升; 又如“3.0分鐘后”表示剛好在3分鐘后, 其最大誤差亦不得达到或超过 ± 6 秒。余类推。

(11) 其他与一般定量书籍中的表示方法同。

(12) 本书中所謂吸取是指用吸移管准确地吸取一定的量, 其容积誤差不得大于0.05毫升(吸取5~50毫升的溶液时)或0.01毫升(吸取5毫升以下时)。

目 录

自序	i
例言	i
緒論	1
A. 試样的抽取和处理	1
B. 物理常数的测定	4
B. 实验室的卫生与安全	9

第一篇 无机药剂

第一章 砷化物及其制剂	14
A. 总砷量的测定	14
B. 水溶性砷的测定	21
B. 巴蔡綠的分析	21
Г. 砷酸鉛的分析	24
Д. 砷酸鈣的分析	28
第二章 磷化物	31
A. 磷化鋅的分析	31
第三章 硫化物及硫制剂	34
A. 混合剂中游离硫的测定	34
B. 胶态硫的分析	35
B. 二硫化碳的分析	39
Г. 石灰-硫磺液的分析	40
第四章 氟化物	43
A. 总氟量的测定	43
B. 氟硅酸钠的分析	46
第五章 氯化物	52

A. 氯化高汞的分析	52
第六章 氰化物	55
A. 氰化钾与氰化钠的分析	55
B. 氰化钙的分析	57
第七章 铜化合物及其制剂	59
A. 波尔多混合剂的分析	59
B. 波尔多混合剂与磷酸铅混合剂的分析	62
B. 波尔多混合剂与磷酸钙混合剂的分析	64
Г. 波尔多混合剂与其他农药的混合药剂中铜的测定	64
Д. 波尔多混合剂与其他农药的混合药剂中氧化锌的测定	67
E. 波尔多混合剂与其他农药的混合药剂中氧化铅的测定	68
E. 硫酸铜的分析	69
Ж. AB 剂的分析	74
第八章 钨化合物	78
A. 氯化钨的分析	78
B. 磷酸钨的分析	82

第二篇 有机药剂

第九章 植物性药剂	84
A. 除虫菊的分析	84
B. 矿物油中除虫菊提取液的分析	97
B. 丙烯拟除虫菊酯的分析	99
Г. 鱼藤的分析	103
Д. 烟草和烟草制品的分析	111
第十章 有机汞化合物及其制剂	118
A. 赛力散的分析	118
B. 西力生的分析	119
B. 有机汞的测定	120
第十一章 有机硫、氮化合物	124
A. 硫氮杂蒽的分析	124

Б. 对-氯苯代苯磺的分析	127
В. 双二甲氧硫酸的分析	128
Г. N-苯基异丙基氨甲酸的分析	129
Д. 乙双氨基硫酸剂的分析	131
第十二章 有机氯化物及其制剂	135
А. 可水解氯的测定	135
Б. 有机氯的测定	138
В. 滴滴涕的分析	142
Г. 甲氧滴滴涕的分析	154
Д. 六六六的分析	156
Е. 2,4-D和2,4,5-T的分析	165
Ё. 五氯酚的分析	173
Ж. 七氯的分析	176
З. 一〇六八的分析	177
И. 狄氏剂的分析	179
Й. 艾氏剂的分析	183
К. 氯化苦的分析	188
Л. 氯化萘烯的分析	190
第十三章 有机磷化合物	192
А. 有机磷的测定	192
Б. 一六〇五的分析	194
В. 一〇五九的分析	204
Г. 四〇四九的分析	207
Д. OMPA 的分析	213
Е. TEPP 的分析	216
Ё. 酷杀星的分析	220
第十四章 其他有机药剂的分析	222
А. 四二的分析	222
Б. 安度的分析	223
В. 环氧乙烷的分析	228

Г. 甲醛的分析.....	229
Д. 有机硫氰化合物的分析.....	233
Е. 硝基酚类化合物的分析.....	236
Ж. 矿物油的分析(非磺化残余物的测定).....	240
参考文献.....	244

緒 論

A. 試样的抽取和处理

取样在分析化学中是重要的一个步骤，它对于分析结果的正确性，起着决定性的作用。如果是取样的方法不当，即使是分析方法和分析者的操作如何地高超，如何地仔细，也不能使分析结果不致于变成一堆无用的数据，这是必需强调指出的。取样首先应根据下列原则出发：

(1) 试样必须真实——试样的真实性与取样时的方法有关，在每次取样中，必须对被取样的产品保证被抽取的机会均等，不能局部地抽取。

(2) 试样必须具有代表性——对于具有代表性的试样的抽取，应是全面的抽取而非局部的。具代表性的试样的组成，应与整个被取出样品的产品相一致。“代表性”三字的含义也是相对性的，而非绝对的。一般对于“具代表性的试样”的标准，是它的组成和一系列以类似的全面取样的方法所得之试样相比较，其间的差别不应大于定量时所许可的误差。

I 取样的方法

由于情况的差异很大，对于任何一批农药产品具有代表性的试样之采取方法，是很难确定出一些简单的规律。遇到一些实际情况时，每每需要凭借取样者的经验进行。取样时，应仔细地检查包装上的标志和其他有关的说明，特别注意容易变质的产品。对于未曾包装的物品，应从外观上注意其均匀性及其物理表征（注

意：在搬运和抽取有毒物品的试样时，应特别小心，防止在包装物破损时沾污运输工具及损害人体。对于杀鼠剂和除草剂，在运输时应注意防止污染其他产品。所取的大样应均匀一致，取量的多少，以足够分成若干小样时的需要为准则。取样方法除在各该药剂的分析方法中另有说明和规定者外，参考下法进行：

a. 抽取的数量 根据 A.O.A.C. 分析法^①的规则^②：

(1) 小包装 通常从每 1 种或每 1 批货物或产品中抽取 1 个单位——干品 1 磅，液体 1 品脱——0.474 升；最好是从未曾开启过的木桶或纸桶中抽取。个别样品所必需的数量，取决于物品的成分及分析时所用的测定方法。

(2) 大包装的干品 (25 磅以上) 可能时，就未曾开启过的容器中取出。取样时，用长度足以达到容器底部的探针插入容器内的一边或一角，并沿对角线的方向插入对边或对角上取出。应抽取的数量如下：3 个以下的容器，每个都要取样；3~10 个时，取 3 个；10 个以上时，取其中的 5 个。

(3) 大包装的液体产品 (5 加侖^③以上) 抽取的数量与 (2) 同。

6. 抽取的步骤 对于溶液状态的产品在取样前无须特殊处理，可直接按法抽取；但是，对于乳状液、悬浮液则必须在取样前分别将容器在打横和竖立的位置上摇匀；而对于可湿性粉剂和粉剂则必须在取样前拌匀。大样必须由探针抽取 20 次所得的小量试样所组成，以代表整个被分析的产品。

除溶液外，以上各种形态的产品可按下列步骤取样：

(1) 大样的抽取，最少应为 100 克。

(2) 将大样混和均匀^④，行“四分法”缩分^⑤。方法是先将样品堆成方形，再分成四分，取出位置相对的两分，其余的不用。如

① A.O.A.C. 分析法是美国政府农业化学家协会的缩写，参考书末文献目录 [1]。

② 1 加侖 = 3.787 升

③ 对于粉末状的产品，应在具有外套的搅动容器内转动 10~24 小时使其混和。

④ 因为固体的工业纯农药，大都是粉末状，故一般无须磨粉。

此反复进行四分,直至适用于实验室分析时所需用之量时为止。

对于溶液、乳状液和悬浮液状态的大样,在细分时只须充分混和后,分取所需用的重量或容积即可。

(3) 取样时,对于开口放置的产品可使用长柄勺,对于瓶装或桶装的,使用玻璃管、塑胶管或具有活栓的不锈钢探针或橡皮管。具体的选择,视液体的性质而定。

(4) 试样取出以后,放置在适当容积的盛器中。干品可适当挑选不透空气的玻璃瓶、铁罐或纸板罐存放;液体应放在具螺旋盖的玻璃瓶中,有的也可用具螺旋盖的铁罐盛放。

II. 试样的制备

将经过“四分法”处理的或无须用“四分法”处理的试样,从盛器中取出在分析时所需要的量,置“称量瓶”中称重。如果分析结果,不是以减湿算法计算,在称知重量以前应特别注意水分的散失或吸收,尤其是碱、氯化钠、氯化钙和氰化钾等吸湿性较大的试样,必须尽可能地减少吸收水分的机会。以原样重量作为计算定量结果的基础时,对于粉末状的试样无须烘干或粉碎即可进行分析。如果试样是加有填充剂的粉剂、可湿性粉剂或液剂等制剂而须提取其中的有效成分进行分析时,可分别以下表1的溶剂处理。提取手续可以采用下法:称取适量的试样置玻塞锥形烧瓶中,用吸量管加入500或250毫升的溶剂,盖住瓶塞,浸渍提取6小时以上,在浸渍提取时期应间或地振荡,然后在尽可能防止溶剂挥发的情况下滤出提取液约140或80毫升,用吸量管吸取50或25毫升,除去溶剂后,以残渣作分析之用。

由于制剂的成分没有一定,制备试样的方法难以普遍适用,本节中所述的,只能作为参考而已。凡另有现行的试样制备方法的,在各该药剂的分析方法中都有详细说明,可以按步骤进行。

表 1. 溶 剂 表

农 药 名 称	溶 剂 名 称
艾氏剂	石油醚(60°~80°C)
拟除虫菊酯	石油醚(30°~60°C)
无机砷酸盐	15%硝酸
六六六	丙酮(化学纯), 石油醚(60°~80°C), 冰醋酸或二氯甲烷
1068	石油醚(60°~80°C)或苯
滴滴涕	石油醚(60°~80°C)
狄氏剂	石油醚(60°~80°C)
1059	石油醚(30°~60°C)或氯仿。
七氯	苯或石油醚(60°~80°C)
甲氧基滴滴涕	石油醚(60°~80°C)或苯
甲基-1605 (甲基-E 605)	苯+10%盐酸
菸草硷类	0.5%氢氧化钠
1605(E-605)	苯+10%盐酸
除虫菊酯	石油醚(30°~60°C)
鱼藤酮及拟鱼藤酮	四氯化碳或95%乙醇
硫	石油醚(30°~60°C或60°~80°C)或二硫化碳。
毒莠烯	石油醚(60°~80°C)

B. 物理常数的测定^[32]

现代农药,大都为合成药剂,其中又以有机合成药品居多,因此,在农药分析中常常需要测定物理常数^①以明了其性质,并作纯度测定的参考。物理常数如熔点、沸点的测定,对于在分析中使用标准品纯度的鉴定是具有更为重要的意义。下面所述的方法大都可用于各种工业纯粹或经过实验室精制成为化学纯粹(作标准品用)的农药。

① 这些常数在各该药品的分析法中已有说明。