

全国农药分析研究报告会 论文汇编

1984

化工部化学农药监测中心
化工部农药标准化技术归口单位
化工部沈阳化工研究院

前 言

农药分析研究，是提高农药标准水平，促进农药生产工艺改革和技术进步，提高农药产品质量的基础工作。农药工业的高速发展和现代化，要求研究出更多的快速、准确、灵敏、简便的分析检验方法。近年来，我国广大科技工作者在农药分析研究方面，作了大量的工作，取得了显著的成就。

为了总结交流农药分析研究成果，加速农药分析方法研究成果的推广应用，推动农药标准化工作，经化工部科技局同意召开一次全国农药分析研究报告会。这项工作得到有关高等院校、科研单位、农药企业的大力支持。截止一九八三年九月，共收到论文190余篇。我们将其编辑成《全国农药分析研究报告会论文汇编》。

收入《汇编》的论文，多数具有较高水平。对我国农药的生产、使用、科研等方面具有较高的实用价值。我们期望《汇编》对广大科技人员和农药分析检验工作者有所裨益。

汇编工作在化工部科技局领导下由化工部沈阳化工研究院农药标准化室承担，王学诚、侯宇凯负责统编定稿，情报室农药组给予多方面协助，最后经王大翔、黄建美审阅。但由于汇编者水平所限，其中错误在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

前 言

一、综合类

1. 久效磷的红外光谱定量分析研究..... 荆煦英等 (1)
2. 久效磷及其副产物氯久效磷的核磁共振波谱分析方法研究..... 杨世宗等 (4)
3. 3911的红外光谱定量分析研究..... 荆煦英等 (7)
4. 杀菌剂抑枯灵的红外光谱定量分析研究..... 荆煦英等 (11)
5. 16号除草剂的红外光谱定量分析研究..... 荆煦英等 (15)
6. 乙基溴硫磷及其中间体的红外光谱定量分析..... 陈美云 (20)
7. 高含量萎锈灵的红外光谱定量测定..... 刘金绪等 (31)
8. 草甘膦及其杂质的核磁共振波谱分析..... 化工部沈阳化工研究院 (35)
9. 顺丁烯二酸二乙酯及其杂
质的核磁共振波谱分析..... 化工部沈阳化工研究院 (38)
10. 硝基间甲酚异构体的核磁
共振波谱分析..... 化工部沈阳化工研究院 (40)
11. 选择离子叠加分析法同时鉴定环境样品中的多氯联苯、
有机氯农药及多环芳烃 蒋 可等 (48)
12. 农药残留研究中的质谱技术..... 蒋 可 (57)
13. 农药稻草烷颗粒剂助剂的剖析..... 汪宝玮等 (67)
14. 滴滴涕及其转化物的分离分析..... 莫汉宏等 (77)
15. 高效微型柱在农药气相色谱分析中的一些应用..... 黄联捷 (90)
16. 气相色谱峰高流出规律及峰高定量校正因子估算探讨..... 詹益兴 (96)
17. 三角形板在薄层色谱中的应用..... 吕胜哉 (103)
18. 用薄层层离法分析棉褐带卷叶蛾信息素的纯度..... 马 林等 (111)
19. 20%速灭杀丁乳油分离提纯 S-5602..... 韩铁军等 (113)
20. 杀虫单杀虫双的微分脉冲极谱研究..... 徐兆瑜等 (115)
21. 钨电极在农药分析中的应用..... 徐兆瑜等 (125)
22. 百菌清可湿性粉剂悬浮率的测定..... 周召南等 (133)
23. 无吡啶卡尔·费休法在农药水份测定中的应用..... 陈连国等 (136)
24. 苯二甲腈氯化物熔点与其中四氯苯二甲腈含量的关系..... 詹益兴等 (140)

二、原药和制剂类

25. 氯氰菊酯及其乳油的气相色谱分析方法研究..... 王云生等 (144)
26. 二氯苯醚菊酯气相色谱分析..... 童 纓等 (149)
27. 氰戊菊酯的气相色谱分析..... 席淑琪等 (152)
28. 对氰戊菊酯成品质量指标的商榷..... 戴玉文等 (156)

29. 苄氯菊酯原油气相色谱分析.....顾蓉芳等 (160)
30. 氧乐果及其中间体氧硫磷酯的气相色谱分析.....叶文柄等 (164)
31. 气相色谱法测定乐果的含量.....徐德林等 (169)
32. 涕灭威分析方法实验总结.....天津市农药工业研究所 (176)
33. 杀虫双杀虫单的极谱分析方法试验.....徐荣显 (182)
34. 杀虫双有效体含量测定第一报.....程春河等 (190)
35. 双甲脒和单甲脒的气相色谱分析.....严 巍 (193)
36. 农药甲嘧磷的气相色谱分析法.....林维铭 (206)
37. 甲嘧磷薄层色谱—比色测定法.....马富九 (212)
38. 虫噻烷分析方法的研究.....叶文柄等 (217)
39. 反应气相色谱法测定三氯杀螨醇含量.....朱昌寿等 (222)
40. 甲胺磷的气相色谱分析.....周远才等 (227)
41. 乙酰甲胺磷气相色谱分析.....陈文森等 (234)
42. 乙酰甲胺磷的气相色谱分析.....周远才等 (240)
43. 薄层溴化法分析乙酰甲胺磷原药及制剂.....高 洁 (246)
44. 碘量法应用于乙酰甲胺磷有效成份的定量分析.....戚加桂 (251)
45. 混杀磷的色谱分析.....赵计和等 (259)
46. 高效液相色谱法分离分析杀虫剂速灭威.....赵裕蓉等 (262)
47. 氯甲酸酯法速灭威的气相色谱分析.....黄联捷 (268)
48. 速灭威粉剂的差示比色法分析研究.....金春相 (275)
49. 热法混灭威分析方法.....山西化肥农药所 (280)
50. 薄层—溴化法测定辛硫磷原油及乳油.....顾昌明 (283)
51. 速灭磷气相色谱分析.....林志展 (288)
52. 苯吡磷的极谱测定.....谷英瑞等 (292)
53. 哒嗪硫磷及其副产治螟磷色谱分析.....戴玉文等 (295)
54. 哒嗪硫磷极谱分析方法研究和
 哒嗪硫磷加工品的分析测定.....蒋兴宗等 (300)
55. 农药伏杀磷气相色谱分析.....陈文森等 (305)
56. 乙氧基喹气相色谱分析.....姚君卿 (308)
57. 杀螟松的气相色谱分析.....陈文森等 (311)
58. 杀螟松的薄层色谱比色分析.....范思敏 (316)
59. 杀螟松乳油的比色测定法.....王一麟 (322)
60. 三氯氧磷法杀虫脒及其主要杂质的定性定量分析.....陈文森等 (323)
61. 喹恶硫磷的气相色谱分析.....余长清 (333)
62. 蚊蝇净 (7504) 及其各种剂型的
 气相色谱分析.....天津市农药工业研究所 (339)
63. 蚊蝇净制剂的分析方法.....杨荣卿 (344)

64. 叶蝉散粉剂的比色测定法.....冯秀珍 (345)
65. 差示比色法测定 4% 叶蝉散粉剂.....金春相 (349)
66. 地亚农气相色谱分析法.....司金城等 (356)
67. 保棉丰中甲拌磷亚砷含量的测定.....李志训 (358)
68. 双硫磷高效液相色谱分析.....苗天增等 (364)
69. 氧化铝脱酚极谱法测定甲基对硫磷含量.....湖北省沙市农药厂 (365)
70. 气相色谱法分析对硫磷.....季善章等 (370)
71. 磷胺分析方法研究.....陈 勇 (373)
72. 新内吸杀菌剂甲菌定及其中间体分析方法研究.....蒋兴宗等 (377)
73. 叶枯净气相色谱分析.....叶挺镐等 (383)
74. 百菌清气相色谱分析方法研究.....詹益兴 (390)
75. 杀菌剂禾穗胺的高速液相色谱分析方法研究.....王结成等 (403)
76. 杀菌剂—噻胺灵分析方法.....韩炳智 (407)
77. 异稻瘟净原油及乳油的气相色谱分析方法.....汪晓清等 (411)
78. 稻瘟净气相色谱分析.....费新民 (415)
79. 多菌灵的极谱分析.....徐兆瑜等 (417)
80. 五氯硝基苯的气相色谱分析.....汪晓清等 (421)
81. 铋盐沉淀—EDTA络合滴定测定麦穗宁 分析 方法研究.....韩炳智等 (425)
82. TLC法测定萎锈灵.....于 廉等 (431)
83. 硫磺胶悬剂中硫的测定.....林志展 (434)
84. 灭菌丹中有机氯常量快速分析.....李树全 (439)
85. 燕麦敌—燕麦畏混合除草剂及其中间体
氯代烃类的气相色谱分析.....王进贤 (443)
86. N-亚硝基衍生物的紫外分光光度法 测定 草甘膦.....薛铭华等 (453)
87. 快速法测定草甘膦.....周洁薇 (456)
88. 草甘膦成品络合滴定法.....林丽君 (458)
89. 草甘膦分析方法的研究.....范淑霞等 (469)
90. 阿特拉津分析方法的改进.....李曙云 (470)
91. 离心分离高氯酸非水直接滴定法测定阿特拉津原粉
及40%胶悬剂的有效成份.....崔桂华 (478)
92. 草枯醚及除草醚的气相色谱分析.....司金城 (482)
93. 气相色谱法测定敌草索制剂及残留量.....王 甦等 (486)
94. 调节磷分析.....张志钧 (488)
95. 敌稗的气相色谱分析.....李达潮 (489)
96. 呋喃丹—敌百虫混合颗粒剂的气相色谱分析.....李达潮等 (492)
97. 马拉净的气相色谱分析.....谢振辉等 (497)
98. 敌—胺混剂分析方法的试验总结.....湖北沙市农药厂 (499)

99. 拌种双混合粉剂分析方法的研究.....诸本贤 (506)
100. 敌敌畏缓释剂的色谱分析.....丁淑荣等 (512)
101. 呋喃丹胶悬剂分析方法.....郭武棣等 (518)
102. 滴滴涕、敌百虫混合制剂气相色谱分析.....耿建文等 (521)
103. 碱解比色法测定除鼠磷 205 的含量.....曾进贤等 (524)
- 三、原料和中间体类**
104. 气相色谱法测定呋喃丹中各步中间体.....叶文柄等 (534)
105. 甲代烯丙基氯的气相色谱分析.....叶文柄等 (539)
106. 二氯菊酰氯气相色谱分析研究.....王云生等 (541)
107. 二氯菊酸的气相色谱分析方法研究.....王云生等 (544)
108. 2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酰氯气相色谱分析.....黄永康 (549)
109. 2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸气相色谱分析.....黄永康等 (555)
110. 二氯菊酸乙酯的气相色谱分析.....王云生等 (558)
111. 间-苯氧基苯甲醛的气相色谱分析方法.....殷尚正 (564)
112. 原乙酸三乙酯含量测定和3,3-二甲基-4,6,6-三氯-己烯-[5] 酸乙酯 (简称4,6,6) 和3,3-二甲基-4-(2,2-二氯乙烯基-4-) 丁内酯 (简称 γ -内酯) 的气相色谱含量测定.....席淑琪等 (574)
113. 戊酸酞酯的四个重要中间体的气相色谱分析方法.....陈诗佩等 (578)
114. 选择性除草剂野燕枯中间体的气相色谱分析.....程德润等 (582)
115. 1-甲基-3,5-二苯基吡唑的气相色谱分析.....严 巍等 (586)
116. 苄氰粗品的定量分析.....天津农药厂 (589)
117. 氯化苄的气相色谱分析.....苗天增等 (595)
118. 2-羟基喹恶啉的差分脉冲极谱测定.....蒋兴宗 (599)
119. 苯基马来酰肼的气相色谱分析.....戴玉文等 (601)
120. 哒嗪硫磷中间体苯基马来酰肼的极谱法测定.....蒋兴宗等 (608)
121. 邻异丙基酚的气相色谱分析.....李传勋等 (611)
122. 水相酸异丙酯的气相色谱分析.....张春松等 (615)
123. 气相色谱法测定敌草索中间体含量的研究.....王 甦等 (618)
124. 噻胺灵中间体I [N-(1-羟基-2,2,2-三氯乙基) 甲酰胺] 分析方法研究.....韩炳智 (624)
125. 噻胺灵 II 号中间体-四氯乙基甲酰胺分析方法研究.....韩炳智 (629)
126. 速灭威中间体氯甲酸间甲苯酯的气相色谱分析.....陈文森等 (633)
127. 甲胺磷中间体气相色谱分析.....陈文森 (639)
128. 紫外分光光度法测定2-二乙氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶.....马富九 (647)
129. 对氯邻甲苯胺的气相色谱分析.....汪晓清等 (653)
130. 杀螟松中间体4-亚硝基与4-硝基间甲酚的化学分析.....林维铭 (657)
131. 亚磷酸二甲酯及其杂质的气相色谱法探讨.....朱述勇 (665)

132. 0-甲基异脲盐的气相色谱分析..... 余梦云 (669)
133. 在氯化硫存在下0,0-二乙基硫代磷酰氯的分析..... 陈爱珍等 (675)
134. 硫化铵法制乙酰甲胺磷副产油层的气相色谱分析..... 胡望钧等 (679)
135. P_4S_{10} (P_2S_5) 的分析方法研究..... 杜家泽等 (685)
136. 五硫化二磷含量测定的研究..... 李雀屏 (706)
137. 五硫化二磷有效成份测定方法..... 王月宝等 (710)
138. 一异丙胺、二异丙胺的气相色谱分析..... 冯秀珍等 (715)
139. 工业2,4-二氯酚的气相色谱分析..... 司金城 (719)
140. 2,4-二氯苯酚的气相色谱分析..... 冯秀珍 (722)
141. 2,4,6-三氯酚的气相色谱分析..... 司金城 (725)
142. 2-异丙基-4-甲基-6-羟基嘧啶示差分光光度法..... 司金城 (728)
143. 2-异丙基-4-甲基-6-羟基嘧啶分析..... 林志展 (731)
144. 甲硫醇钠的化学定量分析方法..... 陈诗佩等 (735)
145. 三氯乙醛的气相色谱分析方法研究..... 苗桂英等 (737)
146. GDX固定相在氧硫化碳(COS)色谱分析中的应用..... 安承熙 (742)
147. 氯甲烷气相色谱分析方法..... 汪晓清 (748)
148. 邻硝基对甲酚气相色谱分析方法..... 陈诗佩等 (750)
149. 农乳600-2*中间体气相色谱分析..... 李达潮等 (753)
150. 敌稗中间体一丙酰氯气相色谱分析..... 张志钧 (758)
151. 草甘膦中间体一双甘膦电位滴定分析方法..... 张志钧等 (761)
152. 百草烯原料 α -甲基苯乙烯的分析..... 郭俊芬 (766)
153. 三氯硫磷色谱分析..... 陈美云 (768)
154. 调节磷中间体甲氧甲烯基磷酸二乙酯气相色谱分析方法..... 张志钧 (772)

四、残留及其它类

155. 胺草磷的主要副产物分析—薄层色谱紫外分光光度法..... 龙温先等 (779)
156. 薄层层析—酶抑制法测定甲胺磷在水稻中残留量..... 袁幅君等 (782)
157. 菌核净在油菜籽中残量分析方法研究..... 罗启章等 (787)
158. Iprodione 残留气相色谱分析方法改进..... 侯宇凯 (793)
159. 毛细管气相色谱分析甘兰、青椒和芹菜中甲草胺残留量..... 彭兴义等 (795)
160. 3911在稻谷中的残留分析..... 张九琳等 (800)
161. 蚕蛹中苯骈咪唑氨基甲酸乙酯残留分析..... 高成仁等 (805)
162. 辛硫磷在苹果中残留量的气相色谱分析法测定..... 王志中 (810)
163. 水中微量有机磷农药的气相色谱分析..... 黄取 (815)
164. 用MBTH试剂测定混灭威污水中酚..... 山西省化肥 (820)
165. 用福林—酚试剂法测定灭杀威碱熔污水中的3,4-二甲酚..... 山西省化肥农 (825)
166. 胺草磷废水中总磷含量的测定..... 龙 (830)

167. 粉剂农药中含有微量除草醚、绿麦隆的检验方法—烧结薄层板直接显色法..... 陈连国(825)
168. 杂质邻苯二甲胺对多菌灵含量测定的影响..... 王京旺(829)
169. 空气中六六六的气相色谱法测定..... 陈荣莉(832)
170. 毛细管气相色谱法分析花生中甲草胺残留量..... 瞿慧生(836)

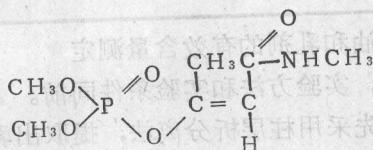
久效磷的红外光谱定量分析

荆煦瑛 王培兰

(南开大学元素有机化学研究所)

一、前言

久效磷是一种杀虫剂。化学名称是3-(二甲氧基—磷酰氧基)-N-甲基—顺式-丁烯酰胺, 国外商品名称是Azodrin, 代号DS—9129。化学结构式是



国外对久效磷的有效含量分析是采用红外光谱方法, 並以此法作为工业产品的标准分析方法提供用户。在国内曾采用化学滴定法碘量法作为工业产品的分析方法。本工作利用红外光谱法分析了国内的合成产品及进口的久效磷农药乳剂和原油的有效含量, 並將分析结果与碘量法进行比较。

二、实验

1. 久效磷小试产品的有效含量测定

利用二溴甲烷作溶剂, 以0.1毫米厚的液体吸收池测定久磷效的溶液光谱。溶液的浓度范围为150~300毫克/10毫升。以902cm⁻¹吸收带作为分析带。利用基线法计算光密度。

分析结果见表1~2。在表2中同时列出了碘量法的分析结果, 以作比较。

久效磷实验室小试产品的红外光谱定量分析结果 表1

产品批号	久效磷含量(%)	实验偏差(±%)
1	65.4	0.5
	64.9	
	73.9	1.2
2	72.7	
	58.3	0.4
	58.7	
3	60.3	0.3
	60.0	
	59.6	1.1
4	60.7	

工业小试产品中久效磷及其异构体和同系物含量近似分配 表2

样品批号	碘量法含量 (%)	红外光谱法测得 久效磷含量(%)	反式体含量 (%)	氯久效磷含量 (%)
1	57.0	43.2	2.6	11.2
2	52.0	38.2	2.3	11.6
3	59.4	38.4	2.3	18.7
4	53.7	41.1	2.5	10.1

2. 进口久效磷工业原油和乳剂的有效含量测定

对进口工业原油的分析, 实验方法和实验条件同前。

对进口乳剂的分析, 首先采用柱层析分离法, 提取出乳化剂。该制剂所用的乳化剂为己撑二醇 (heXyLene gLyCOL)。其中久效磷的出厂有效含量为 $(40 \pm 4)\%$ 。柱层析提取的实验过程及实验条件如下:

利用玻璃—硅胶系统的提取柱。柱的规格为 15×300 毫米; 硅胶的粒度为 $150 \sim 200$ 目。称取久效磷工业乳剂 800 毫克, 投放于提取柱内。先用乙醚淋洗。完全除去乳化剂后, 再用丙酮淋洗, 以提取出久效磷。经浓缩干燥后, 使丙烷完全挥发掉。然后以二溴甲烷作溶剂配制成 10 毫升的溶液, 测定这一溶液的红外光谱, 从而分析有效含量。红外光谱的测量条件与前同。

利用上述柱层析法提取久效磷, 回收率可达 99% 以上。

表3为进口久效磷工业原油和乳剂的分析结果。

进口久效磷的工业原油和乳剂的分析结果

表3

产品类别	分析结果 (%)		国外所报含量 (%)
	红外光谱法	碘量法	
乳 剂	38.3	~41*	40 ± 4
	38.2		
原 油	39.2	~41*	76.7
	74.7		

*此数据为河北省农药化肥站所测。

三、讨论

(1) 从表2看到, 碘量法的分析结果比红外光谱法的分析结果普遍高。而表1及表3的分析数据表明, 红外光谱法平行实验的最大偏差为 $\pm 1.2\%$ 。这一实验偏差较之于上述两种分析方法之间的差异小得多。因此, 这一差异不可能是红外光谱法和碘量法本身带来的实验误差所致, 而是由于久效磷合成产物中的干扰组分带来的结果。

(2) 实验表明有时工业久效磷产品中存在反式异构体及同系物氯久磷一

$$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{ClCONHCH}_3, \end{array}$$
因碘量法不能排除这些非分析组分的干扰, 滴定所得为全部有关产物的
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ -\text{C}-\text{NHCH}_3, \end{array}$$
 因此分析结果偏高; 而红外光谱法所

选分析带为久效磷的特征吸收带, 不会受到异构体及同系物的干扰。由此可知, 碘量法分析结果比红外光谱法分析结果偏高的多少, 直接与反式异构体和氯久效磷在产品中的含量相关联。

(3) 文献报导在一般合成条件下, 产物中久效磷与反式异构体的含量比为80:20。而本文所用的久效磷样品, 无论是本所合成的产品, 还是国外公司提供的样品, 它们的核磁共振谱表明, 反式异构体的含量均很低, 顺反体的含量比约为94:6。从表3所列进口乳剂的分析结果来看, 碘量法的分析结果比红外光谱法的分析结果只偏高约2.5%, 这是因为, 国外的久效磷产品中并不含有类似的氯久效磷同系产物, 因此, 两种分析方法的差异只能是由反式异构体的存在而引起的(如果忽略掉两种分析方法本身的实验偏差的话)。由此可近似地计算出久效磷与反式异构体含量之比约为94:6, 而不是80:20。这一结果与核磁共振所得结果相一致。

(4) 若以工业久效磷中顺反体的比例为94:6, 便可以表2所列的几批工业小试产品中反式异构体的含量作出估计, 然后再以碘量法所得分析结果为三种有关产物的总和, 进而计算出各批产品中氯久效磷的含量。计算结果见表2。

由此看来, 当有明显的同系物干扰时, 采用碘量法分析是会带来与同系物含量大小相应的误差(当然异构体也会带来分析误差, 但比同系物要小得多)。应慎重处理。

(5) 关于久效磷的化学命名法, 各文献所载不同。中文命名现已统一为0,0-二甲基-0-(1-甲基-2-甲胺基甲酰乙烯基)磷酸酯。这里显然包含了顺反异构体在内。国外文献命名为3-(二甲氧基-磷酰氧基)-N-甲基-顺式-丁烯酰胺及3-羟基-N-甲基-顺式-乙烯酰胺基磷酸二甲酯。从药效、化学合成以及红外分析的实验结果看, 农药商品名称久效磷是专指顺式异构体而言。为避免因概念上的混淆而造成合成与分析工作上的混乱, 建议对久效磷的中文命名以“一顺一式丁烯酰胺”或“一顺式-丁烯酰胺基磷酸酯”为妥。

久效磷及其付产物氯久效磷的核

磁共振波谱分析方法研究

杨世宗、王作琴、毕延文

(沈阳化工研究院)

一、前言

久效磷是高效低毒的有机磷杀虫剂，化学名称为0,0-二甲基-0-(2-甲胺甲酰-1-甲基烯基)磷酸酯，其合成原油中含有多种异构体和原料杂质。久效磷合成品的部分定量分析方法有红外光谱法、化学法、薄层色谱和气相色谱法，但这些方法都不能同时测出其主要成分久效磷顺、反异构体的含量。在质子核磁共振波谱图中这些化合物的烯碳上甲基化学位移差都大于0.12ppm，久效磷顺、反异构体的烯氢化学位移差为0.5ppm，说明用核磁共振法同时对它们作定量测定是可能的。已经配制成乳剂的久效磷，因为乳化剂峰不与这些峰重叠，也能作直接定量测定。本文提出了用核磁共振波谱(氢谱)法定量这四种异构体的方法，并且分析了小试验合成品、工业原油和进口农药乳剂，得到较满意的结果。

二、定性鉴定

虽然已经有类似化合物的氢和碳-13谱和久效磷的碳-13谱研究，但还未见到完整的久效磷氢谱核磁共振波谱参数报导。我们由久效磷纯品(顺式体)、氯久效磷混样品以及久效磷原油波谱图的解析中测定了久效磷顺、反异构体和氯久效磷顺、反异构体的氢谱核磁共振波谱参数，列于表1。

表1 核磁共振参数表(CDCl₃为溶剂)

化合物	化学结构	化学位移(PPm)				P-H偶合常数		
		δa	δd	δc	δc	³ Jp-Hc	³ Jp-Ha	³ Jp-Hd
久效磷 顺式体		2.40	2.80	3.87	5.86	11	<1	~1
久效磷 反式体		2.12	2.80	3.87	5.36	11	<1	~1

氯久效磷 顺式体	$ \begin{array}{c} \text{a} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} - \text{C} = \text{C} - \text{CONHCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{c} \qquad \qquad \text{b} \\ \text{Cl} \end{array} $	2.60	2.83	3.77	12	2
氯久效磷 反式体	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} - \text{C} = \text{C} - \text{CONHCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{c} \qquad \qquad \text{d} \\ \text{CH}_3 \qquad \text{Cl} \\ \text{a} \end{array} $	2.22	2.87	3.88	12	2

1. 作为对各种样品进行定性鉴定时的依据。图谱中NH峰的化学位移随样品和温度的变化,在6.0~6.8ppm之间移动;—CONHCH₃中CH₃由于受阻旋转有时为稍宽的单峰,有时为二重峰;烯氢在分辨率高时为化学位移很相近的两组二重峰,分辨率低时为一个稍宽的峰;久效磷的烯碳上甲基在分辨率高时为两个单峰,分辨率低时为一个稍宽的单峰。

三、定量测定

我们选用CHCl₃作内标进行定量。在核磁共振波谱中使用内标法定量时,必须使选定的内标峰与样品的选定分析峰处在同样的辐照条件下,并且其自旋晶格弛豫时间T₁要尽量相近。用CHCl₃作内标时,其化学位移靠近久效磷的烯氢峰,在发射脉冲的频谱中辐照它们的电平几乎相等,而且它们的周围没有其他峰干扰,准确度较高。它们的自旋—晶格弛豫时间经过测定,在未脱气的样品中CHCl₃为4.4秒,烯氢的为3.6秒,当多次扫描时,重复周期大于60秒就可以得到克分子峰面积相等的结果。选用其它内标物,以烯碳上甲基为选定分析峰也可以,但仪器分辨率低时,有些峰的峰底变宽,相互间稍有重叠,分析误差会增大。氯久效磷没有烯氢,其含量可以在高分辨谱图上按其烯碳上甲基峰与久效磷顺式体甲基峰的面积相对比计算出来。

分析样品时,在5mm样品管中用0.01毫克分度的天平称量30—50毫克样品及25—30毫克CHCl₃,以氘代丙酮作溶剂。为节省氘代溶剂,可以加入适量的CS₂,使溶剂在样品管中约高25毫米,摇匀待测,记谱时相位须仔细调节,信号放大倍数要适中,使积分曲线的阶梯尽量平直,在WH-90谱仪上设置扫描重复时间60秒,脉冲宽度4微秒,偏场4550H_z,数据点8K或4K,

氯久效磷顺、反异构体的含量按下列公式计算:

$$A_i\% = \frac{W_i}{W_{\text{样}}} \times 100\% = \frac{P_{\text{M久}} S_i W_{\text{标}}}{W_{\text{标}} S_{\text{标}} W_{\text{样}}} \times 100 \quad (1)$$

式中A_i——久效磷顺式或反式异构体含量;

P——内标物质的纯度,本方法用的CHCl₃出厂标称值为99.5%;

M_久——久效磷的分子量,取为223; M_标——内标CHCl₃的分子量;

S_i——久效磷顺式或反式异构体烯氢峰的面积积分值;

W_i——样品久效磷顺式或反式体的重量;

W_标——内标物CHCl₃的重量;

W_样——样品的重量,

氯久效磷的含量按下列公式计算:

$$Bi\% = \frac{SiM_{氯久\%}}{S_{久顺}M_{久}} \times A_{久顺}$$

式中Bi——氯久效磷顺式或反式异构体含量;

M_{氯久}——氯久效磷分子量, 取为257.5;

M_久——久效磷分子, 取为223;

Si——氯久效磷顺式或反式异构体烯碳上甲基峰的积分值;

S_{久顺}——久效磷顺式体烯碳上甲基峰的积分值;

A_{久顺}——由公式(1)计算得的久效磷顺式体的含量。

分析数据见表2~3, 表中同时列入化学分析结果, 以作比较。

从表3中m—10的8次测定数据可以看出, 本方法的最大实试偏差久效磷顺式体为1.5%, 反式体为1.0%, 它们的标准偏差顺式体为0.4921, 反式体为0.3563。

表2. 工业原油及进口乳剂的分析结果

样 品	久效磷含量(%)		氯久效磷含量(%)		化学分析 结果(%)
	顺式体	反式体	顺式体	反式体	
青岛137	63.4	<1	2.8	7.5	55.8
青岛119	51.1	<1	6.9	13.3	48.9
青岛ch	52.5	<2	8.2	14.0	55.4
台乳	30.4	<1	<1	6.2	34.0
青岛纯品	96.5	NR*	NR	2.2	96.0

*NR——没有观察到。

表3 小试验合成品的分析结果

样 品	久效磷含量(%)		氯久效磷含量(%)		化学分析 结果(%)
	顺式体	反式体	顺式体	反式体	
m—10	71.5	5.4	1.8	3.6	83.0
	71.2	5.9			
	72.1	6.1			
	71.7	5.2			
	71.7	5.6			
	72.5	5.1			
	71.3	5.9			
	71.0	5.5			

m-9	68.3	5.0	1.3	6.2	80.7
m-11	68.8	4.6	1.7	5.9	79.2
m-12	56.5	4.9	2.6	5.0	66.3
S-10	59.8	4.7	3.1	6.4	69.5
S-9	67.0	5.2	2.8	6.3	80.6

四、讨论

(1) 计算公式(1)中 $Ai \propto P$, 公式(2)中 $Bi \propto Ai$, 即计算得的含量都与内标物质的纯度 P 成正比。 $CHCl_3$ 的出厂标称为99.5%, 实际不一定这么纯, 但即使纯度为98%, 对主要成分久效磷顺式体计算值的影响也小于1.0。

(2) 由表2—3的数据可以看出。化学法对纯品及小试产品的分化析结果与核磁共振法四组分之和很接近, 但对工业原油的分析结果相差较大, 其原因可能是化学法以滴定 $-CONHCH_3$ 基团来定量, 容易受杂质干扰。

(3) 文献报导久效磷顺、反异构体的相对比为94:6, 氯久效磷顺, 反异构体相对比为55:45但是由表2—3的数据可以看出, 实际样品中没有这种固定关系。在专门合成的氯久效磷样品中, 我们也测到顺、反异构体的相对比为55:45, 但表2-3中全部样品中反式体都比顺式体多, 而且没有固定的相对比例。

3911的红外光谱定量分析研究

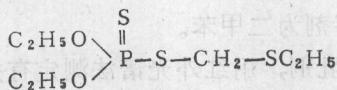
荆煦瑛 陈文驹

(南开大学元素所) (南开大学物理系)

摘要: 本文利用红外光谱定量分析方法, 对有机磷杀虫剂3911工业品的有效含量进行了测定。发现, 用N₂paSareLa建议的 $1202cm^{-1}$ (8.32μ) 吸收带作为分析带时, 分析结果随基线的取法不同差异很大; 如果改用 $962cm^{-1}$ (10.4μ) 吸收带作为分析这一影响就小的多。此外还发现, 利用分析结果对基线选择的这一依赖关系, 可以检验杂质对分析带的影响程度, 并借此判断分析结果的准确度。

一、前言

有机磷杀虫剂3911, 又名甲拌磷(Thimet), 化学名称是O, O-二乙基-S-(乙硫基甲基)二硫代磷酸酯, 化学结构式为



3911纯样品为无色透明的粘稠液体，有臭味，经二次减压蒸馏提纯，沸点 $85^{\circ}\text{C}/0.15$ 毫米汞柱；工业原油为棕色油状物。

3911工业产品的分析，可用极谱法和红外光谱法。本文采用红外光谱法对3911工业产品的有效含量进行了测定。

二、实验方法

采用 CS_2 溶液法。以10毫升容量瓶配制浓度适当的3911纯样品溶液若干个，以0.1毫米厚的固定液体吸收池测定溶液的光谱，分别以 1202cm^{-1} 和 962cm^{-1} 作为分析带，用基线法计算光密度，制作光密度~浓度的标准曲线。在同样条件下测定3911工业产品溶液的光谱。工业产品溶液的适当浓度是使分析带的光密度尽可能的落在标准曲线的中央部分，以减少实验误差。

三、对3911产品的分析

1. 对工业原油的分析

N. PaSareLa在分析3911制剂时，建议采用 1202cm^{-1} (8.23μ) 吸收带作为分析带。我们在分析过程中发现，采用这一分析带所得的分析结果，随基线的取法不同相差甚大；如果改用 962cm^{-1} 带作为分析带，这一影响就小得多。表1是对一个工业原油的分析结果。基线的不同取法见图1

表1

分析带 分析结果 (%) 基线取法	962cm^{-1}	1202cm^{-1}
直接读数法	88.0	91.1
线法(1)	87.5	89.2
基线法(2)	87.4	87.8
基线法(3)	86.5	84.1

从表1可见，以 1202cm^{-1} 带作为分析带，所取基线不同，分析结果差异很大。基线(1)和取基线(3)所得有效含量之差高达5%以上；若以 962cm^{-1} 带作为分析带时，这一差异就小得多，不到1%。

2. 对工业乳剂的分析

为观察乳化剂对分析的影响，首先分析了已知含量的样品。

工业乳剂的配方是3911工业原油：乳化剂：溶剂： $=75:20:5$ (%) 称为3911的75%工业乳剂。乳化剂的型号为2001-Y，溶剂为二甲苯。

先将3911标准样品按这一配方制成乳剂，用红外光谱法测定有效含量。标准样品仍用不带乳化剂的 CS_2 溶液。3911乳剂的 CS_2 溶液光谱见图2。分析结果见表2。

