

化工技术参考資料

农药丛刊

(内部資料·注意保存)

第 10 号

植物性杀虫药剂分析法

化学工业部技术司 合編
沈阳化工研究分院

1958. 10

植物性杀虫药剂分析法

华东农业科学研究所农业化学系

有毒植物中，可作杀除害虫用的，有烟草、鱼藤、除虫菊等各种制剂。这些植物性杀虫药剂，具有很多优点。第一、它们所含的杀虫有效成分虽低，但毒力很强。例如施用鱼藤制剂时，其药液中鱼藤酮含量虽稀释到十万分之二到十万分之五，对于一般害虫的防治，仍属有效；其次有些植物中的毒素，对于高等动物（特别是人畜）没有毒害。因此除虫菊剂和鱼藤剂，已经很广泛的被应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，更不是其他药剂所能和它比拟的；再次它们施用于植物上，安全可靠，在一般情况下，不会发生药害。最有意义的是有些植物性药剂，非但对于作物没有药害，反而会使它长得更好。例如过去应用烟茎或硫酸烟精治螟，结果使水稻生长繁茂，产量大增；又如农民用鱼藤药剂防治菜虫时，施过了药的蔬菜，生长肥硕。这种情况，并不完全是由于防治了害虫所产生的。还有它们一般都具有两种或两种以上的杀虫作用（如胃毒、触杀、熏蒸等作用），使它们的应用范围增广。例如除虫菊药剂可以杀死昆虫的种类，达13个目（如缨尾目、弹尾目、直翅目、缨翅目、同翅目、半翅目、鞘翅目、鳞翅目、双翅目、微翅目、寄生目、羽虱目、膜翅目等）；此外非昆虫纲的蜘蛛纲之壁虱目中，亦有若干种动物，可以被除虫菊剂所杀死。由于这些优点，使植物性杀虫药剂，能列入于优良药剂的范围之内。因此在目前虽有很多新兴的有机合成杀虫药剂出现，但是还是有它们存在和施用的价值。

可是植物性杀虫药剂，也有它的缺点，最大的如由于它所含的杀虫有效成分容易挥发和分解，以致保藏不好时，毒力会逐渐丧失，因此在市场上除虫菊花、鱼藤根等的价格，完全要根据它们的有效成分含量来决定。其次当它们在加工制剂后，成品中的杀虫有效成分，是否合乎标准，也要经过化验，庶不致在施用后，发生意外。烟草、鱼藤根、除虫菊花以及它们的各种制剂中有效成分的分析，一般都用A.O.A.C.上的方法。这方法经过我们多次使用，认为相当满意。由于化验烟草碱，鱼藤酮和除虫菊素等的方法，并不简单，初期从事化学工作的，很难掌握。所以我们把这种分析方法结合我们过去在化验工作中所得的一些经验体会，介绍出来，以供从事分析工作者参考：

（一）烟草碱（简称烟碱，俗称烟精）分析法（砷钼酸法）

1. 试药的调制：

1) 氢氧化钠溶液（15%）——溶解150克的氢氧化钠在1公升的蒸馏水中，制成15%的氢氧化钠溶液。

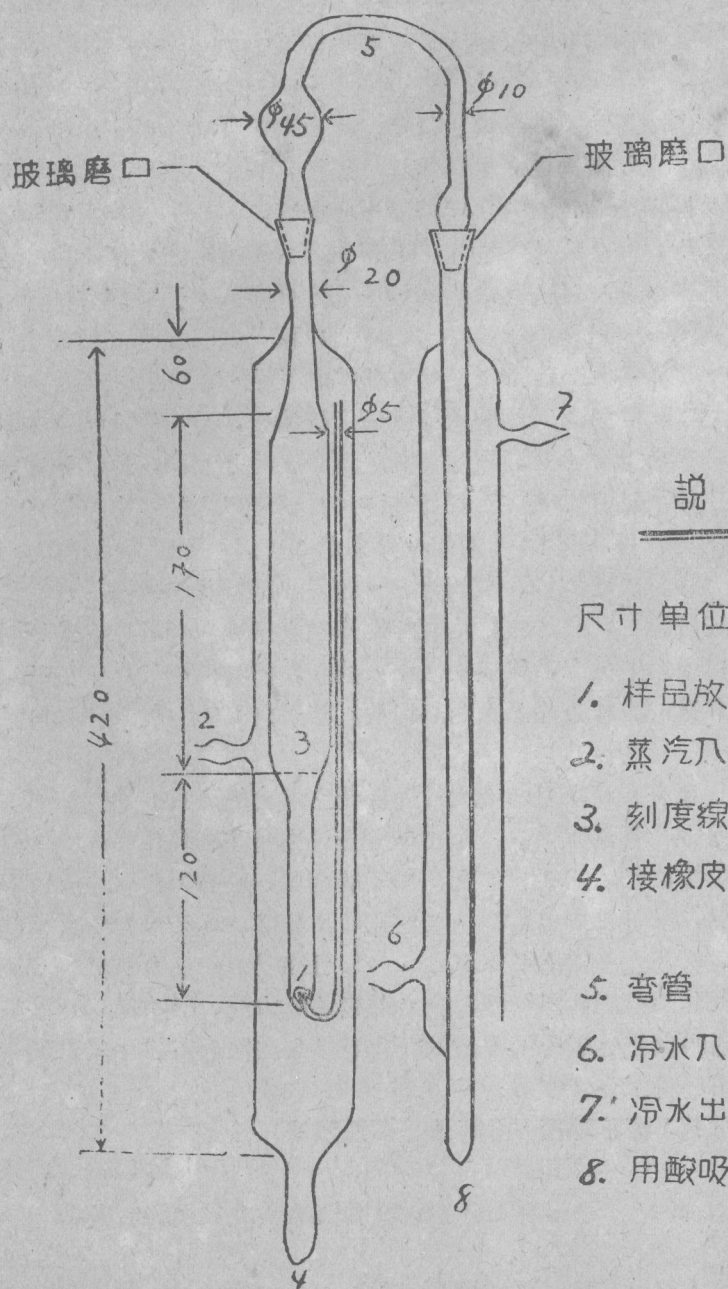
2) 稀盐酸溶液（1+4）——在4分体积蒸馏水中，加入浓盐酸1分体积，充分搅和，制成（1+4）的稀盐酸溶液。

3) 盐酸洗液（1+1000）——在1公升蒸馏水中，加入浓盐酸1毫升，充分搅和，制成（1+1000）的盐酸洗液。

4) 砷錫酸溶液 (12%) —— 溶解 120 克 砷錫酸 ($4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) 在少量的蒸餾水中, 然后稀釋至 1 公升, 制成 12 % 的 砷錫酸溶液。

2. 儀器的裝置和使用:

烟碱分析器 (見附图所示)



說 明

尺寸单位 毫米

1. 样品放置处
2. 蒸汽入口
3. 刻度线
4. 接橡皮管 (管上有夹子
夹紧)
5. 弯管
6. 冷水入口
7. 冷水出口
8. 用酸吸收蒸出之碱

烟 碱 分 析 器

这套烟碱分析器,有特殊的优点:在它蒸馏烟碱的时候,很快就能蒸完,不象用加道尔(Kjeldahl) 烧瓶或蒸馏烧瓶那样,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。弯管的两端和分析器及冷凝器连接的地方,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(如蒸馏水、氢氧化钠溶液、石蜡等)不使加过3的那条虚线部位。2是蒸汽入口处。4的地方接上一条橡皮管,管上有夹子夹紧;分析器内积有冷凝下来的水,就把夹子开一下,水从这里放出去。5就是弯管。6和7是冷水的进口和出口。8处接400毫升烧杯一只,烧杯里放稀盐酸溶液,是吸收分析器中蒸馏出来的烟碱溶液的。

3. 分析方法:

称取含有0.1—1.0克烟碱的样品置分析器中,用蒸馏水洗入,加入石蜡一小片,酚酞指示剂两滴,和15%的氢氧化钠溶液10毫升,然后在弯管的两端的磨口处涂上一些凡士林,装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夹子夹紧,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)的稀盐酸溶液10毫升,放在一只400毫升容积的烧杯中,再加入甲基橙一滴。把烧杯稍稍倾斜,承接在冷凝器的下面,使冷凝器的下端管口,浸在盐酸溶液内,这时就可以开始通入蒸汽,烟碱和水蒸汽经过冷凝器凝集到烧杯中,等到烧杯中接受的馏出液约有200毫升时,可以试验一下样品中的烟碱,是不是已经全部蒸馏出来。

烟碱的蒸馏工作完成后,先把烧杯轻轻向下移动,使冷凝器下端管口露出液面约1—2寸,并用蒸馏水洗滌(洗液接入烧杯中),接着就在烧杯里加(1+4)的稀盐酸溶液和12%的砷钨酸溶液各5毫升,搅和后,放置过夜。第二天,在烧杯的澄清液面上,加入1—2滴砷钨酸溶液,勿搅动,注意上层澄清液中,有无沉淀生成(假如还有沉淀产生,这说明砷钨酸的用量不够,可以再续加5毫升,搅拌后放置)。

最后用无灰滤纸过滤,将沉淀全部移入滤纸中,以盐酸洗液洗滌沉淀3—5次,再将沉淀连同滤纸,移入一已知重量的白金坩埚中(空坩埚须预先经过灼烧,并可以瓷坩埚代用)。烘干,并灼烧至沒有碳质存在时为止,置于干燥器中冷却,称取其残余物的重量。

烟碱存在量=残余物重量 $\times$ 0.1141。

4. 經驗和討論:

(1) 称取样品以含有0.1—1.0克烟碱作标准,如样品中烟碱含量很低,用量可改以0.05—0.10克的烟碱为标准,因为烟碱分析器的容量不大,样品用量过多时,可以影响蒸馏工作。一般烟草制剂和烟草中的烟碱含量约如下表所述:

品 名	烟 碱 含 量	品 名	烟 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 烟 精	40 %
板 烟	1.3 %	純 烟 精	96 %

(2) 用蒸餾水把样品洗到烟碱分析器中,水的用量越少越好。因为分析器的容积太小,用水过多,泡沫容易冲过弯管。

(3) 加入氢氧化钠溶液要使稍稍过量(从酚酞指示剂的颜色来辨别)。因为烟碱是一种植物碱,遇到强碱后,就会游离,这样容易被蒸汽蒸馏出来。有时还可以在分析器中加上10克氯化钠来帮助烟碱的挥发(烟碱在水中的溶解度很大,加入食盐使烟碱容易跑出来)。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馏出液跑到烧杯里来,这不会影响分析结果的。要是不采用这种烟碱分析器,而用500毫升的加道尔烧瓶来分析烟碱,那末还得在烧瓶中,放上一两块海浮石,以防止溶液的急剧沸腾。

这里所用的氢氧化钠溶液,可以5克氧化镁来代替。这样它在溶液中所生成的酸碱度,几乎是和氢氧化钠溶液相当的,因为氧化镁饱和溶液的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,不致产生不良影响;而当氢氧化钠过量时,有时会使样品中烟草碱以外的某些物质,随同烟草碱一并蒸馏出来。

(4) 分析器中,加入氢氧化钠后,就会有烟碱跑出来;为了防止损失,先在冷凝器下部,用盛有稀盐酸溶液的烧杯接好,等氢氧化钠溶液加完后,立刻把弯管接上。

(5) 烟碱遇到盐酸,立刻生成不游离的盐酸烟碱。要是样品中的烟碱含量很多,烧杯里的盐酸量不够时,可以从甲基橙的颜色看出来,这时就要赶快加入一些盐酸溶液,否则烟碱会逃跑损失的。

(6) 试验烟碱是不是已经蒸完,可以用试管接取馏出液十余滴,加(1+4)的稀盐酸溶液和12%的砷钨酸各一滴,摇和后,试管中不发生混浊(没有沉淀物生成)即可。

(7) 加砷钨酸的时候,要慢慢地一滴一滴的加,随加随拌,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结晶体。有时也可以不放置过夜,而在水浴锅上加热一小时来过滤的;但终不如放置过夜为好。过滤前,可以用玻璃棒将沉淀搅动,假如沉淀很容易沉落下来,并都成为很好的针状结晶体,那就很容易过滤和洗涤了。

(8) 沉淀洗涤的次数,要沉淀物中不再吸着有多余的砷钨酸为适宜;因为多余的砷钨酸存在,可以影响分析结果。所以在最后一次洗涤时,用试管接取洗液5—10毫升,加入几滴烟碱馏出液,试管中如无沉淀生成,这就证明洗涤的次数已够。

(9) 沉淀过滤,可以采用哥氏坩埚(Gooch Crucible)。坩埚中铺以石棉,先在105°C烘箱中烘过,然后过滤洗涤;最后把坩埚连同沉淀放在105°C的烘箱里3小时,称它的重量即可。这样有几个优点:①避免在灼烧时发生氧化不完全的情形而影响结果;②哥氏坩埚上的沉淀,不必洗除,可继续作第二次过滤,以节省时间。

(10) 用哥氏坩埚过滤,沉淀可先在低温下烘干,再在600°C的高温熔炉(Muffle Furnace)中灼烧,时间约一小时半。但在未过滤以前,哥氏坩埚和石棉也需先烘干后,放在600°C的高温下灼烧半小时,否则所得的结果,会发生差异的。

(11) 如用哥氏坩埚在105°C烘干的方法(如(9)所述),计算烟碱的公式如下:

$$\text{烟碱存在量} = \text{残留物重量} \times 0.1012$$

(12) 烟碱和砷钨酸生成砷钨酸烟碱($2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)它在30—60°C下干燥时不发生变化,但是在100°C以上干燥时,就变为没有结晶水的盐,它的分子式是: $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3$ 砷钨酸有好几种,如 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$,它们和烟碱不生成结晶状的沉淀,所以我们不能采用。合用的一种是 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 。这种砷钨酸需要是一种白色或淡黄色的结

晶体，不能带綠色，它的水溶液不能呈混浊状，也不宜带有綠色的。

(13) 我国各地所产烟草的烟草碱含量分析（見下表）：

样 品 名 称	产 地	烟 精 含 量	备 注
金堂大毛烟	四川金堂	※2.78%	摘自科学农业 1 卷 1 期
金堂么烟	四川金堂	※2.71%	摘自科学农业 1 卷 1 期
金堂甲乙烟	四川金堂	※3.08%	摘自科学农业 1 卷 1 期
金堂柳叶烟	四川金堂	※3.37%	摘自科学农业 1 卷 1 期
么烟烟筋	四川金堂	※1.54%	摘自科学农业 1 卷 1 期
大毛烟烟筋	四川金堂	※1.57%	摘自科学农业 1 卷 1 期
益都佛光	山 东	3.62%	摘自山东农科所1950年上 半年工作总结报告
益都佛光			同 上
肥城烟叶	山 东	3.03%	
柳州烟叶	广 西	3.59%	摘自广西农业 1 卷 3 期
白土烟叶	广 西	2.79%	摘自广西农业 1 卷 3 期
恭城烟叶	广 西	3.66%	摘自广西农业 1 卷 3 期
上林烟叶	广 西	2.82%	摘自广西农业 1 卷 3 期
上思烟叶	广 西	3.33%	摘自广西农业 1 卷 3 期
北流烟叶	广 西	4.52%	摘自广西农业 1 卷 3 期
玉林烟叶	广 西	4.05%	摘自广西农业 1 卷 3 期
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%	上海頤中烟草公司供給
兰州水烟	甘肃兰州	3.08%	在上海市場购得
新都烟叶	四 川	3.89%	在成都市場购得
新都头烟	四 川	2.43%	在成都市場购得
新都青烟	四 川	3.03%	在成都市場购得
什都烟叶	四 川	2.67%	在成都市場购得

※烟精含量以干物量計算。

(二) 魚藤分析法 (結晶法)

甲、总抽出物 (Total Extract) 的測定方法：

1. 測定方法：称取魚藤粉 5 克，置索氏浸漬器 (Soxhlet Extroctor) 中，用乙醚在水浴鍋上回流 48 小时，仍在水浴鍋上将浸出液蒸濃，滤除濃縮液里的不溶物，把滤液放在一只已知重量的燒杯中，用水浴鍋将乙醚緩緩蒸除，最后在 105°C 烘箱中烘焙，至重量不变时为止。

經驗和討論：

(1) 魚藤分析法中，測定总抽出物或分析魚藤酮 (Rotenone) 时，要先把所有的玻璃用具，洗净烘干，勿使有水滴存在。

(2) 魚藤粉样品要磨得很細，至少要能全部通过 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，在水浴鍋上回流。因為魚藤粉中的有效成分在氯仿中比較容易溶解，所以回流的時間只要三小時，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，但是在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，作魚藤酮分析試驗。否則樣品太少，影響結果。又因為測定總抽出物時，樣品中沒有加活性炭去除浸漬液的色素；同時在水浴鍋上回流較長的時間，可能有少量的魚藤酮，受熱分解，所以採用這簡便手續來分析，結果是不很正確的。

(5) 魚藤根中的殺蟲有效成分，除了魚藤酮（ $C_{23}H_{22}O_6$ ）以外，還有 Deguelin、（ $C_{23}H_{22}O_6$ ）、Tephrosin（ $C_{23}H_{22}O_7$ ）、Toxicarol（ $C_{23}H_{22}O_7$ ）、Sumatsol（ $C_{23}H_{22}O_7$ ）等。它們的分子構造都和魚藤酮有相同的中心體，所以總稱為擬似魚藤酮（Rotenoido）。總抽出物的多寡，不能決定樣品中魚藤酮的含量，但可以決定殺蟲效力的大小。因為樣品中抽出物多，而魚藤酮的含量不高時，擬似魚藤酮的含量一定多，所以殺蟲效力也就大。這告訴我們魚藤根的价值，不僅以魚藤酮的多少為標準，還要从它的總抽出物量來決定。由樣品中魚藤酮量和苯抽出物量來計算它的殺蟲有效成分的魚藤酮相當量（Equivalent Rotenone）可以採用下面的公式：

$$\text{殺蟲效力（相當魚藤酮量）} = \text{魚藤酮} + \frac{\text{苯抽出物} - \text{魚藤酮}}{2}$$

乙、魚藤酮（Rotenone）的分析方法：

1. 試藥的調劑：

(1) 四氯化碳魚藤酮飽和溶液——魚藤酮在四氯化碳里的溶解度在20°C時，為0.6%。現在我們可以稱取純魚藤酮4克，放到500毫升的四氯化碳中，在水浴鍋上加熱，用玻璃攪拌，使魚藤酮全部溶解，放置待冷，有白色晶體沉析出來，這證明四氯化碳溶液已經達飽和點，可輕輕泄取上層澄清液應用。

(2) 乙醇魚藤酮飽和溶液——魚藤酮在乙醇中的溶解度在20°C時，為0.2%。我們可以仿照上述配制四氯化碳魚藤酮飽和溶液的方法，用純魚藤酮1克，在400毫升的乙醇中，來調制乙醇魚藤酮飽和溶液。

2. 分析方法：

稱取魚藤粉30克，活性炭10克，充分混合，放在一只只有玻璃塞子（可用軟木塞代替）的500毫升圓錐燒瓶中，加入氯仿300毫升（氯仿的溫度要用溫度計量過，然後記錄下來），用塞子塞緊（最好用繩子捆牢）搖和，然後放在振動機上搖動4—5小時，放置過夜（最好能在振動機上搖動過夜），用折紙漏斗過濾。把濾液裝在一只圓錐燒瓶中，用塞子塞好，再把濾液的溫度校正到和原來氯仿的溫度一樣。

量取濾液200毫升，放在一只500毫升的圓錐燒瓶中，在水浴鍋上蒸餾，收回氯仿。至濃縮液僅存25毫升時，把它移入1只125毫升的小圓錐燒瓶，用四氯化碳洗滌大燒瓶內的殘留物二、三次，使全部入小燒瓶內。置小燒瓶在水浴鍋上，蒸发至將干，把水浴鍋的溫度升高；同時用減壓方法，使剩余的一些溶劑，全部驅除。再在瓶里加入四氯化碳15毫升，用同法將它蒸发驅除，如是者兩次。

量四氯化碳25毫升置燒瓶中，略加微溫，使浸出物全部溶解，把燒瓶放在0°C冷卻數分鐘（可以把燒瓶放入冰箱或在水浴鍋里放上冰塊）再在瓶里投入几粒魚藤酮四氯化碳晶體

(Rotenone- CCl_4 Solvate) 將瓶口塞緊，輕輕搖動，至有大量結晶體生成即可。這時可以將燒瓶和四氯化碳魚藤酮飽和溶液，同時放到冰箱里去，放置過夜。

經過 17—18 小時後，將燒瓶取出，在已知重量的石英坩堝 (Quartzgloss Filter) 上，迅速用抽氣過濾。把晶體完全移入坩堝內，以適量的 (通常為 10—12 毫升) 冰冷四氯化碳魚藤酮飽和溶液，充分洗滌燒瓶和坩堝中的晶體，將吸著的母液洗除乾淨。最後將坩堝在抽氣濾瓶上抽氣五分鐘。再放在 40°C 中干燥，至重量不變時為止 (通常為 1 小時)，這樣所得的就是粗魚藤酮四氯化碳晶體的重量。

將坩堝里的晶體取出，輕輕用磁匙壓碎，充分攪和，稱取晶體 1 克 (精密稱量) 放入一只 50 毫升的圓錐燒瓶中，加入 10 毫升乙醇魚藤酮飽和溶液，用軟木塞塞緊，搖動數分鐘 (記錄這時的室溫) 放置過夜 (至少四小時)。在同溫度下 (校正溫度方法同前)，用已知重量的石英坩堝，在抽氣瓶上過濾 (可以用哥氏坩堝代替)，將晶體全部移入坩堝內，并用乙醇魚藤酮飽和溶液洗滌 (通常用量為 10 毫升)，最後在抽氣瓶上抽氣 3—5 分鐘，再在 105°C 烘箱中烘至重量不變時為止 (通常為一小時)。

3. 計算方法:

設粗魚藤酮四氯化碳晶體的用量為 R ， CCl_4 克，純魚藤酮用量為 R 克，分析所得魚藤酮的重量為 W 克，則 20 克樣品中：

$$\text{純魚藤酮含量} = (W \times R_{\text{CCl}_4} + 0.07) - R \text{ (克)}$$

這裡 0.07 克，是魚藤酮溶解在 25 毫升四氯化碳中的校正數字。

4. 經驗和討論:

(1) 魚藤酮樣品中，如魚藤酮含量在 7% 以上，樣品用量可以減少至魚藤酮含量約為 2 克時即可。又如樣品中魚藤酮含量和總抽出物的比大於 40% 時，樣品用量以含有 1.0—1.5 克魚藤酮作標準。操作時用氯仿浸漬四次，後三次浸漬中，每次均用氯仿 200 毫升 (第 1 次浸漬時氯仿用量和時間，完全和分析方法上同)，浸漬時間為 2 小時。每次浸漬後，可加以過濾，但濾紙上的殘渣，仍須移入燒瓶內，參加下一次的浸漬。最後將 4 次所得的浸出液，合併在一塊，在水浴鍋上蒸餾，收回氯仿，至容積僅存約 25 毫升時，再照上面的分析方法進行。

(2) 活性炭的作用，是吸除浸漬液中的色素，所以不一定要用活性炭 (Active Carbon)。骨炭 (Animal Charcoal) 和去色炭 (Decolorizing Carbon) 都可以應用。

(3) 用折紙漏斗過濾時，漏斗上要蓋一塊平面玻璃，防止氯仿的揮發；濾液可用 1 只 500 毫升的圓錐燒瓶接取。過濾完畢後，立刻用軟木塞塞緊。

(4) 校正濾液的溫度，可在水浴鍋內放水或加熱來進行。但測量濾液的溫度，動作要迅速，燒瓶要塞緊，以防氯仿揮發，影響分析結果。

(5) 用四氯化碳洗滌燒瓶內的殘留物時，可以在水浴鍋上略略加熱，這樣能使殘留物容易溶解到四氯化碳中去。

(6) 魚藤酮在四氯化碳中時間太長，有分解的可能。所以在驅除濃縮物中溶劑時，要採用減壓方法。這可以在 125 毫升容積的燒瓶口，塞上一只軟木塞，塞子中央有一小孔，裝上彎玻璃管一根，把玻璃管的另一端，直接接到抽氣機上。在進行這一工作時，要很細心，一面把燒瓶在水浴鍋上搖動；因為在抽氣的時候，濃縮物會發生很多泡沫，抽氣機減壓太大時，泡沫會被抽出到外面來。所以一面要防止這種情形發生，泡沫升得太高了，就停止抽氣，到泡沫降下去時再抽，直到抽干時為止。目的在把殘留的氯仿，全部驅除。因為氯仿

对魚藤酮的溶解度太大，氯仿的存在，可以影响分析结果的。

(7) 因为氯仿的抽出物，能够全部溶解在四氯化碳中。所以在第一次加入四氯化碳，并加热后，如有不溶物存在，可加以过滤，并用热四氯化碳洗涤；然后把滤液和洗液，并合在一块，进行试验。

(8) 魚藤酮是无色、无臭、无味六边形薄片的结晶体，融点是 163°C ，能溶解在多种有机溶剂内；它在氯仿、苯和四氯化碳中，常含有一分子结晶溶媒。在醋酸中，含有二分子溶媒。在乙醚和乙醇中，就没有这种现象发生。魚藤酮四氯化碳晶体的分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6 \cdot \text{CCl}_4$ ，是由一分子魚藤酮和一分子四氯化碳结合而成的。

(9) 假如最后在四氯化碳溶液中，生成的结晶体太少，这时可以在烧瓶中加入 1 公分（精密称量）純魚藤酮，略略加热，使其溶解，然后照分析方法在 0°C 时投入几粒魚藤酮四氯化碳晶体，使大量结晶生成出来。最后等魚藤酮重量分析出来，可以把这用量减去，得最后结果。至于结晶体太少的原因，如苏门答拉所出产的魚藤根，它的魚藤酮在浸渍液中，根本不能结晶，或只有一部分能够结晶出来，这种不能结晶的魚藤酮，称为隐藏状态者，现在加入了純魚藤酮 1 公分，它可以使隐藏性的魚藤酮，随同结晶而出。

(10) 有时因为魚藤酮四氯化碳晶体在饱和溶液中，不容易结晶出来，所以加入几粒魚藤酮四氯化碳晶体，以作诱导。因为这几粒晶体的重量很轻，所以不加计算。

(11) 如无石英坩埚，可以哥氏坩埚代替。坩埚底中，可以用小圆滤纸一片，上面放一块磁板（Disk）作代用。

(12) 假如不需求得精确的结果，这里就可以把魚藤酮四氯化碳重量乘以 0.7（理论量为 0.72），得出魚藤酮在 20 克样品中的含量。

(13) 坩埚内的純魚藤酮晶体，可以放在 20°C 烘箱内烘 1 小时，然后称取其结果。

(14) 试验中多余下来的魚藤酮四氯化碳晶体，和最后分析所得的魚藤酮，都要保留下来，魚藤酮四氯化碳晶体在分析中，可用它来作诱导，純魚藤酮在调制四氯化碳和乙醇的魚藤酮饱和溶液，都是需要的。

(三) 除虫菊素分析法（汞还原法）

甲、除虫菊精 I（Pyrethrin I）的分析方法

1. 试剂的调制：

(1) 氢氧化钠醇溶液（0.5 N）——溶解 20 克的氢氧化钠在 1 公升的乙醇（96%）中，制成 0.5 N 的氢氧化钠溶液。

(2) 氯化钡溶液（10%）——溶解 100 克氯化钡在 1 公升的蒸馏水中，制成 10% 的二氯化钡溶液。

(3) 稀硫酸溶液（1 + 4）——在 4 分蒸馏水中，加入浓硫酸 1 分，充分搅和，制成（1 + 4）的稀硫酸溶液。

(4) 氢氧化钠溶液（0.1 N）——溶解 4 克的氢氧化钠在 1 公升的蒸馏水中，制成 0.1 N 氢氧化钠溶液。

(5) 金尼格氏试剂（Deniges Reagent）——在 40 毫升的蒸馏水中，加入黄汞（即黄色氧化汞）4 克，搅拌，使成糊状，缓缓加入 20 毫升浓硫酸，最后加入 40 毫升的蒸馏水，继续搅拌，至全部溶解为止；取出制成的溶液 10 毫升，加入一氯化碘溶液数滴，再用标准碘

酸鉀溶液來滴定它。

(6) 一氯化碘 (Iodine monochloride ICl) 溶液——溶解10克的碘化鉀和6.44克的碘酸鉀在75毫升蒸餾水中，再加入75毫升的濃鹽酸和5毫升的三氯甲烷（即氯仿）；把溶液攪和後，裝在有玻璃塞的量液瓶里，最後加入稀碘化鉀或碘酸鉀溶液，來校正三氯甲烷中的碘色（淡紅）至淺淡（無色）為止。倘若碘色很濃，要先用濃度較高的碘酸鉀液滴入，至顏色稍淡，再加入0.01分子濃度（0.01M）碘酸鉀溶液，至終點時為止。一氯化碘溶液，不用時要放置在暗處；用的時候要再用碘酸鉀溶液來校正它。

(7) 飽和食鹽溶液——溶解氯化鈉於蒸餾水中，至不再溶解為止，使稍過量，得飽和食鹽溶液。

(8) 標準碘酸鉀溶液（0.01分子濃度0.01M）——先把純淨的碘酸鉀晶體在 105°C 下干燥，稱取此藥品2.14克，溶解在蒸餾水中，稀釋成1公升。此溶液1毫升相當於0.0044克的除蟲菊精I不必另加校正。

2. 分析方法：

稱取含有20—75毫克除蟲菊精I的除蟲菊粉（約為12.5—20克）於索氏浸漬器中，用石油醚在水浴鍋上回流7小時，抽提完後，蒸發石油醚至大約40毫升，塞緊燒瓶，置於冰箱中，保持 0.5°C ，至少2小時（最好能放置過夜）。在玻璃漏斗內，置入小塊棉花，並以預先冷卻之石油醚將其浸濕，將冷石油醚溶液濾過棉花，置於250毫升的三角燒瓶內，加預冷石油醚20毫升於抽提燒瓶中，並以有橡皮頭之玻璃將瓶內膠狀物刮下，搖洗瓶內物勿過久，以免冷洗液變熱。然後濾過棉花入三角瓶，重複此手續2次，每次用石油醚10毫升。然後將這石油醚溶液，仍放在水浴鍋上加熱回收，註除蟲菊浸出液稍冷，在瓶中加入15—20毫升的0.5N氫氧化鈉醇溶液，搖和，再用回流冷凝器（Reflux Condenser）在水浴鍋上加熱1—2小時，使瓶里的溶液沸騰，稍冷後，把作用液移入600毫升的燒杯內，再用水在瓶里洗滌三、四次，這洗液也並在作用液里。

在燒杯里加水，使溶液的總體積成為200毫升，攪和後，在燒杯中放玻棒1根和海浮石（Pumice Stone）2塊，用直接火加熱，使溶液沸騰，驅出作用液內的酒精，至液體體積蒸發成150毫升時，即可停止。

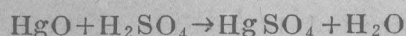
先在250毫升容積的量液瓶里，加入助濾粉（Filter Coll）1克和10%的氯化鋇溶液10毫升。然後把燒杯中的濃縮液移入量液瓶內，再用水洗滌燒杯3次，把洗液也放進量液瓶里。接着在量液瓶里加水，使總體積成為250毫升，用瓶塞將瓶口塞緊，把瓶里的溶液搖和，用折紙漏斗把溶液濾進一只200毫升的干量液瓶中，接取這濾液200毫升移入400毫升的燒杯中，加入酚酞指示劑一小滴，攪和後，用（1+4）的稀硝酸中和，至顏色消失，再多加入稀硫酸1毫升，攪和靜置，以待過濾（假如這濾液要放置過夜再濾，則需保持它為鹼性，可勿加酸）。

先在玻氏漏斗（Bucher Funnel）內放濾紙1張，用水潤濕；再把助濾粉放在燒杯里，加水攪動，使成懸濁液，倒進漏斗里，用抽氣機抽干。這對助濾粉就會有薄薄的一層，分布在濾紙上，然後把上面的溶液來過濾，濾完後，使水洗滌漏斗兩三次，把濾液和洗液放進一只500毫升的分液漏斗中，用石油醚來抽提2次（每次用石油醚50克），用水洗滌石油醚抽出液兩三次（每次用水10毫升），用棉花一小塊，把石油醚濾進一只250毫升的分液漏斗中，再用石油醚5毫升來洗棉花，把從石油醚下層分離出來的水溶液和水洗液並在一起，作分析除蟲菊精II用。

石油醚和石油醚洗液也并合起来，与 0.1 N 的氢氧化钠溶液 5 毫升混合用力振荡，共摇 2 次（每次都摇用氢氧化钠 0.5 毫升）。把氢氧化钠液放入 100 毫升烧杯中再加入金尼格氏试剂 10 毫升，放置一小时，又加酒精 20 毫升和饱和食盐溶液 3 毫升；这时就会有氯化亚汞沉淀生成，加热至 60°C 用小滤纸过滤，把沉淀全部移进滤纸里，用 10 毫升的热酒精洗沉淀 1 次，和 10 毫升的热三氯甲烷洗沉淀 2 次。把沉淀连同滤纸，移入有玻璃塞子的 250 毫升圆锥烧瓶中，加入 30 毫升浓盐酸和 20 毫升水；冷却后，再加入 6 毫升的三氯甲烷（或四氯化碳）和 1 毫升的一氯化碘溶液，最后用标准碘酸钾溶液来滴定它。滴定的时候，要用力振荡，到三氯甲烷层里没有碘色存在（即无色时）为止。

3. 經驗和討論：

（1）調制金尼格氏试剂，加硫酸时，因为有热量发生，所以要慢慢地加，发热过高时就要停加，同时不断的搅拌。有时可以把烧杯预先放在冷水里，以帮助温度的下降。经过长时间的搅拌，假如黄汞不能完全溶解，可以滤去不能溶解的东西。黄汞加硫酸后，起下列的反应：



金尼格氏试剂的滴定手續，可以依照分析除虫菊精 I 的方法，从加盐酸 30 毫升处做起，滴定时所用的标准碘酸钾溶液数量，就作为空白試驗（Blank test）的校正数字。

（2）用石油醚来抽取除虫菊粉中的有效成分，石油醚的沸点越低越好，最高不要超过 80°C。没有石油醚的时候，可以用汽油来蒸馏，接收 80°C 以下的馏出物来作代用品。

（3）假如要分析的样品是除虫菊浸渍液或其他液剂，可以在 1 只有底的小玻璃管内（可切割小指形管的下部而成）称取样品 0.5 克（假定样品中含除虫菊精 20%），放入瓶中，直接加 20 毫升 0.5 N 的氢氧化钠醇溶液，然后用回流冷凝器加热 2 小时即可。

（4）假如所分析的除虫菊浸渍液样品中，有矿物油类，那么可以用吸液管吸取样品 25 毫升，（假定样品中含除虫菊精 0.5%）在圆锥烧瓶中与 20 毫升 1 N 之氢氧化钠醇溶液用回流冷凝器加热 2 小时，因为矿物油不易皂化，所以常常分成两层，这时把它放在 600 毫升的烧杯里，加水使溶液的总容积成为 200 毫升。加热，浓缩至 150 毫升，稍冷，把溶液倒进 1 只 500 毫升的分液漏斗中，把水的一层分开，放进 1 只 250 毫升的量液瓶里去，留在分液漏斗里的油，再用水洗一下，把洗液也放在量液瓶中，假如分液漏斗里有乳剂生成，可以加入 2—3 毫升的 10% 氯化钡溶液（加后勿摇动）来破坏乳剂，使水和油能各个分成两层。这时，再把水放进量液瓶里去，同时在这量液瓶中，要预先放上助滤粉 1 克和 10% 氯化钡溶液 10 毫升，接着照前面的分析方法做下去，分出来的矿物油中，已经没有除虫菊精存在了，可以抛弃。有时分析样品中含有香料和其他不皂化的杂质，如硫氰化物则 1 N 的氢氧化钠醇溶液的用量，要增加到 50 毫升，同时在赶走溶液内酒精的时候，要多用些水来稀释，然后再浓缩，因为酒精用量增加了，不容易完全驱除。

（5）加氢氧化钠醇溶液，回流蒸煮后，放置待溶液稍冷，加入少量蒸馏水稀释，然后把溶液摇合，移出，这是一种皂化作用。使除虫菊精 I 和除虫菊精 II 分解为菊一羧酸（Chrysanthemum Monocarboxylic acid）和菊二羧酸（Chrysanthemum Dicarboxylic acid）的钠盐。

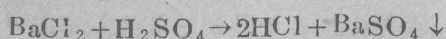
（6）蒸馏作用液里的酒精时，必需谨防杯中溶液会突然沸腾，泡沫溢出杯外。蒸发时，假如有多量泡沫发生，须使火稍小（只需保持溶液沸腾不要太剧烈）同时可以加入二、三滴

戊醇 (Amyl alcohol) 来减少它所发生的泡沫。

(7) 在作用液里加氯化鋇的目的, 是使浸漬液中的杂质如松脂、叶绿素等 (原存在于除虫菊粉中的) 沉析出来, (除虫菊酸仍存留在溶液内) 但是这些沉淀出来的鋇化物, 有的象胶状体, 有的质点太小, 不好过滤; 所以同时加用助滤粉。当作用液和洗液倒进 250 毫升的量液瓶中时, 不能摇动, 严等瓶中加水至总体积成 250 毫升后再摇动, 因为摇动后发生泡沫, 加水时不容易有标准。

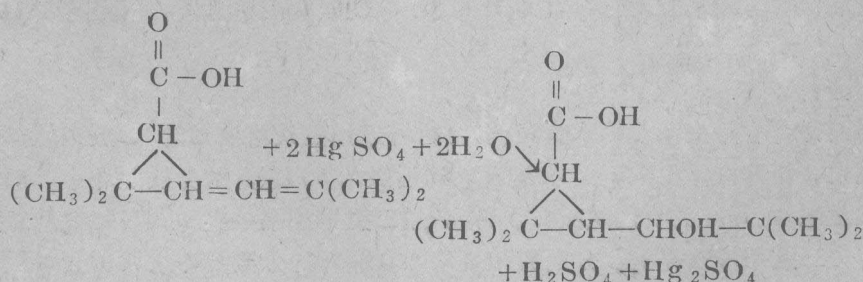
(8) 滤液要放置过夜时, 一定要使它成碱性, 假如已经加过硫酸, 可以再加入稀氢氧化钠溶液, 使滤液仍呈红色, 因为其酸性溶液放置时间过长, 能够使一部分的除虫菊酸随同其他沉淀物一同分离出来。

(9) 在加硫酸中和时, 需要搅拌, 这时有白色沉淀物产生, 这由于过量的氯化鋇和硫酸作用, 生成了硫酸鋇缘故。



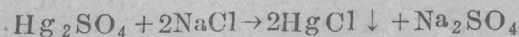
(10) 溶液里加上过量的硫酸后, 除虫菊酸的钠盐; 就分别生成成为菊一羧酸和菊二羧酸。用石油醚抽提时, 菊一羧酸就跑到石油醚中, 菊二羧酸在石油醚中的溶解度较小, 所以仍留在酸性水溶液内。然后又把石油醚和氢氧化钠溶液共摇, 使菊一羧酸仍回复成钠盐, 从石油醚中抽提出来。石油醚和氢氧化钠溶液共摇的时候, 可能有白色泡沫发生, 这时需稍待片刻, 再把两层液体分开。假如泡沫不能消失, 这时可把泡沫连同氢氧化钠溶液一同分出去, 作除虫菊精 I 分析用。

(11) 加金尼格氏试剂后, 放置时间是 1 小时, 不能放置过夜, 也不宜放在日光下, 1 小时后, 就需要立刻进行滴定工作, 这时菊一羧酸把硫酸汞还原成硫酸亚汞。



为了防止其他不饱和的有机化合物, 也会使 $\text{Hg}^{++} \rightarrow \text{Hg}^+$ 所以加金尼格氏试剂和滴定工作, 要一次做完才好。除虫菊一羧酸遇到了金尼格氏试剂发生了一连串的不同颜色, 先成红色, 渐变成紫色, 后变为蓝色, 最后变为青色, 这种颜色的反应很明显, 当溶液中菊一羧酸的含量在 1 毫克时, 也能检查出来, 所以在加了金尼格氏试剂后, 溶液内不发生颜色反应的, 就是没有除虫菊精 I 存在的表示。

(12) 加了饱和食盐溶液, 就有氯化亚汞白色沉淀生成, 作用如下:

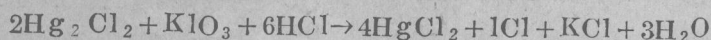


这里可以不过滤, 把作用液放在离心机中摇动, 使氯化亚汞沉淀到下面, 把上层液轻轻倾泻出去 (有时液面浮有白色沉淀一层, 它是一种油脂不是氯化亚汞, 可以倾去)。热酒精和三氯甲烷洗涤时, 也可以用离心机摇动 (酒精和三氯甲烷, 可以分别放在试管中, 试管内放海浮石, 然后在水浴锅内加热至沸)。同样使氯化亚汞沉下, 再把洗液倾去。这种洗涤是要除去附着在沉淀物上的不饱和有机化合物。假如用滤纸过滤, 则滤纸不要太大, 否则在滴

定时会影响结果的；因为滤纸在溶液里摇动后，破碎成纤维糊状物，它在溶液里会使三氯甲烷起乳化作用，这样在溶液里的三氯甲烷，就不会再和溶液分成两层，以致看不清楚滴定时的终点。

(13) 30毫升盐酸和20毫升水可以先照3:2的比例，配成稀盐酸溶液，冷却后以供取用。溶液中加入盐酸、水、三氯甲烷和一氯化碘等，氯化亚汞沉淀并不立刻溶解，可是在用碘酸钾标准溶液滴定时，沉淀就慢慢地都溶解了。

(14) 碘酸钾和低价汞起作用，生成高价汞和碘，溶液里再继续加碘酸钾进去，因为有盐酸的存在，它就会把碘氧化成一氯化碘，作用如下：



在滴定的时候，溶液里曾加上一些一氯化碘，它并不影响氯化亚汞和碘酸钾的作用，相反它会使滴定时的终点格外明显，终点是依三氯甲烷层内红色的消失做标准，但是颜色的消失，不能持久，所以在滴定的时候，动作要快，要用力摇，一到颜色消失就可以停止。

(15) 除虫菊精 I 的含量，可以采用下面的公式来计算：

$$\frac{\text{标准碘酸钾用量} \times 0.0044 \times 250 \times 100}{\text{样品重量} \times 200} = \text{除虫菊精 I \%}$$

乙、除虫菊精 II (Pyrethrin II) 的分析方法

1. 试剂的调制：

(1) 中性酒精——在96%的乙醇中，加酚酞指示剂2滴，再滴入0.02N的氢氧化钠溶液。至终点变浅红色为止。

(2) 标准氢氧化钠溶液(0.02N)——溶解0.8克的氢氧化钠在1公升的蒸馏水中摇和后，用标准硫酸溶液来校正它，1毫升的0.02N氢氧化钠溶液，相当于0.00374克的除虫菊精 II。

2. 分析方法：

把上面所得含有除虫菊 II 的水溶液(需要时可以用过氏坩埚过滤)，放在烧杯里，加海浮石1粒，蒸发，使溶液体积浓缩至50毫升，冷后放入500毫升的分液漏斗中，以碳酸氢钠来中和，使微呈碱性(用红色石蕊试纸试看)接着用三氯甲烷来抽提2次(每次用三氯甲烷40毫升)。把两次三氯甲烷抽提液，分别放在2只250毫升的分液漏斗里，再分别用15毫升的水，好好的把它们洗一下。经过三氯甲烷抽提的水溶液和洗液在原来的500毫升分液漏斗里混合，加入8毫升的浓盐酸，然后加入食盐使过饱和，用50毫升乙醚来抽提，把水溶液放进1只50毫升分液漏斗里，再用50毫升乙醚来抽提，又把水溶液放进1只250毫升的分液漏斗中，用250毫升乙醚作第三次抽提；同法再用35毫升乙醚，抽提第4次。抽提工作完毕以后将4次乙醚抽提液分别在4只分液漏斗中依次用10毫升水洗滌，共洗二次(每次都用水10毫升)。把4次乙醚抽提液并合在500毫升的分液漏斗中(假如还有余水，也要把它分除去)用棉花一小块，放在1只漏斗上，乙醚就经过棉花滤进1只500毫升的圆锥烧瓶内，再用少许乙醚洗滌棉花(洗液仍放在同一圆锥烧瓶中)，然后在水浴锅下蒸除乙醚至干(可用冷凝器回收乙醚)。把烧瓶放在100℃的烘箱中烘10分钟，把烧瓶从烘箱中取出，稍冷后加入中性酒精2毫升和新沸腾的蒸馏水20毫升，加热摇动，使瓶里的胶状物溶解，冷后用过氏坩埚过滤，加酚酞指示剂一、二滴，然后用0.02N氢氧化钠标准溶液来滴定它。

3. 经验和讨论：

(1) 用三氯甲烷抽提时，水溶液和三氯甲烷两层间，如分隔不清，可以让少量的三氯

甲烷存留在水溶液里，后来在水溶液里加濃盐酸，这时少量的三氯甲烷，就很容易和水分离，可以把它分出去。假如在抽提时，分液漏斗中发生泡沫，可以不管它，因为它不会影响分析結果的。所得三氯甲烷抽提液，可以收集起来，蒸馏收回再用。

(2) 溶液中加濃盐酸，是使菊二羧酸鈉仍旧变为菊二羧酸。接着加食盐进去时要慢，同时把分液漏斗略略傾斜，因为有大量二氯化碳从溶液中跑出来，太厉害的时候，可能把溶液冲出漏斗。加食盐使成过饱和的目的，在使溶液里的菊二羧酸，完全能到乙醚抽提液中去；同时使乙醚和水，容易分成两层，（否則乙醚能部分溶解到水中去，影响菊二羧酸的抽出工作）用水洗滌乙醚抽提液和在 100 °C 下烘 10 分钟，是防止微量盐酸会到乙醚中去。

(3) 酒精和新沸騰的水，都要用酚酞指示剂并加稀氫氧化鈉溶液来中和，趁燒瓶热的时候，就可以把酒精和水加进去，用力搖动，这样可以使瓶中的胶状物容易溶解，有时溶解困难，可以把燒瓶略略加热。

(4) 最后用标准氫氧化鈉溶液来滴定的时候，瓶子不必用力搖动，到終点时就停止。放置后如顏色消失，可能因为它吸收了空气中的二氧化碳，可以不管。

(5) 除虫菊精Ⅱ的含量，可以用下面的公式来计算：

$$\frac{\text{标准氫氧化鈉溶液用量} \times 0.00374 \times 250 \times 100}{\text{样品重量} \times 200} = \text{除虫菊精Ⅱ \%}$$

(6) 除虫菊花粉中所含的杀虫有效成分，我們現在統称它为除虫菊素，些里面有除虫菊精Ⅰ、除虫菊精Ⅱ、新納灵Ⅰ (Cinerin)、和新納灵Ⅱ (Cinerin)。其中以除虫菊精Ⅰ与除虫菊精Ⅱ的含量占絕對多数。我們还没有方法来把这 4 种杀虫毒素，分別的来加以测定。前面的分析結果，除虫菊精Ⅰ的数值，即代表花粉中除虫菊精Ⅰ和新納灵Ⅰ的和，除虫菊精Ⅱ的数值，即代表花粉中除虫菊精Ⅱ和新納灵Ⅱ的和。一般花粉中除虫菊精Ⅰ的数值和除虫菊精Ⅱ很接近，二者的和，也就是除虫菊中除虫菊素的含量了。我們过去分析的巴西 (Prazit) 花，除虫菊素含量只有 0.89 % (还有一种只有 0.66 %)。而怯尼亚 (Kenya) 花中的除虫菊素含量，則高达 1.33 % (除虫菊精Ⅰ为 0.69 %，而除虫菊精Ⅱ为 0.64 %)。我国除虫菊花种子，有的来自日本，有的来自印度，各地所产花粉中除虫菊素含量，高低不一，根据我們过去化驗一些样品的結果，大約都含 1 % 左右。現在我們把几个主要样品的化驗結果，列表于后，以供参考：

材料来源	除虫菊精Ⅰ	除虫菊精Ⅱ	除虫菊素 含 量	备 注
南 京	0.34%	0.41%	0.75%	原名日本32号
南 京	0.41%	0.40%	0.81%	原名日本70号
南 京	0.56%	0.53%	1.09%	华东农科所栽培
南 京	0.71%	0.47%	1.18%	华东农科所栽培
南 京	0.61%	0.59%	1.20%	华东农科所栽培
南 京	0.75%	0.60%	1.35%	华东农科所栽培
云南昆明	0.37%	0.44%	0.81%	云南大学农場栽培
山东坊子	0.22%	0.47%	0.69%	山东坊子农場栽培
四川成都	0.37%	0.64%	1.01%	录自中华农科会报
四川成都	0.62%	1.09%	1.71%	第181期

注：这上所用化驗方法是薛尔 (Sell) 的方法，其結果比一般方法高些。

我国各地过去应用的植物性杀虫药剂，在鱼藤方面，有鱼藤粉、鱼藤精（即鱼藤乳剂）、鱼藤肥皂（即地利斯石碱，过去日本人在东北制造出售）等。除虫菊方面，有除虫菊粉（还有过去市上出售的一些臭虫粉，其中主要是除虫菊粉）除虫菊石油液、除虫菊石油乳剂、除虫菊乳剂（上海农业药械厂曾制造过）等，烟草方面有烟草粉、硫酸烟精（过去都是从国外输入的）等。这些药剂都可以分别用上述方法来进行分析的。

14.4)