

农药分析法

湖南科学技术情报研究所

一九六三年六月

本分析法系从1961年日本东京大学农学部农艺化学教研室所編的“实验农艺化学”一书中有
关农药分析法的一章譯出。本分析法系該教研室
根据实际的实验研究成果写成。各个分析法均有
系統而詳尽的解說。內容分化学檢定法及物理性
质檢定法二部分共67节。可供农业院校师生以及
农药研究工作者参考之用。

—編 者

548
30

目 次

农 药 分 析 法

(一) 化学檢定法

1. 銅剂.....	(1)
2. 水銀剂.....	(2)
3. 石灰硫磺合剂.....	(4)
4. 硫磺粉剂, 硫磺水和剂.....	(5)
5. 氨基二硫化甲酸剂 (Dithiocarbamate)	(5)
6. 含五氯苯酚鈉 (Na—Pcp) 86% 以上的 Pcp 剂	(6)
7. 福尔馬林.....	(7)
8. 过氧化氢.....	(8)
9. 硫酸鋅.....	(8)
10. 氧化鈣(生石灰).....	(8)
11. 砷酸鉛.....	(8)
12. 砷酸石灰.....	(11)
13. 除虫菊乳剂.....	(12)
14. 除虫菊抽出物 6	(14)
15. 除虫菊粉.....	(14)
16. 魚藤粉.....	(15)
17. 硫酸菸硷.....	(16)

18. 菸粉剂.....	(18)
19. 机油乳剂.....	(18)
20. 硷合剂.....	(18)
21. 松脂合剂.....	(19)
22. DDT 乳剂	(20)
23. DDT 粉剂及水和剂	(21)
24. BHC粉剂及水和剂.....	(21)
25. BHC乳剂.....	(25)
26. 氧桥氯甲桥苯乳剂(Dieldrin)	(27)
27. Endrin 乳剂	(30)
28. 七氯(Heptachlor)乳剂	(30)
29. 七氯粉剂.....	(31)
30. 焦磷酸四乙酯(DEPP)	(31)
31. 对硫磷(Parathion) 粉剂及水和剂.....	(33)
32. 对硫磷乳剂.....	(34)
33. 甲基对硫磷(Methyl parathion)粉剂及水和剂.....	(35)
34. 甲基对硫磷乳剂.....	(35)
35. EPN乳剂及水和剂.....	(35)
36. 二嗪农(Diazinon)乳剂.....	(36)
37. Methyldimethone(浸透杀虫剂—Metasystox—商 品名)	(37)
38. 馬拉硫磷(Malathion)粉剂	(38)
39. 馬拉硫磷乳剂.....	(41)
40. DEP乳剂及水和剂(Dipterex)(敌百虫).....	(41)
41. DEP 水和剂	(42)

16.455
30
0.3

42. Chlorobenzilate	(43)
43. CCS 乳剂 (GPCBS 乳剂)	(44)
44. DN 乳剂	(45)
45. Kelthane 乳剂	(46)
46. Kelthane 水和剂	(47)
47. 氰化钠熏蒸剂(氰化钠)	(47)
48. 氰化钙熏蒸剂(氰酸石灰)	(48)
49. 氯化苦熏蒸剂	(48)
50. 溴化甲烷熏蒸剂	(49)
51. 黄磷杀鼠剂	(51)
52. 碳酸钡杀鼠剂	(52)
53. 单氟醋酸钠杀鼠剂	(52)
54. 磷化锌杀鼠剂	(53)
55. 氯酸钠除草剂(Chlorate Soda)	(54)
56. 含有Sodinm 2,4-dichlorophenoxy acetate 成分的2,4D 除草剂	(55)
57. 含有Dimethylamine 2,4dichlorophenoxy acetate (2,4Dimethylamine)成分的2,4D除草剂	(55)
58. 含有Ethylester 2,4-Dichlorophenoxy acetate 成分的2,4-D除草剂(水中2,4-D Erter)	(56)
59. 皂分	(57)
60. 乳酪石灰	(57)

(二)物理性质检定法

1. 粉末度	(58)
--------------	------

2. 表观密度.....	(59)
3. 悬垂性.....	(59)
4. 水和性.....	(60)
5. 氫离子濃度.....	(61)
6. 乳剂的稳定性.....	(61)
7. 乳剂的乳化性.....	(61)

(二)物理性質檢定法

1. 檢定法.....	(58)
-------------	------

农 药 分 析 法

(一) 化学 檢 定 法

1. 銅 剂

〔銅〕：准确地称取含有銅的試料約0.1克〔注1〕，溶解于稀盐酸(1:4) 25毫升中。滤去不溶物，加水稀释約得50毫升。再滴加浓氨水，起初所生成的沉淀物溶解而呈鮮明的青兰色，直到加有氨臭味时为止。

其次，将所得溶液煮沸，驅除过剩的氨，直到几乎不再感到有氨臭后，再加醋酸(50%)約5毫升，煮沸1~2分钟。冷却后，加30%碘化鉀溶液10毫升，滴加0.1N 硫代硫酸鈉溶液〔注2〕，当溶液变成淡黄色时，連續滴定〔注3〕加入淀粉指示剂約3毫升〔注4〕，直到因碘游离而生成紫黑色恰好消失时，作为終点。

按次式算出銅的百分率：

$$\text{銅}(\%) = \frac{0.1\text{N 硫代硫酸鈉溶液使用量(毫升)}}{\text{試料(克)}} \times 0.006354 \times 100$$

〔氧化亚銅〕准确地称取含有氧化亚銅的試料約100毫克，放入三角烧瓶內，加硫酸鉄溶液〔注5〕 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 50毫升和水30毫升溶解，用0.1N高錳酸鉀溶液滴定。

按下式算出氧化亚铜的百分率：

$$\text{氧化亚铜}(\%) = \frac{0.1N \text{ 高锰酸钾溶液使用量 (毫升)} \times 0.007154 \times 100}{\text{試料 (克)}}$$

〔注1〕試料中含有砷时，先加40%氢溴酸5毫升和浓盐酸15毫升，用蒸发皿加热，蒸发干涸后再加氢溴酸5毫升和浓盐酸15毫升，再蒸发干涸。其次又加浓盐酸20毫升，又蒸发干涸。如当有机物存在而影响定量时，则加浓硫酸4毫升和发烟硝酸20毫升，再在热水浴上加热，其次置于铁丝网上加热至硫酸发白烟为止。冷却后，加蒸馏水3毫升，加热至发生白烟而完全驱除硝酸，将有机物分解后，再进行分析。

〔注2〕0.1N硫代硫酸钠溶液：取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25克，煮沸并溶解于除去二氧化碳的水1升中，静置于阴暗处一星期后，加以滤过。用碘酸钾标准溶液或分析纯铜标定。

〔注3〕加淀粉指示剂法：尽可能在接近终点时，加淀粉指示剂易于看出终点。

〔注4〕淀粉指示剂：将少量的水加入约2克的可溶性淀粉中，然后在乳钵内充分搅拌成泥状，再一面搅拌一面徐徐注入约200毫升的沸水中，继续煮沸约2分钟后，静置一夜取其澄清液。

〔注5〕硫酸铁溶液 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ ：取硫酸铁50克和硫酸200克，溶于水中，稀释成1升。

2. 水 银 剂

〔水银〕准确地称取含有水银的試料15~20毫克，置于

200~300毫升的三角烧瓶内，加浓硫酸10~20毫升〔注1〕，馬上连接空气冷却管，转动烧瓶使試料充分与硫酸接触，放置10~15分钟。其后用吸移管从空气冷却管口慢慢滴加30%过氧化氢，同时转动烧瓶，使之充分混合。俟急烈的反应終了后，在微火上徐徐加热10~15分钟，将有机物完全分解。当变成透明溶液时，即可认为分解完了。在分解不充分时，可再加过氧化氢，继续加热。

分解完了后，即停止加热。冷却后，用蒸馏水洗涤空气冷却管内部及附属部份。其次滴加高锰酸钾溶液（5%），直到溶液呈淡紅色为止，以分解残存的过氧化氢。其后过滤到烧杯中。将残渣连同滤低移入另一烧杯中，加盐酸（2:1）20毫升并煮沸之，进行滤过澄清液时，要反复进行2~3次，连同全部滤液，加水稀释成200~250毫升，通以硫化氢〔注2〕。使水銀沉淀成为硫化汞。用已知重量的耐酸漏斗（1-G,4）承之，并用水洗涤，置于100~105°C的空气干燥器中干燥。恐怕有硫同时存在，为了除去硫，故要用二硫化碳洗涤〔注3〕，将已干燥了的沉淀，再使之干燥至恆量。并称取重量。

按次式算出水銀的百分率：

$$\text{水銀}(\%) = \frac{\text{硫化汞的量(克)} \times 0.8622}{\text{試料(克)}} \times 100$$

〔注1〕含有石灰的水銀剂，如使用浓硫酸則生硫酸鈣，該硫酸鈣吸着水銀，从而降低分析結果。此时可用浓盐酸以代替浓硫酸，在水銀含量为0.25%的成品以及0.16~0.17%的成品中可分別用20毫升和30毫升使石灰溶解。

〔注2〕通硫化氢的方法：因浓盐酸与过氧化氢分解时，

容易生成游离的硫，所以要激烈地通以硫化氢約3分钟，使黑色的硫化汞沉淀在未析出硫时即行停止。其次，将其加热15分钟，使沉淀顆粒加大。

〔注3〕硫的除去：在分解中使用盐酸时，必須特別注意用二硫化碳的洗滌过程。

3. 石灰硫磺合剂

〔全硫化态硫〕：准确地称取試料10克，置于250毫升的量瓶中，在使用前煮沸，除去二氧化碳，用与室溫同溫度的冷蒸馏水稀释到标綫为止。并使其充分混合。預先用烧杯盛水10~15毫升，将試料的稀释液10毫升移入全节吸移管内(Whole Pippete)。管的尖端稍插入烧杯內的水中，在最后的滴加完毕时，提取吸移管。每次吸取試料时都要用干淨而干燥的吸移管。加氯化鋅氨溶液〔注1〕約5毫升，但要比稀释液中的全硫沉淀量稍多一些。充分攪拌后过滤。然后用冷水洗滌沉淀2次，将滤紙与沉淀移入已生成沉淀的烧杯中，加水用玻璃棒将滤紙碾碎，其后一边用表面皿盖上烧杯，同时加过氧化鈉約4克，不断攪拌，并置于热水浴上加热，使全部硫氧化而成为硫酸，直到黄色消失，才算氧化完了，如有必要时，可追加过氧化鈉。其次用(1:4)稀盐酸使其仅呈酸性即行过滤，并除去滤紙破片，在热水中充分洗滌，使全部溶液約达300毫升。加盐酸50毫升，煮沸后一面不断攪拌，一面徐徐加入热氯化鋇溶液(注2)。将其放置冷却，用定量滤紙滤过沉淀，洗滌到沒有氯离子反应为止。俟沉淀干燥后，小心灼热至恆量。

以系数0.1374乘以残渣的重量作为全硫化态硫的量，并算出其百分率。

〔注1〕氨性氧化锌溶液：将氯化锌50克溶解于500毫升的水中，加浓氨水125毫升及氯化铵，用水稀释成1升。

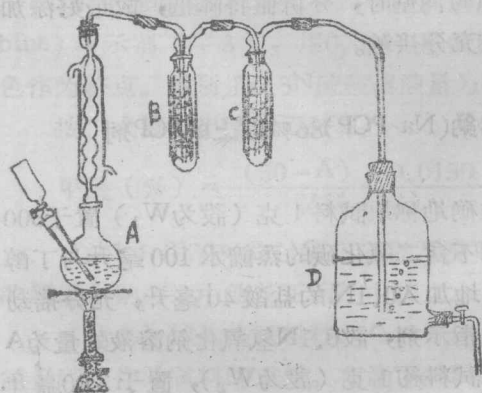
〔注2〕氯化钡溶液：将氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10克溶解于水中，稀释成100毫升。

4. 硫磺粉剂·硫磺水和剂

〔硫磺〕：用二硫化碳抽出硫磺，滤过并将二硫化碳蒸发，称出残渣，算出硫磺的百分率。

5. 氨基二硫代甲酸剂 (Dithio Carbamate)(代森及其他)

〔氨基二硫代甲酸〕：准确地称取试料0.5克，置于500毫升的反应烧瓶中。将10%的醋酸铅溶液置入图的第1吸收管内〔注1〕。将2N氢氧化钾甲醇溶液25~50毫升置入第2吸收管内，如图所示联结。其次打开水槽的活门，一面以每分钟150~200



氨基二硫代甲酸
分析装置

- A. 反应烧瓶
- B. 第1吸收管
- C. 第2吸收管
- D. 水槽 (10毫升)

毫升的速度吸出，一面从吸气孔徐徐注入已预热的 1.1N 硫酸 50 毫升，經 1 小时煮沸〔注 2〕，使反应充分进行。反应終了后，用水 75~100 毫升将第 2 吸移管内的物质洗入 500 毫升的三角烧瓶内。再加酚酞指示剂 2~3 滴于烧瓶内，用 30% 醋酸中和后，滴加 0.1N 的碘溶液，当黄色将消失时，加入水与淀粉指示剂 5 毫升，再滴加 0.1N 的碘溶液。以开始出现淡兰色为終点，設所須 0.1N 碘溶液的量為 A 毫升。另外用同样的方法进行空白試驗 (Blank text)，設所須 0.1N 碘溶液的量為 B 毫升。

按下式算出含氨基二硫代甲酸的百分率：

$$\text{氨基二硫代甲酸}(\%) = \frac{(A-B) \times \text{氨基二硫代甲酸克当量}}{\text{試料 (克)}} \times 100$$

〔注 1〕除去試料中含有不純物 Sulfide 与 thiosulfate 所生成的 H_2S 与 SO_2 。

〔注 2〕如果是 nabam, zineb, ziram 的情况，煮沸時間以 1 小时为宜，但在 maneb 与 ferbam 的情况，則時間可稍延长。当試料附着在烧瓶的内壁时，分析值将降低，故最好添加表面活性剂，使其与酸充分接触。

6. 含五氯苯酚鈉 (Na-PCP) 86% 以上的 PCP 剂

〔Na-PCP〕：准确地称取試料 1 克 (設为 W_1) 置于 300 毫升的三角烧瓶中，加不含二氧化碳的蒸餾水 100 毫升与丁醇 20 毫升溶解后，再准确地加入 0.1N 的盐酸 40 毫升，充分搖动并将溶液澄清。加酚酞指示剂，設 0.1N 氫氧化鈉溶液的量為 A 毫升。其次准确地称取試料約 1 克 (設为 W_2)，置于 300 毫升

的三角烧瓶中，以溴酚兰 (Bromphenol Blue) 的乙醇 (20容量%) 溶液 (0.1%) 为指示剂，重复前述操作，到仅呈紫色时作为终点。〔注〕设所须0.1氢氧化钠溶液为B毫升。

按次式算出Na-PCP的百分率：

$$\text{Na-PCP}(\%) = \left(\frac{40-B}{W_2} - \frac{40-A}{W_1} \right) \times 0.02883 \times 100$$

〔注〕因滴定液有颜色，若指示剂的变色点不明确时，则用电位滴定法 (Electrometric titration)。

7. 福尔马林

〔甲醛〕：用全节吸量管取0.5N的氢氧化钠溶液50毫升置于300毫升的三角烧瓶内，加入过氧化氢〔注1〕5毫升。从分液瓶〔注2〕滴下试料约1.5克，即刻以玻璃漏斗插入三角烧瓶内，在热水浴上时时摇动，加热五分钟。然后从热水浴内取出，用水冲洗漏斗，冷却到室温后，加溴百里酚兰 (Bromthymol blue) 指示剂〔注3〕，用0.5N的硫酸溶液滴定，以变为黄绿色作为终点。设所须0.5N硫酸溶液量为A毫升。

按下式算出甲醛的百分率：

$$\text{甲醛}(\%) = \frac{(50-A) \times 0.0150}{\text{试料(克)}} \times 100$$

〔注1〕用30%的过氧化氢以及溴百里酚兰指示剂在0.5N的氢氧化钠溶液中使其正确地中和之。

〔注2〕预先将试料移入分液瓶内，算出滴下试料前后的重量差，作为试料的重量。在滴下试料时，务必将分液瓶的尖

端接近三角烧瓶中的溶液。

〔注3〕将溴百里酚兰0.1克溶解于50%的酒精50毫升中。

8. 过氧化氢

用硫酸酸性的高锰酸钾溶液滴定。

9. 硫酸锌

将试料溶解于0.01N的硫酸中，在室温下迅速通以硫化氢，而使硫化锌沉淀。将沉淀加热到 900°C 成为氧化锌，以系数3.533乘以此重量作为硫酸锌的量，并算出百分率。

10. 氧化钙（生石灰）

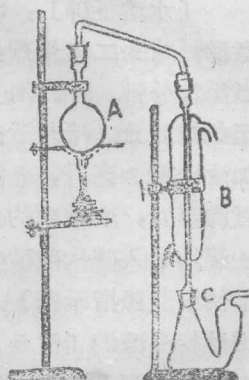
〔氧化钙〕：加氢氧化铵和氯化铵溶液除去铁和铝后，煮沸这种滤液，将饱和草酸铵的热溶液加入滤液中，而使生成草酸钙沉淀。其次用稀硫酸分解之，并用高锰酸钾溶液滴定游离的草酸，算出氧化钙的百分率。

〔灼烧减量〕：用瓷坩埚将试料加热到约 1000°C ，再算出其减少量。

11. 磷酸铅

〔全磷〕：用蒸馏烧瓶（A）取试料0.2克，加入硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）5克与溴化钾2克，其次用浓盐酸（比重

1.19) 50毫升徐徐洗滌附着在燒瓶內壁的試料，并即時將蒸餾燒瓶聯結在蒸餾裝置上。取事先準備好的蒸餾水80毫升注入吸收燒瓶(C)內，亦聯結在蒸餾裝置上（如图）。使水通過冷卻管。其次將蒸餾燒瓶加熱，經20~30分鐘使其餾去約25毫升后，才結束蒸餾。其次用水洗滌連結管和冷卻管的內壁，并將水洗入吸收燒瓶內。將吸收燒瓶內的液體加熱至約90°C后，加甲基橙指示劑（Methyl Orange）5滴再用溴酸鉀標準溶液滴定〔注1〕。



用同樣的操作方法進行空白試驗，從溴酸鉀標準溶液的使用量算出全砷的百分率作為含五氧化二砷的量（ As_2O_5 ）。

〔氧化鉛〕：準確地稱取試料0.5克置于燒杯中，加(1:4)稀硝酸約25毫升，加熱溶解。如有不溶物時，則可在濾過后至少要稀釋到400毫升，并加熱幾乎使其沸騰。再加強氨水至僅生沉淀時為止。其次再加稀硝酸(1:9)使沉淀溶解，再多加1~2毫升(註2)。同時一面加10%熱鉻酸鉀溶液50毫升，一面攪拌。乘熱用預先準備好的140~150°C的耐酸漏斗(1-G, 4)濾去上澄液，再按照傾斜法用熱水洗滌沉淀數次以后，將這沉淀全部移入耐酸漏斗中。再洗滌使濾液至完全無色為止。用140~150°C干燥鉻酸鉛的沉淀〔注3〕至恆量。按下式算出氧化鉛的百分率(PbO)。

$$\text{氧化鉛}(\%) = \frac{\text{鉻酸鉛的量(克)} \times 0.6906}{\text{試料(克)}} \times 100$$

〔水溶性砷〕：將試料2克移入三角燒瓶內，在使用前將其煮沸，除去二氧化碳，並加入與室溫同溫度的蒸餾水100毫升，煮沸10分鐘。即時用不含碳酸的蒸餾水洗入1升的量瓶內，加至標綫為止。冷卻後濾過，將濾液500毫升移入三角燒瓶內，加濃硫酸3毫升，煮沸蒸發至100毫升時，加碘化鉀1克，繼續煮沸蒸發，濃縮到約40毫升。冷卻後再稀釋到200毫升，一滴一滴地加入硫代硫酸鈉溶液〔注4〕，使碘色完全消失（這時不使用淀粉指示劑）。其次用碳酸氫鈉中和，再多加4~5克，用碘標準溶液〔注5〕滴定。俟碘的黃色徐徐消失時再加淀粉指示劑5毫升，並徐徐滴加碘溶液，以得到永久性的蘭色時為終點。此外，用相同的操作方法進行空白試驗。從碘標準溶液的使用量（毫升），標出水溶性砷的五氧化二砷（ As_2O_5 ）的百分率。

〔注1〕溴酸鉀標準溶液：將溴酸鉀1.673克溶於水中，稀釋到1升。這種溶液的1毫升相當於三氧化二砷（ As_2O_3 ）約0.003克，但正確的濃度可由下法來決定：將亞砷酸標準溶液25毫升置於300毫升的三角燒瓶內，加濃鹽酸15毫升，用水稀釋到100毫升後，加熱至 90°C 。先加甲基橙指示劑5滴後以溴酸鉀標準溶液滴定之。這時為了使溴酸鉀溶液濃度均勻地分布，必須時時攪拌。在滴定終了時，加甲基橙指示劑（0.1%的水溶液）。徐徐滴加溴酸鉀溶液，溶液從紅色變為無色時作為終點。

從溴酸鉀溶液的使用量（毫升）算出對三氧化二砷的值，以1.161乘之，求出五氧化二砷的量。在製備亞砷酸標準溶液時，先正確地取標準試劑五氧化二砷2克，加含有濃硫酸10毫升

的水150~200毫升，将其煮沸溶解，冷却后稀释到500毫升。

〔注2〕用酸性进行生成沉淀时，产生碱式铬酸铅，将得到低的分析值。

〔注3〕铬酸铅的沉淀：铬酸铅的沉淀含有少量的砷酸铅，因此仅能使分析值升高，但此误差很少有超过0.1~0.2%的。

〔注4〕硫代硫酸钠溶液：将结晶的硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1.3克溶解于水中，稀释到500毫升而制成约0.01N的溶液。

〔注5〕碘标准溶液：将分析纯碘3.18克与其二倍量的碘化钾充分混和，溶解于少量的水后滤过，稀释到1升，制成约0.025N的碘溶液，按下法决定其浓度：即用三角烧瓶收集亚砷酸溶液50毫升，稀释到进行滴定时的容积，用碳酸氢钠中和，再多加4~5克。其次一面摇动三角烧瓶，一面滴加碘溶液，待得到永久性的兰色时作为终点。从碘溶液的使用量（毫升）算出对三氧化二砷的值，再以1.1617乘之，求出对五氧化二砷的值，因碘标准溶液容易变值，故须常对亚砷酸标准溶液进行检定修正其滴定度。

12. 砷酸石灰

〔全砷〕：按照砷酸铅的操作方法。

〔水溶性砷〕：准确地称取试料0.5克，置于容量250毫升的三角烧瓶中，在使用前将其煮沸，驱除二氧化碳，加30℃的蒸馏水100毫升，移入30℃的恒温水槽中，每小时搅拌1分钟，经3小时后加百里酚酞指示剂3滴，再加碳酸液使兰色消失。