

编号：0206

内 部

科学技术成果报告

新农药“杀虫双”的生产、使用与毒理

科学技术文献出版社

新农药“杀虫双”的生产、使用与毒理

贵州省化工研究所

前 言

杀虫双是近年我国自行开发的高效、安全、低残留的新农药。1975年贵州省化工研究所与本省农科部门、医药卫生部门及大专院校协作，开展了杀虫双合成工艺及药效、毒性的研究。1976年5月召开了小试鉴定会。接着，在湖南及江苏两地*赶制了大样，分送全国22个省市作大面积田间试验。取得了肯定的防治效果。

与此同时，贵州省化工研究所分别与遵义碱厂及江苏溧阳化工厂合作，开展了杀虫双中间试验。1977年10月及12月，杀虫双中试鉴定会先后在江苏溧阳及贵州遵义举行。这两次会议为该农药的工业化生产，奠定了良好的基础。这项成果于1978年荣获全国科学大会奖。

由于杀虫双具有较强的杀虫活性以及施用时成本较低的优点，近年来发展很快。中试鉴定会后，又进一步全面完成了杀虫双的慢性毒性、致畸、致癌、致突变及三代繁殖试验的毒性测定，在水稻上残留量的测定和对环境的影响等项试验，开辟了药效的新途径，并对产品的物性作了有效成分的分离、纯化及结构鉴定，制订了产品质量标准和暂定的检验方法，初步探讨了成药的剂型加工等。

杀虫双在我国之所以能够迅速发展，这是与该品种工艺技术易于掌握，药效确实可靠，毒性资料比较完整等分不开的。因此，这项成果实质上是科研与生产大协作的结晶。参加本农药开发的单位除前已提到者外，贵阳医学院、贵州省卫生防疫站、贵州省花溪鱼种场、贵州大学、贵州省农科院、贵州农学院、上海第一医学院、江苏新医学院、江苏省农科院、南京农学院、江苏农学院、广西农科院及全国很多单位都作过大量的工作，提出了宝贵的研究报告，不断丰富了杀虫双这项成果的实际内容。

* 在湖南省承湖南省化工研究所实验工厂同意，借用该厂装置赶制杀虫双批量样品。在江苏省承溧阳化工厂同意，借用该厂设备组装赶制大样。

目 录

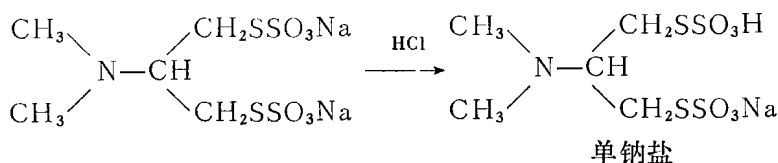
前言

一、杀虫双的生产	(1)
(一) 理化性质	(1)
(二) 工艺合成	(1)
(三) 产品剂型及质量标准	(10)
(四) 杀虫双技术经济分析	(16)
(五) 三废处理	(16)
(六) 生产杀虫双应注意的问题	(19)
(七) 分析规程	(19)
二、杀虫双的使用	(32)
(一) 使用方法	(32)
(二) 毒杀作用	(33)
(三) 杀虫双对防治对象的防治效果	(38)
(四) 杀虫双用于水稻的安全使用标准	(68)
(五) 影响药力效果的几个因素	(68)
(六) 注意事项	(70)
三、杀虫双的毒理学性质	(71)
(一) 杀虫双的急性毒性试验	(71)
(二) 杀虫双的皮肤刺激和粘膜刺激试验	(71)
(三) 杀虫双的亚急性毒性试验	(72)
(四) 杀虫双的蓄积试验	(72)
(五) 杀虫双对大鼠的慢性毒性实验	(73)
(六) 杀虫双对白鼠的致畸实验	(75)
(七) 杀虫双致癌作用的研究	(86)
(八) 杀虫双对大白鼠骨髓细胞染色体的试验	(88)
(九) ^{35}S -杀虫双在大鼠体内分布和排出试验	(88)
(十) 对小白鼠的三代繁殖试验	(90)
(十一) 杀虫双与马拉硫磷的联合毒性试验	(94)
(十二) 杀虫双的解毒试验	(94)
四、杀虫双的环境学性质	(95)
(一) 杀虫双在土壤中的动态	(95)
(二) 杀虫双在水系中的动态	(97)
(三) 草鱼对 ^{35}S -杀虫双的吸收和排泄	(97)
(四) 杀虫双对白鲢鱼的毒性试验	(99)
(五) 杀虫双对红鲤鱼的急性毒性试验	(101)

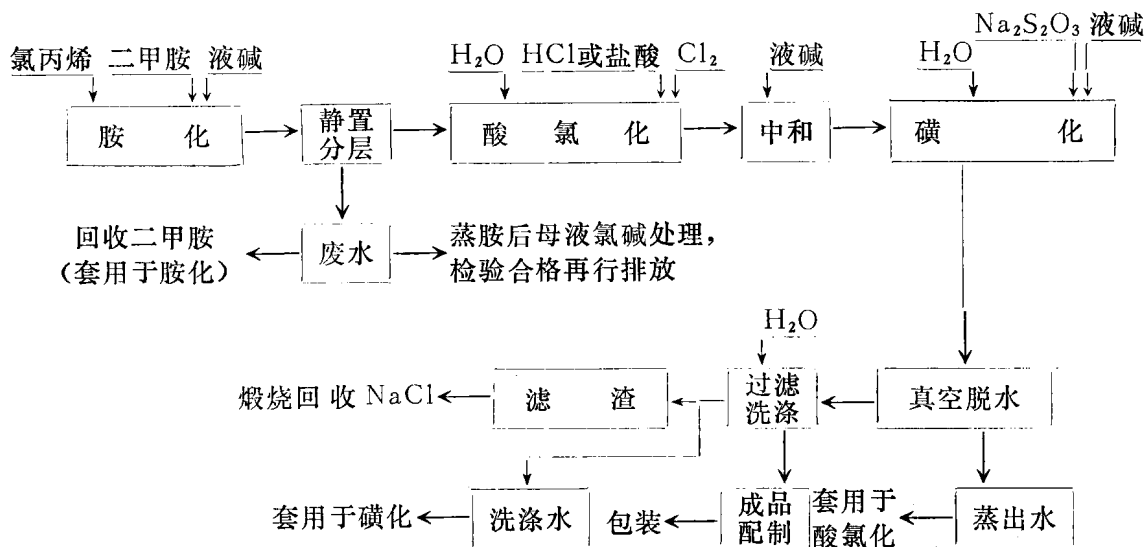
(六) 杀虫双在水稻中的残留及代谢.....(101)

(七) 杀虫双在大米中残留量的测定.....(102)

五、结 语.....(104)



(2) 工艺流程示意图



2. 原料规格和性质简介

(1) 原料规格 (见表1)

表1 原料规格

序号	名称	规格 (%)	备注
1	氯丙烯	大于85	用含量高的更好
2	二甲胺	大于33	"
3	液碱	大于30	"
4	HCl 气体	大于90	可用工业盐酸
5	液氯	99.5	
6	硫代硫酸钠	98	

(2) 性质简介

① 氯丙烯:

结构式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

分子量: 76.53

外观为无色液体, 有刺激性臭味。微溶于水, 可溶于醇、醚、氯仿中。氯丙烯极易挥发, 燃烧, 爆炸。其蒸汽与空气混合, 爆炸极限为 3.28—11.5%。有毒, 蒸汽对眼、鼻、食道有危害, 刺激呼吸器官能引起严重心跳、神经昏迷、头痛发热。本品应存放在阴凉通风处, 严防日晒, 并与其它爆炸物、

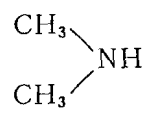
自燃物、发热物、发光物隔离。氯丙烯物理常数见表2。

表2 氯丙烯的物理常数

比重 (d ₂₀ ²⁰)	沸点 (°C)	熔点 (°C)	闪点 (°F)	折光率	毒性 LD ₅₀ (克/公斤)
0.9382	44.6	-136.4	-16	1.4154	0.7 (大鼠径口)

② 二甲胺:

结构式：



分子量：45.08

外观为无色液体，在室温下是气体，有氨的气味。易燃、易溶于水，呈碱性，溶于乙醇、乙醚，蒸汽有毒，建议车间空气中最高允许浓度为 10 毫克/米³。二甲胺与无机酸生成易溶于水的盐。工业品为 30—40% 二甲胺水溶液。应存放在阴凉通风处，严防日晒。其物理常数见表 3。

表 3 二甲胺的物理常数

比重 (d ₄ ²⁰)	沸点 (°C)	熔点 (°C)	闪点 (°F)	毒性 LCo* (毫克/米 ³)
0.6804	17.4	-96	54 (25%水溶液)	5 (小鼠二小时)

* LCo 表示最大耐受浓度。

③氯化氢气体：

分子式：HCl

分子量：36.46

外观为无色气体，有刺激性臭味，易溶于水，溶于乙醇和乙醚等。在标准状态（0℃，760 毫米汞柱）下一升水可溶解 525.2 升氯化氢。一克分子氯化氢溶解在水中产生 5.375 大卡热量，干燥氯化氢对锌、铁等金属无作用，但含有水气的氯化氢对铁等金属有腐蚀作用，对动植物和人体有害。物理常数见表 4。

表 4 氯化氢的物理常数

比重 (空气=1)	沸点 (°C)	熔点 (°C)	密度 (0°C, 克/立方米)
1.268	-85	-111	1.6392

④盐酸：盐酸为氯化氢的水溶液，工业品略带黄色，含氯化氢为 31%，比重 1.154。有毒、有刺激性臭味。盐酸是强酸，腐蚀性很强，能与许多金属作用，使之溶解。

⑤氯气：

分子量：70.906

分子式：Cl₂

外观在常温下为黄绿色气体，有剧烈窒息臭味。易溶于二硫化碳和四氯化碳等有机溶剂，能溶解在水中生成盐酸、次氯酸和存在一部份游离氯。氯的化学性质非常活泼，是强氧化剂，能与大多数元素、化合物起反应。当氯气和氢气的混合气中，氢的含量在 4—96% 范围时容易引起爆炸，氯气和乙炔气混合时易生成乙炔氯化物而燃烧爆炸。氯气剧毒，对人的呼吸器官有强烈的刺激作用。一般操作场所空气中的含氯量不得超过 0.001 毫克/升。氯气在一个绝对大气压下，冷却到 -34℃ 以下液化，称为液氯，工业品液氯含量 99.5%。氯气的物理常数见表 5。

⑥氢氧化钠（烧碱）：

表5 氯 气 的 物 理 常 数

比 重	沸 点 (°C)	熔 点 (°C)	密 度 (克/米 ³)	临界温度 (°C)	溶 解 度 (升/1升水)	比 热 (仟卡/公斤)
2.488 (对空气)	- 34.1	- 101	3.24	144	4.61	0.2262 (0—24°C)

分子式：NaOH

分子量：40.0

本品为灰白色蜡状固体，也有液体商品（含氢氧化钠 30—45％）。它的水溶液有肥皂似

表6 主要 设 备 的 选 择 参 数

项 目 名 称		胺 化	酸 氯 化	磺 化	废 水 蒸 馏
釜	规 格	500L 立 式	500L 立 式	1000L 立 式	500L 立 式
	材 质	搪 玻 璃	搪 玻 璃	搪 玻 璃	搪 玻 璃
搅拌器	型 式	斜 桨 式 双 层	斜 桨 式 双 层	锚 式	锚 式
	转 速 (转/分)	94	92	96	63
	材 质	搪 玻 璃 (或 碳 钢)	搪 玻 璃	碳 钢	搪 玻 璃
冷凝器	型 式	列 管	夹 套	列 管	列 管
	传 热 面 积 (m ²)	14	4.0	12	10
	材 质	碳 钢	搪 玻 璃	碳 钢	碳 钢
温度计 导 管	材 质	碳 钢	搪 玻 璃	碳 钢	钢 管 外 用 酚 醛 树 脂 防 腐
导 气 管	材 质	碳 钢	聚 氯 乙 烯	碳 钢	碳 钢
釜底阀	型 式	快 开 球 阀	快 开 球 阀	快 开 球 阀	快 开 球 阀
	材 质	铸 铁	铸 铁	铸 铁	铸 铁
釜底短 接 管	材 质	碳 钢	碳 钢	碳 钢	碳 钢
通 HCl (或 盐 酸) Cl ₂ 管	材 质		钢 管 外 用 环 氧 树 脂 防 腐, 内 衬 玻 璃 管		钢 管 外 用 酚 醛 树 脂 防 腐, 内 衬 玻 璃 管
离心机	型 式			SS—600 三 足 式	SS—600 三 足 式
	材 质			不 锈 钢	不 锈 钢
内 盘 管	材 质	碳 钢			
	冷 凝 面 积 (m ²)	2.5			

的滑腻感。在常温下，对钢铁腐蚀性较小，对玻璃、陶瓷均有腐蚀。能溶解锡、锌、铅等金属放出氢气。烧碱是强碱，可与各种酸和盐进行反应。烧碱能灼烧人的皮肤，溅入眼中会引起失明，吸入碱沫会损坏呼吸道，在使用时应特别注意。

⑦硫代硫酸钠（商品名称为大苏打）：

分子式： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

分子量：248.21

外观为无色透明的单斜晶体，难溶于乙醇，易溶于水和松节油。易被氧化，是优良的还原剂。硫代硫酸钠的水溶液呈弱碱性，遇强酸分解并析出单质硫和二氧化硫。硫代硫酸钠在 33°C 以上的干燥空气中逐渐脱水，在 48°C 开始分解，灼烧则分解成硫化钠和硫酸钠。

3. 主要设备及参数选择

主要设备为反应釜、冷凝器、离心机、泵类等，现列举按氯丙烯投料1公斤分子量设计的设备选择参数（见表6）。

根据理论分析及实践证明：（1）胺化冷凝器采用四程列管式冷凝器效果好；（2）磺化反应和废水蒸馏有固体物料产生，搅拌桨应尽可能靠近釜底；（3）适当提高胺化反应中搅拌桨的转速有利于反应。磺化反应的搅拌较重要，可采用锚桨结合的搅拌桨。为强化此步搅拌，还可考虑在釜内加折流挡板。为缩短酸氯化反应的周期，可考虑在酸氯化釜内加冷冻用盘管（需用耐腐蚀材料）。

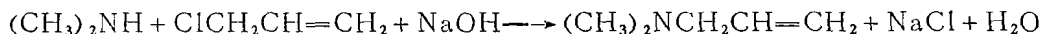
4. 制造过程

（1）胺化工序

此工序为1—N，N—二甲基烯丙胺（简称二甲烯丙胺）的制备（胺化反应）。

二甲烯丙胺为透明液体，一般无色或呈浅黄色，有刺激性臭味；极易挥发，易燃易爆，易溶于苯、醚、氯仿、四氯化碳等；易氧化，呈碱性，与酸生成盐。二甲烯丙胺的沸点为 64°C ，比重 $0.7122 (\text{d}^{25}_4)$ ，折光率 $1.3980 (\eta^{20}_D)$ ，熔点 -85°C 。

制备原理：



物料配比：氯丙烯：二甲胺：氢氧化钠=1：1.25：1.25（若氯丙烯含量大于90%，其配比可降为1：1.20：1.20）。

投料计算：

令氯丙烯投料为A公斤分子

则氯丙烯（升）= $A \times 76.53$ （氯丙烯分子量） $\times 100 / \text{氯丙烯含量}(\%) \times \text{氯丙烯比重}$

二甲胺（升）= $A \times 1.25 \times 45.1 \times 100 / \text{二甲胺含量}(\%) \times \text{二甲胺比重}$

液碱（升）= $A \times 1.25 \times 40 \times 1000 / \text{液碱含量}(\text{mg/ml})$

工艺条件：反应温度： $45-46^\circ\text{C}$ ，反应时间：2小时。

操作要点：开胺化釜、胺化冷凝器的冷冻系统，将氯丙烯放入釜内，启动搅拌器，待釜内料温降至 $0-5^\circ\text{C}$ 时，同时滴加二甲胺和液碱（二甲胺先加约一分钟）。加料时按釜内料温最高不得超过 15°C 来控制投料的快慢（强制釜内的冷冻，有利于加快投料）。二甲胺和液碱同时滴加完毕后，关闭釜内冷冻系统，让物料反应自然升温至恒定后，通入 70°C 左右的热于釜夹套内，使物料升温至 45°C 时，保温二小时。然后，通入冷却水于釜的夹套内，降温至 30°C 以下，停止搅拌，停冷凝器冷冻，将物料放入分层器中静置1—2小时分层。下层含胺废水放入废水贮槽，集中处理，上层含二甲基烯丙胺的有机层放入计量槽，待酸氯化。

注意事项：①二甲胺、氯丙烯的沸点较低，加之反应放热，为此在整个反应中冷冻要好，以防跑胺。投料完毕，升温不能过急，须待自然升温恒定后再逐渐加热升温。②分层时，当到水层（含胺废水）和有机层界面处时，控制速度要缓慢，严格操作，不能把有机层放入废

水之中。有时在水层与有机层之间有一层絮状物，应并入有机层，有利于增加收率。

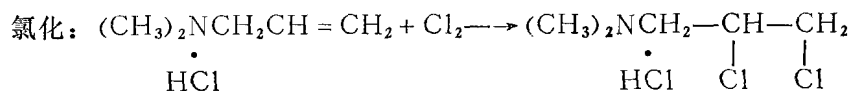
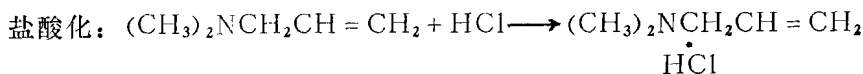
收率计算：

$$\text{胺化收率}\% = \frac{\text{有机层体积(升)} \times \text{比重} \times \text{含量}\%}{\text{二甲基烯丙胺分子量}(85.15) \times \text{氯丙烯投料公斤分子数}} \times 100\%$$

(2) 酸氯化工序

此工序为 1—二甲胺基—2, 3—二氯丙烷盐酸盐（简称氯化物盐酸盐）的制备（酸氯化反应）。1—二甲胺基—2, 3—二氯丙烷，简称氯化物游离胺。若它与盐酸反应，生成氯化物盐酸盐。氯化物游离胺为白色或淡黄色透明液体，溶于苯、醚、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷等有机溶剂，不溶于水，易氧化聚合。沸点在 20 mmHg 柱时为 66—68℃，折光率 1.4582 (n_D^{20})。氯化物盐酸盐纯品为白色结晶具有潮解性，略有刺激性臭味。溶于水中成酸性，pH = 3 左右。易溶于水、热甲醇、热乙醇中，难溶于氯仿、乙醚等有机溶剂内。纯品熔点 165—166℃（分解）。

制备原理：



物料配比：二甲烯丙胺：氯化氢：氯 = 1.0 : 1.20 : 1.15。

投料计算：

$$\text{二甲烯丙胺公斤分子数} = \frac{\text{二甲烯丙胺料液体积(升)} \times \text{比重} \times \text{含量}\%}{\text{二甲烯丙胺分子量}(85.15)}$$

$$\text{氯化氢气体(公斤)} = \text{二甲烯丙胺公斤分子数} \times 1.20 \times 36.5$$

$$\text{则用工业盐酸(公斤)} = \frac{\text{氯化氢气体重量(公斤)}}{\text{工业盐酸含量}\%}$$

$$\text{加水量(升)} = \text{氯丙烯投料公斤分子数} \times 100$$

（若用工业盐酸，酸氯化就不加水）。

中和至 pH = 3 时，

$$\text{加碱量(公斤)} = \frac{\text{氯化物盐酸盐水溶液体积(升)} \times \text{比重} \times \text{氯化物控制酸度}\% \times 40.0}{\text{氢氧化钠含量}\% \times 36.5}$$

式中 36.5 为氯化氢分子量，40.0 为氢氧化钠分子量。

注：酸化时所用盐酸量还可以以测定二甲烯丙胺料液的总碱度来进行计算，即：

$$\text{工业盐酸(公斤)} = \frac{\text{二甲烯丙胺料液的重量(公斤)} \times 36.5 \times \text{二甲烯丙胺料液总碱度}\%}{40.0 \times \text{工业盐酸含量}\%}$$

工艺条件：酸化反应温度为 0—10℃（若通 HCl 气体加水量 20M），氯化反应温度为 10—20℃（若是采用 HCl 气体盐酸化时，加水量 80M，M 为投料氯丙烯公斤分子数）。

操作要点：将计量后的二甲烯丙胺料液加入酸氯化釜中，加工业水 20M，搅拌降温至 0—3℃，通入氯化氢气体（或工业盐酸，若用工业盐酸在整个酸氯化反应中均不加水）。控制料温在 10℃ 以下，通完计量的氯化氢气体（或加完计量的盐酸）后，为防止差错，用 pH 试纸检查，以 pH = 3—2 偏 2 为终点。当通氯化氢气体酸化完毕，接着加水 30 M，降温

至 10℃ 以下，通氯气，氯化温度不得超过 20℃。当通氯至计算通氯量的 2/3 时，加水 30M，当接近计算通氯量时，需检查氯化终点，取少许氯化物水液放入试管中，加少量水摇匀，滴加 0.1 当量高锰酸钾溶液 2—3 滴，在一分钟内，溶液不褪色为终点。若很快褪色需继续通氯直到终点。通氯完后加碱中和，将计算的碱液缓慢滴入釜内，控制料温 20—30℃（可适当开启冷冻系统降温）。当加碱量接近计算加碱量时，需用 pH 试纸检查终点，严格控制氯化物盐酸盐水液的 pH=3—4，以 pH=3 为最好。中和完毕，停止搅拌，将氯化物水液抽入计量槽，待磺化用。

注意事项：酸氯化工序是用水作溶剂生产氯化物（盐酸盐水液），由于氯与水作用有少许的次氯酸生成，会放出性质很活泼的原子氧，易与外来的有机物发生强烈反应，或骤然温度升高，均可引起燃烧爆炸。因此，在本工序生产中必须严格注意以下几点：

①若使用的是氯化氢气体，在通氯前或通氯中一定要注意加水，否则在氯化时，料温将很快上升，导致引起爆炸；

②在通氯中以及加碱液调 pH 中，一律不准将二甲烯丙胺等易燃有机物加入釜内，以防引起爆炸；

③氯化温度应按工艺要求控制，不能过高。氯化完后加碱调 pH 值时，应缓慢加碱，料温不能超过 30℃，否则容易引起爆炸；

④氯化完毕调 pH 值时所用碱液里不能混有氯丙烯、二甲胺、二甲烯丙胺等有机物，否则加入氯化物物料液中也会引起爆炸；

⑤在通氯中途加水时（采用 HCl 气体盐酸化工艺），注意不要把碱液误认为水加入釜内，否则容易引起爆炸事故；

⑥二甲烯丙胺进入釜内的管道，在釜盖上和在二甲烯丙胺计量槽下均应有阀门。二甲烯丙胺加入釜后，用少量水洗二甲烯丙胺计量槽，一并放入釜内后，关死釜上和计量槽下阀门；

⑦通氯接近终点时，反应较慢，料液温度下降，通氯困难，不要误认终点已到，应适当关闭冷冻装置，继续氯化至料液用 0.1 当量高锰酸钾液试之在一分钟内不褪色为止；

⑧氯化时，应连续通氯气至终点，若通氯中途停止的时间太长，大大影响收率；

⑨用氯化氢气体酸化时，若釜内料温剧烈升高，或尾气管堵塞，则有可能是未加水所致，应停止酸化查明原因，尾气管可加少量水冲洗；

⑩氯化料液用碱中和后，往往有少量盐沉淀，用定量水洗，抽入氯化物计量槽。

收率计算：

$$\text{酸氯化物收率}\% = \frac{\text{氯化物体积(升)} \times \text{比重} \times \text{含量}\%}{\text{氯化物盐酸盐分子量}(192.5) \times \text{投料二甲烯丙胺公斤分子数}} \times 100\%$$

（3）硫代磺酸化工序

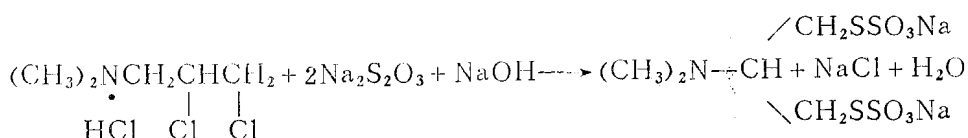
此工序为 2——二甲胺基——1,3——双硫代磺酸钠基丙烷（简称双钠盐）的制备（硫代磺酸化反应）。

硫代磺酸化反应，若以水作溶剂，称为水法生产，若以甲醇作溶剂，称为醇法生产。

水法生产

制备原理：

* 此处为氯化物盐酸盐含量。若在计算式中分子的含量为氯化物游离胺的含量时，则分母应用氯化物游离胺的分子量（156.1）。



物料配比：氯化物盐酸盐：硫代硫酸钠：氢氧化钠 = 1 : 2.05 : 0.8—1 (公斤分子比)；
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.2$ (重量比)。

投料计算：

$$\text{氯化物公斤分子数} = \frac{\text{氯化物盐酸盐体积(升)} \times \text{比重} \times \text{含量}\%}{\text{氯化物盐酸盐分子量}(192.5)}$$

硫代硫酸钠(含 5 个结晶水)重量(公斤)

$$= \frac{\text{氯化物公斤分子数} \times 2.05 \times 248.2 (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ 分子量})}{\text{硫代硫酸钠含量}\%}$$

$$\text{液碱(升)} = \frac{\text{氯化物公斤分子数} \times 0.8 \sim 1 \times \text{氢氧化钠分子量}(40)}{\text{液碱含量}(\text{mg/ml})}$$

$$\text{溶解硫代硫酸钠用水量(升)} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{公斤}) \times 0.2$$

工艺条件：盐酸化用氯化氢气体时，反应温度 70—75℃，反应时间 3.5 小时；盐酸化用盐酸时，反应温度 60℃，反应时间 4 小时。

操作要点：将溶解硫代硫酸钠的用水加入釜中，搅拌升温至 40℃，加入固体硫代硫酸钠，温度保持在 40℃ 以上，搅拌至完全溶解。或在配制槽用 40℃ 以上的热水把硫代硫酸钠溶解后，加入釜内。然后升温至 55℃ 左右滴加 pH = 3 的氯化物盐酸盐水溶液和碱液（两者同时滴加）。加料时釜内物料温度维持在 55—60℃ 为宜。加料完毕，让其自然升温恒定后，若用氯化氢气体盐酸化使物料温度在 70—75℃ 下保温 3.5 小时；若是用工业盐酸进行盐酸化的则在 60℃ 下保温 4 小时。保温完毕，将物料温度降至 60℃ 以下，准备蒸馏。

注意事项：

① 硫代硫酸钠的溶解是吸热反应，因此溶解固体硫代硫酸钠时或溶解后，均须保温在 40℃ 以上；

② 氯化物和硫代硫酸钠的反应是放热反应，因此在滴加氯化物水溶液时须注意物料温度不能超过所要求的温度；

③ 磺化反应的关键之一是温度控制，盐酸法生产磺化温度一般控制在 60℃，也可控制在 65℃ 左右；氯化氢气体法生产温度必须控制在 75℃ 以下，不能超过。

④ 改善提高磺化反应的搅拌效果，对收率有利。适当延长磺化反应的时间，对收率有好处；

⑤ 碱比例也可为：氯化物盐酸盐：硫代硫酸钠：氢氧化钠 = 1 : 2.05 : 0.5 (公斤分子比)。

收率计算：

$$\text{磺化收率}\% = \frac{\text{杀虫双原药(公斤)} \times \text{含量}\%}{2 \times \text{钠盐分子量}(355.4) \times \text{氯化物盐酸盐公斤分子数}} \times 100\%$$

杀虫双原药为磺化反应完毕经蒸馏浓缩过滤后的原液。

为检查磺化反应的好坏，还可以测定磺化转化率即硫代硫酸钠的转化率，其计算如下：

$$\text{磺化转化率}\% = \frac{\text{实加磺代硫酸钠重量} - \text{反应液中磺代硫酸钠重量}}{\text{理论上消耗磺代硫酸钠重量}} \times 100\%$$

醇法生产

以甲醇作溶剂进行磺代磺酸化反应生产杀虫双，其反应原理、物料配比、工艺条件均与水法生产杀虫双相同，主要是所用溶剂和氯化物的投料方式不同。

溶剂：甲醇。

配比：1 公斤分子氯化物（游离胺）投料，用甲醇 750 升，水 250 升，即以 75% 的甲醇为溶剂。或者用 50% 的甲醇也可（但收率略比前者为低）。

氯化物投料：将氯化物盐酸盐水液用碱液（40% 或 37.5% 的氢氧化钠液）中和（料温控制在 30℃ 下）待料液出现分层，上层的 pH = 8—9，下层溶液清亮时，静置分层。下层为氯化含胺废水，收集集中处理，上层为氯化物游离胺，即为甲醇法生产的原料。

醇法生产的操作控制与水法相同，所不同是在磺化完毕后，减压蒸馏除去甲醇（参考条件：真空度 440—580 mmHg；温度 41—65℃）以后均按水法生产处理。

水法生产与醇法生产其产品质量基本一致，但水法生产控制要求较严，醇法生产较为稳定。醇法生产有氯化含胺废水产生和使用较大量的有机有毒溶剂是其缺点。

（4）产品后处理工序

磺化反应完后，其磺化液含有生成的副产物氯化钠和未反应完的磺代硫酸钠等无机盐以及一些有机杂质，为纯化产品提高原药含量，需蒸馏、浓缩、过滤，以除去产品中的低沸点有机物和无机盐等。

减压浓缩，真空脱水，其控制条件：脱水温度（釜内料温）63—65℃（注意料温不能超过 70℃）；真空度 550 毫米汞柱以上；脱水时间以大于产品所要求的规格为准。其控制办法可从脱水水量来判定，或从取样分析。

过滤：真空脱水后，将料温降至 40℃ 以下，搅拌出料，料液放入离心过滤机过滤，以离心机出料管基本无液滴流出的经验过滤时间为过滤终点。并以测滤饼中有效成份的含量为最低来综合确定过滤时间。滤液即杀虫双原药放入贮槽待剂型加工。

洗涤：经过滤后在滤饼（残渣）中含有少量的有效成份，另有少量磺代硫酸钠，其余主要是氯化钠。为提高回收氯化钠的质量，减少双钠盐（或单钠盐）的损失，对滤饼需进行洗涤。洗涤用水总量为滤饼重量的 0.25—0.50，一般洗涤三次，每次用水量为总洗水量的三分之一（第一次洗涤可用头一次已洗涤过的洗液）。滤饼中的有效成份可洗出 80—95%，磺代硫酸钠可洗出 80—90%。

操作注意事项：

①减压蒸馏时，应尽量提高真空度来提高脱水速度，切勿用提高釜内料温的办法来提高蒸馏速度。在蒸馏中料温不能超过 70℃。若真空度达不到，脱水时间很长，且物料（杀虫双粗品）长时间受高温作用也无好处。

②出料过滤时，蒸馏釜不要停搅拌，避免大量氯化钠沉积釜底，堵塞出料口。

③过滤时要注意离心过滤机的容量和负荷。若用三足式离心机一次不能装料过多。

④离心过滤比真空过滤要好。

⑤洗涤时洗水要与滤饼混合均匀，每次尽可能甩干。

⑥若在离心机过滤后直接加水洗涤，可测定滤饼厚度并根据实称滤饼重量求得厚度与重

量的经验换算系数而计算所用洗水重量。

计算：

滤饼中有效成份洗出率%

$$= \frac{\text{洗前滤饼重量(公斤)} \times \text{洗前滤饼中有效成份含量(\%)} - \text{洗后滤饼重量(公斤)}}{\text{洗前滤饼重量(公斤)}} \\ \times \frac{\text{洗后滤饼中有效成份含量(\%)}}{\text{洗前滤饼有效成份含量(\%)}} \times 100\%$$

滤饼硫代硫酸钠洗出率%

$$= \frac{\text{洗前滤饼重量(公斤)} \times \text{洗前滤饼 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 含量(\%)} - \text{洗后滤饼重量(公斤)}}{\text{洗前滤饼重量(公斤)}} \\ \times \frac{\text{洗后滤饼中 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 含量(\%)}}{\text{洗前滤饼中 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 含量(\%)}} \times 100\%$$

磺化蒸出液的利用：

磺化结束、真空浓缩时的蒸出水是一种含胺废水，其 $\text{pH} = 8-9$ ，有微量的叔胺及微量的有效成份（沙蚕毒）。若是以氯化氢气体法生产，此蒸出液可全部套用于酸氯化用水，对收率无影响。但要注意氯化用蒸出水一定要在通氯前一次加入。若是以工业盐酸法生产，此蒸出液可用于磺化溶解硫代硫酸钠用水，对收率无影响。

滤饼水洗液的利用：

磺化完毕后经蒸馏浓缩，若有效成份为 25—30%，过滤后洗涤滤饼用水为滤饼重量的 0.50 左右时，其水洗液中一般含有效成份 10% 以下， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5% 以下， NaCl 10—20%。其处理方法，一是作为溶解硫代硫酸钠用水，加水量为总用水量的三分之一左右，二是加入磺化液中（磺化反应完毕后的料液）蒸馏浓缩或单独蒸馏浓缩即可。

（三）产品剂型及质量标准

1. 剂型

（1）水剂

根据杀虫双原药中有效成份双钠盐（或单钠盐）的理化性质及有利加工、贮藏、使用、安全、方便、经济省力等方面考虑，将杀虫双原药加工成水剂较为经济、简便，且稳定性好。

水剂的加工：将存放一段时间后的杀虫双原药（含量高于水剂标准）打入配制槽，加助剂（主要是粘着剂、润湿剂等）搅拌均匀，含量合格后（若含量高于所要求的标准可补加水稀释调配）用塑料瓶或棕色玻璃瓶包装，严格密封，保存于冷暗处。

助剂种类：海鸥牌洗涤剂、熊猫牌洗衣粉、磷锌 10^{*}，BY-130 等。从使用的增效作用来看以加海鸥牌洗涤剂较好。

助剂加入量：一般助剂加入量为水剂中有效成份量的 3—5%。

（2）其它制剂

除水剂外，还可加工成颗粒剂、混合制剂和杀虫单原粉。

颗粒剂：用 30—35% 的杀虫双原药按一定比例加入载体（高岭土或粘陶土等）、助剂等，可制成 3% 或 4% 的颗粒剂。用于防治水稻二化螟、三化螟、稻纵卷叶螟、玉米螟等效

果好，残效长（比水剂），施药方便，又能保护天敌。

混合制剂：杀虫双与乐果、敌敌畏、杀螟松、西维因等农药混用有增效作用，与稻瘟净混合可同时有杀虫杀菌作用，和对防治飞虱的增效作用。因此研究杀虫双与有机磷、氨基甲酸酯类农药的混合制剂尤为有其发展前途。

杀虫单原粉：将杀虫双原药酸化至 $\text{pH} = 4$ （或直接合成）即得含有效成份为单钠盐的杀虫单原药。用杀虫单原药加工成的水剂不够稳定，但可加工成单钠盐原粉即杀虫单原粉，进而加工成杀虫单可溶性粉剂和各种混合制剂。

2. 水剂的质量标准

(1) 质量指标（见表 7）

表 7 杀 虫 双 水 剂 工 业 品 标 准 (暂 行)

指 标 名 称	规 格 要 求	
	30% 水 剂	25% 水 剂
有效成份含量 (%)	≥ 30	≥ 25
无机盐含量 (%)	$\leq 15 (\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$	$\leq 20 (\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$
pH 值	8—9 或 6.5—7	8—9 或 6.5—7
游离胺氯化物 (%)	0.03	0.03
润 湿 性 能	合 格	合 格

(2) 杀虫双原药的稳定性

高温贮藏的稳定性：将 ^{35}S —杀虫双配制成放射性比强为 1.2 微居里/毫升。浓度为 2400ppm 的水溶液，在 40°C 下恒温贮藏，定期取样用薄板层析法检测分解情况，其结果经 60 天贮藏尚未检查出降解物，90 天后可检测到降解物，但量微。

常温贮藏的稳定性：25% 杀虫双经二年的常温贮藏其有效成份一般只下降 1.6% 左右（绝对值），且其分解产物仍为有效成份沙蚕毒素。

酸碱稳定性：杀虫双之 $\text{pH} > 9$ 或 $\text{pH} = 4 - 5$ 不稳定性。

光稳定性：经一年时间检查证明见光比避光的分解率略高。

常温贮藏二年后的药效试验：用经常温贮藏二年后的杀虫双与当年生产的杀虫双进行药效对比试验（用量相同）其结果无差异。

3. 杀虫双原药中的有效成份及其结构测定

杀虫双原药经用乙醇、乙醚类（或氯仿）有机溶剂萃取，结晶提纯，得到精品，然后进行元素分析，红外光谱，核磁共振光谱等项鉴定，证明杀虫双原药中，若 $\text{pH} = 8 - 9$ 时的有效成份为双钠盐； $\text{pH} = 4 - 5$ 时的有效成份为单钠盐； $\text{pH} = 6.5 - 7$ 时的有效成份主要是单钠盐（另有少许双钠盐，但量微），在上述不同 pH 值中均有微量的水解产物沙蚕毒（在含 25—30% 的杀虫双水剂中，沙蚕毒约占总重量的 1—2%）。

结构测定数据见表 8。

测定条件：

① 红外吸收光谱以 KBr 压片测定；

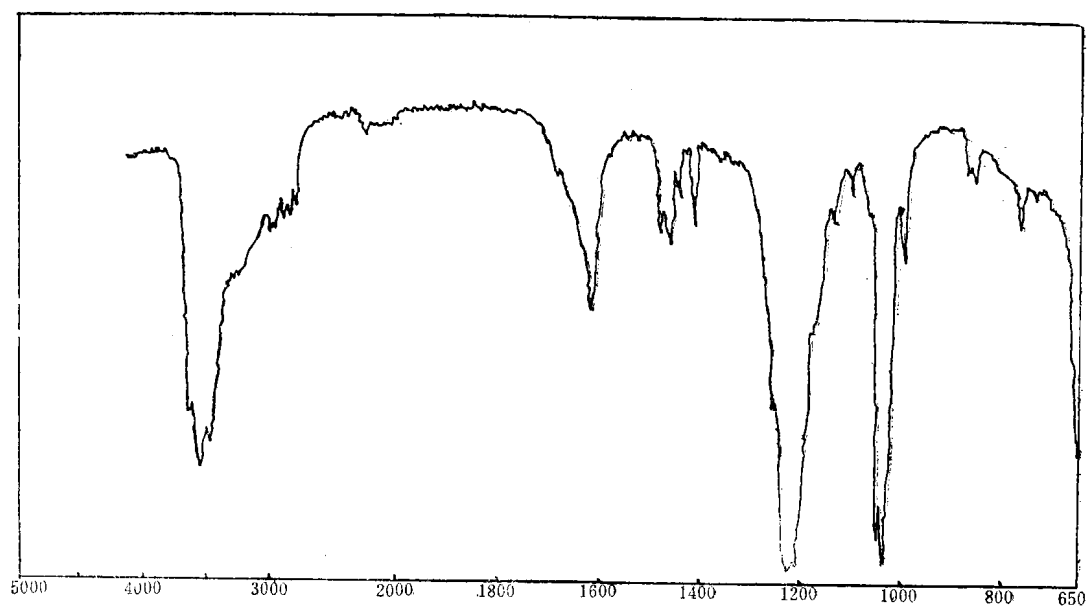
表8 结 构 测 定 数 据

有效成份名称	熔 点 (°C)	红 外 光 谱 (特征峰数据)	核 磁 共 振 光 谱 (化学位移值)	紫 外 光 谱 (特征峰数据)	质 谱 (分子量)
双 钠 盐		1220 cm^{-1} (SO_2) 1034 cm^{-1} (SO_2)	δ 2.31 ppm (单 峰) δ 3.19—3.53ppm (多重峰)		
单 钠 盐	142—143 (分解)	1210 cm^{-1} (SO_2) 1023 cm^{-1} (SO_2)	δ 3.0 ppm (单 峰) δ 3.61 ppm (双 峰) δ 4.22 ppm (五重峰)		
沙 蚕 毒 (草酸氢盐)	175—176 (分解)	710 cm^{-1} (—C—S—)	δ 3.03 ppm (单 峰) δ 3.60 ppm (双 峰) δ 4.45 ppm (五重峰)	320nm	149

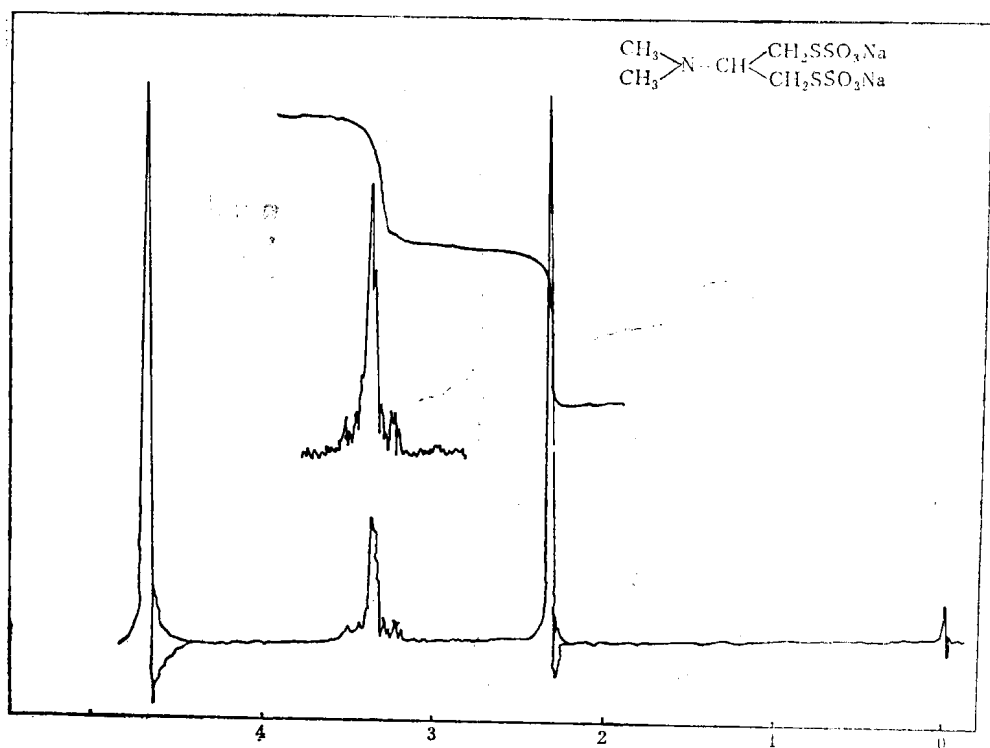
②核磁共振光谱以重水 (D_2O) 作溶剂 (氢核磁) ;

③紫外测定以水作溶剂。

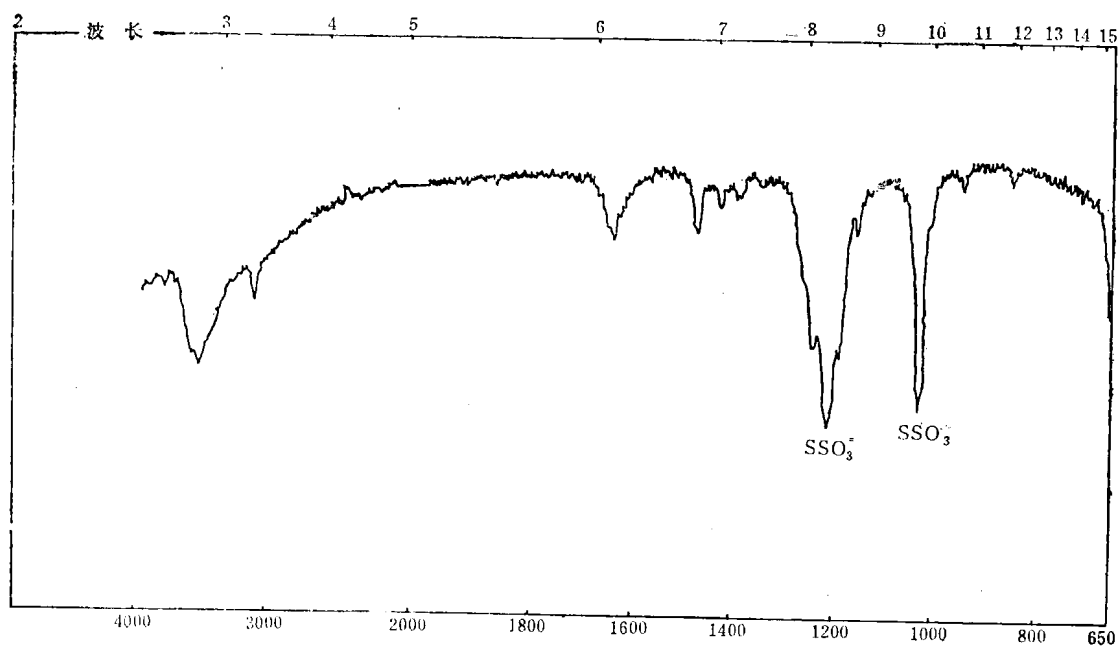
光谱图见图一、二、三、四、五、六、七、八。



图一 双钠盐红外光谱图



图二 双钠盐核磁共振光谱图



图三 单钠盐红外光谱图