

敌百虫中间体—三氯乙醛含量分析

化学系有机化学专业
业72级工农兵学员

张 力 陈世清 杨月兰

指 导 教 师

刘怀香(广州农药厂)

廖敬东 邵集权 李考铤

建立准确可靠的三氯乙醛含量分析方法,对敌百虫生产具有实际意义。

三氯乙醛是敌百虫生产中一个重要的中间体,国内外有关工业三氯乙醛分析的报导不少,大致分为(一)化学分析法^[1,2],如碱水解法测定三氯乙醛含量,误差较大,往往受二氯乙醛、一氯乙醛的干扰。精醛中高沸点杂质酯类在碱性条件下起皂化反应,消耗了一定量的碱,也给分析带来一定的误差。(二)比色测定法^[3,4],颜色不稳定,精密度较差。(三)用氯苯为内标的气相色谱法^[5],误差较大;国内有用归一化法的气相色谱分析法^[6]。三氯乙醛质量好坏直接影响敌百虫的质量。本文建立了三氯乙醛的气相色谱分析和薄层分离化学定量两个方法,可供有关工厂参考使用。

(一) 工业精醛的气相色谱分析

经多种不同类型的色谱柱试验,我们选择了硅油Ⅱ为固定相的色谱分离柱,效能高,寿命长。如对广州农药厂生产的精醛,能分离出十二个组分,连续近四个月,进样上千次分析使用,柱效能保持不变。同时,对精醛中的主要成分进行了定性,对精醛中三氯乙醛的含量建立了以甲苯为内标的定量方法,并与气相色谱归一化及化学分析进行对照,其结果准确可靠。

实 验 部 分

一、仪器与操作条件

1、仪器:

DQS—5101气相色谱仪

本文1976年3月收到。

2、操作条件:

鉴定器: 氢火焰离子化检测器

色谱柱: 螺旋形, 长2.16米, 内径3mm不锈钢管。

固定液: 硅油Ⅲ

担体: 50—80目6201红色担体

固定相浓度: 硅油Ⅲ:6201担体 = 15:100

载气: N_2 , 23ml/分, 1.8kg/cm²

燃烧气: H_2 , 34ml/分

助燃气: 压缩空气, 340ml/分

汽化室温度: 190℃

恒温室温度: 106℃

灵敏度: 1×10^8

输出衰减: 0.75

记录仪: XWC—100型, 10mV

记录纸速度: 1200mm/时

二、色谱柱的制备

1、担体的处理:

称取55—80目6201担体(25g), 于室温下浸泡在浓 HNO_3 中三昼夜, 然后用蒸馏水洗至中性, 干后900℃烘四小时, 取出在干燥器中放冷, 再过一次55—80目筛, 置干燥器中备用。

2、柱的处理:

将不锈钢螺旋柱先用热碱洗, 后水洗, 再改用稀盐酸溶液洗, 后水洗, 蒸馏水洗, CP纯酒精洗, 烘干备用。

3、柱填料配制:

①取1.5g硅油Ⅲ, 用1.5倍担体体积的AR丙酮溶解硅油Ⅲ。

②取经上述处理过的6201担体9.6g, 在搅拌下倒入硅油Ⅲ的丙酮溶液中。

③用红外灯将丙酮挥干。

④将丙酮挥干后的填料转入105℃的烘箱中烘2小时。

⑤烘够时间后取出在干燥器中放冷备用。

4、装柱:

将处理好的不锈钢螺旋柱一头填上玻璃棉并接真空泵, 另一头接漏斗, 开动真空泵, 将处理好的填料从漏斗中加入, 填料借真空泵的抽力装入柱中, 边敲边加填料, 注意均匀紧密, 直至不能装入为止。注意轻敲, 以免填料粉碎, 影响柱的分离效能。最后将柱的入口填上玻璃棉, 以防填料倒出。

5、柱的老化处理:

将填好的色谱柱一头接上气相色谱仪气路中，另一头放空，然后升温至180°C老化处理24小时。注意老化时色谱柱不能接入鉴定器中，以防引起鉴定器的污染。

三、定性分析

为了解三氯乙醛的质量，及所含杂质给敌百虫质量带来的影响，了解乙醇氯化的付反应和付产物，为乙醇的氯化生产控制提供根据，我们先后选用了各种不同极性的固定液进行试验。其中有非极性的GD×102固定相，弱极性的硅油(I)涂在Al₂O₃担体上，低极性的邻苯二甲酸二壬酯(DNP)及硅油Ⅲ，中等极性的吐温80，高极性的聚乙二醇2万(Carbowax×20m)及己二酸新戊二醇聚酯，强极性的ββ'—氧二丙睛。

实验结果表明：强极性、非极性的固定液对精醛都不能分离，这是分子间相互作用力太强或太弱的缘故；中等极性的吐温80也分离不好；高极性的聚乙二醇2万和己二酸新戊二醇可以分离，但效能不高，而且拖尾较严重；只有低极性的DNP和硅油Ⅲ分离得好，峰形对称，且以硅油Ⅲ的分离效能为最佳。用硅油Ⅲ(15%)柱对广州农药厂生产的精醛的分离情况见图(1)、(2)，最多能分离出十二个组份。其中十个组份都以纯样品对照，或加入这些组份后，相应位置的峰增高及其出峰规律而得到定性，见图(2)、(3)、(4)及表I。

表 I 定性分析结果

No	t _R	α值	定性结果
1	34.5"	0.00756	氯乙烷
2	42"	0.0378	
3	52"	0.0806	乙 醛
4	1'3"	0.126	乙 醚
5	1'57"	0.353	氯 仿
6	2'11"	0.411	一氯乙醛
7	2'28"	0.484	二氯乙醛
8	3'27"	0.730	三氯乙醛
9	4'31"	1	甲 苯(基准物)
10	7'23"	1.72	
11	9'33"	2.27	一氯乙酸乙酯
12	13'40"	3.30	二氯乙酸乙酯
13	20'11"	4.94	三氯乙酸乙酯

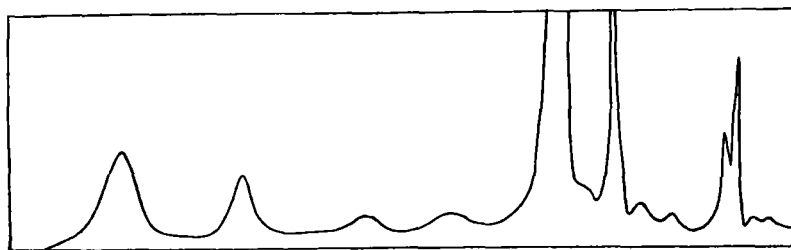


图 (1)

12月12日样品 1.5 μl 5×10⁸

H₂:31ml/分 N₂ { 1.85 kg/cm² O₂:330ml/分 汽化温度100°C 柱温107°C
26 ml/分

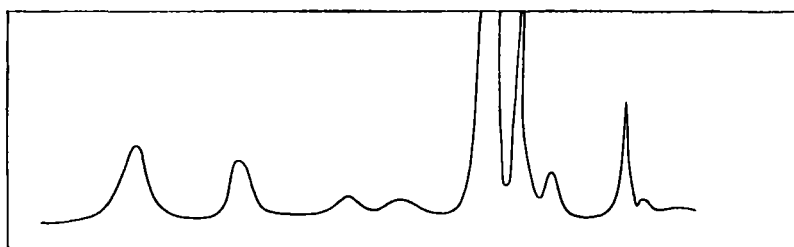


图 (2)

12月13日样品 $1.4\mu\text{l } 5 \times 10^8$

$\text{H}_2: 33\text{ml/分}$ $\text{N}_2 \begin{cases} 2 \text{ Kg/cm}^2 \\ 26 \text{ ml/分} \end{cases}$ $\text{O}_2: 330\text{ml/分}$ 汽化温度 170°C 柱温 125°C

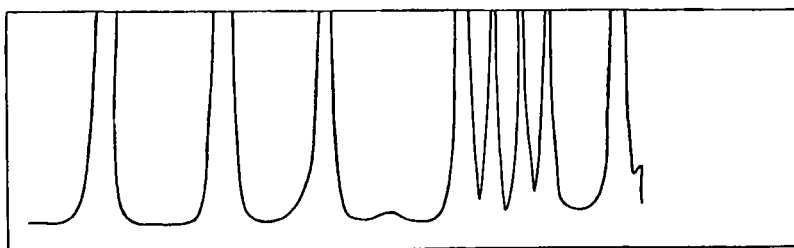


图 (3)

12月13日样 + $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ + CHCl_3 + CH_3 + $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ + $\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ + $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

$1.4\mu\text{l } 5 \times 10^8$ 其它同图(2)

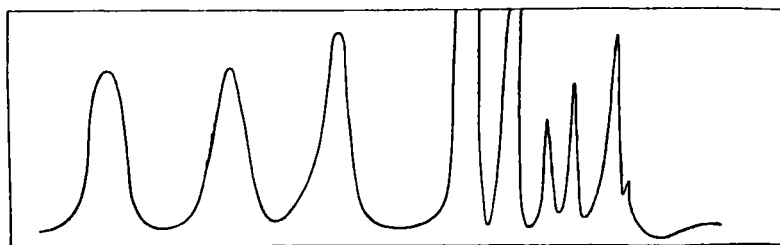


图 (4)

12月13日样 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ + CHCl_3 + CH_3 + $\text{CH}_2\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ + $\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ + $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

$0.38\mu\text{l}$ 其它同图(2)



精醛中挥发出来的气体分析结果见图(5)、(6)。乙醇氯化过程中生成不少的氯乙烷和乙醛，是必须控制的付反应产物；三氯乙醛具有相当大的挥发性。

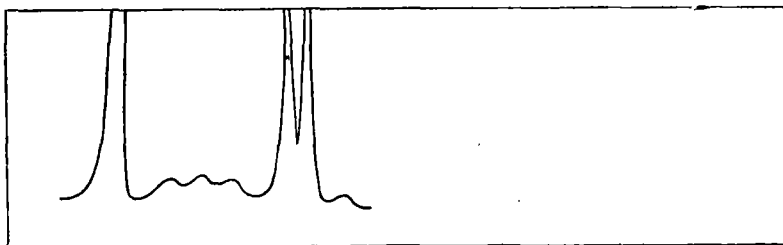


图 (5)

11月29日样品中的气体 $1\mu\text{l } 5 \times 10^8$

H_2 : 33ml/分 N_2 $\left\{ \begin{array}{l} 2\text{Kg/cm}^2 \\ 26\text{ml/分} \end{array} \right.$ O_2 : 320ml/分 汽化温度 170°C T : 125°C

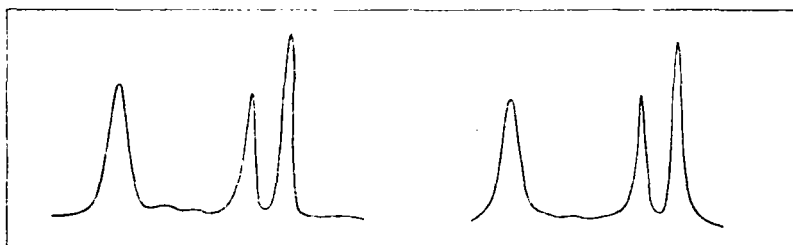


图 (6)

10月29日样品中的气体

5×10^8

H_2 : 31ml/分 N_2 $\left\{ \begin{array}{l} 1.85 \text{ Kg/cm}^2 \\ 26\text{ml/分} \end{array} \right.$ O_2 : 330ml/分 汽化温度 100°C T : 107°C

四、定量分析

为了使分析结果准确可靠，采用内标(甲苯)法定量。其计算公式如下：

$$P_i\% = \frac{A_i}{A_s} \times \frac{1}{S_i'} \times \frac{m_s}{M} \times 100$$

其中：

$P_i\%$ ：三氯乙醛的百分含量

A_i ：三氯乙醛的峰面积

A_s ：甲苯的峰面积

S_i' ：三氯乙醛对甲苯的相对校正因子，等于0.08897

m_s ：加入甲苯(内标物)的重量

M ：精醛的重量

表Ⅱ 已知样品浓度分析结果对照表

编号	配制已知 浓度%	气相色谱分析结果				
		内标法	平均结果	平均偏差	绝对误差	相对误差
一	79.98	79.49 79.22 80.23	79.65	0.36	0.33	0.41
二	73.53	73.88 73.66 73.85 73.76	73.79	0.078	0.26	0.35
三	52.92 [*]	52.36 52.22 52.23 51.46	52.07	0.30	0.85	1.61
四	30.73	30.12 30.47 30.58 31.47 29.50	30.43	0.50	0.30	0.98
五	12.22	12.28 12.32 12.14 12.10	12.21	0.09	0	0
六	2.84	2.88 3.08 2.87	2.94	0.09	0.10	3.52

* 52.92%溶液配制后放了一天才分析，浓度已发生变化，引起分析结果偏差。

定量结果的准确性见表Ⅱ，与气相色谱归一化和广州农药厂化学分析结果进行了对照，见表Ⅲ。

实验结果证明，精醛中如所含高沸点杂质少时，可以把杂质主要组份当做同系物，不用校正因子，用归一化法进行定量分析，但结果稍偏高。当精醛中含有较高沸点杂质时，若再采用归一化法，所得三氯乙醛含量偏高很多，失去了采用气相色谱法的分析意义。而用内标方法定量测定则不存在这样的问题，结果可靠，分析方法也较简单。

以甲苯为基准物做内标较理想，因其随三氯乙醛之后出峰，并能与精醛完全互

溶,也易得到。

为了更好的了解这种方法的可靠性,我们首先配制了不同浓度的已知样品,用 1×10^8 灵敏度进行气相色谱分析,其结果绝对误差不大于0.90%,相对误差不大于3.52%,平均偏差不大于0.50%。

从表Ⅱ看出,精醛中杂质含量较少时,化学分析方法还是可信的。但在生产不

表Ⅱ 化一气分析结果对照表

日期 样品	化学分析%	气 相 色 谱 %				敌百虫 含量%
		内标法	平均结果	平均偏差	归一化法	
11/11 样 品	94.79	93.24 93.72 94.42	93.79	0.42	95.87 95.83 95.61 平均95.77	
17/11 样 品	95.74	95.02 95.85 95.80	95.56	0.36	97.10 97.24 97.29 97.09 平均97.18	91.0
8/11 样 品	95.64	96.30 96.02	96.16	0.14	97.76 97.80 97.84 97.04 97.07 98.15 97.04 97.29 平均97.50	91.1
6/12 样 品	96.65	96.93 96.84 97.13	96.97	0.11	97.28 97.42 97.84 97.94 97.82 平均97.66	
13/12 样 品	95.54	95.40 95.88 95.58	95.62	0.17	96.60 96.86 平均96.73	

正常的情况下,有时会出现化学分析三氯乙醛含量高达95%以上,而敌百虫质量显著下降。我们有意识地在精醛中加入一些高沸点杂质(如一氯乙酸乙酯、二氯乙酸乙酯,三氯乙酸乙酯),气相色谱分析和化学分析结果对比有很大差异(见表IV)。从而可见精醛中含有杂质较高时,化学分析方法所测得结果是不真实的。

表IV 化一气结果对照表

日期 样品	化学分析	气相色谱(内标)	备注
28/11 原样品	95.17%	95.38%	
28/11样+10-15% H_2O +5% $CHCl_2COOC_2H_5$	85.64%	81.31%	约为10-15% H_2O 和5%的 $CHCl_2COOC_2H_5$
5/12 原样品	96.65%	96.87%	
5/12 样 + 约 10% $CCl_3COOC_2H_5$	91.16%	81.85%	
10/12 原样品	95.39%	96.55%	
10/12 样 +5% $CCl_3COOC_2H_5$ +5% $CHCl_2COOC_2H_5$		91.32%	
8/12 原样品	96.35%	96.92%	
8/12 样 +5% $CCl_3COOC_2H_5$	94.41%	90.56%	
8/12 样 +5% $CCl_3COOC_2H_5$ +5% $CHCl_2COOC_2H_5$	93.35%	86.70%	

注: 1、表中气相色谱内标为三次分析结果的平均值

2、所加二氯、三氯乙酸乙酯为未提纯的反应产物,如为纯样品化分结果会更高。

讨 论

一、对工业精醛的分析以采用氢火焰离子化鉴定器为宜。因精醛中含有酸性物质,如用热导池鉴定器分析,会造成钨丝腐蚀,引起阻值改变,导致电桥不平衡,同时影响仪器寿命。

二、气相色谱内标结果与归一化结果对照说明:当工业精醛中杂质含量少时,化学分析结果可信,归一化结果则偏高;当工业精醛中杂质含量较高时,化学分析

结果不可信,气相色谱归一化法则不能简单使用,用气相色谱内标法能准确测定三氯乙醛含量。气相色谱归一化法结果偏高的原因,是由于忽略了高沸点微量杂质峰的缘故。

三、因乙醛、一氯乙醛和二氯乙醛都是三氯乙醛的同系物,同系物对同一基准物的定量校正因子几乎不变,所以对三氯乙醛的测量公式也同样适用于上述三种杂质的含量测定。

四、以甲苯为内标物测定工业精醛中的三氯乙醛含量,方法可行,结果可靠。但在峰宽的测量中,0.01的峰宽误差将给定量结果带来1—2%的误差,因此记录纸速度不宜太慢,否则将造成定量结果较大的误差。

(二) 工业精醛的薄层分离化学定量分析法

我们使用的薄层层析法,是以硅胶G为吸附剂,以苯—乙醚(2:1)为展开剂,并以数种显色剂进行显色,发现总共有五个斑点(见图7),三氯(或二氯)乙酸乙酯、三氯乙醛、二氯乙醛及原点附近的二个未知物斑点。

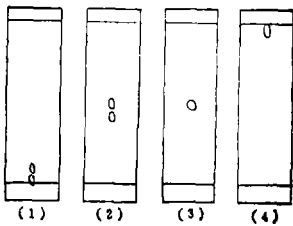


图 七

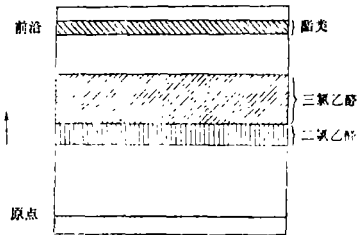


图 八

- (1) 以0.1%荧光黄乙醇溶液为显色剂—2个未知物斑点。
- (2) 2,4-二硝基苯肼乙醇溶液为显色剂—2个斑点,分别为二氯乙醛及三氯乙醛。
- (3) 2-巯代巴比妥酸溶液为显色剂⁽⁷⁾—1个斑点为三氯乙醛。
- (4) $\text{NH}_2\text{OH}-\text{FeCl}_3$ 溶液为显色剂—1个斑点为高沸点的三氯(或二氯)乙酸乙酯。

在制备薄板的原点线点上精醛试样,展开及显色后,发现三氯乙醛可与杂质分离开(见图8),从而可将三氯乙醛主斑点刮下来,并以碱水解法进行测定。

实践说明,以薄层法将精醛中的杂质分离后,再进行测定,消除了杂质对测定的干扰,测定结果较为准确。

实 验 部 分

一、薄层层析板的制备

称取15克硅胶G(内含2克硫酸钙),加入约22ml蒸馏水,在三角锥瓶中剧烈振摇

半分钟,趁硅胶G未凝固前立刻铺在20×20cm的玻璃板上,室温干燥后,置烘箱中活化1.5~2小时(约120℃),然后置于干燥器中备用。

二、样品溶液的配制

精确称取2.0000~2.5000克工业三氯乙醛于25ml容量瓶中,用无水苯稀释至刻度摇匀。

三、点样及展开

用1ml吸量管准确吸取1ml上述溶液,点在一块已经活化好的硅胶板上,离板底2.5cm,离两侧各2cm处将溶液点成直线,待溶液挥发后,将薄层板直立于层析缸中,以苯-无水乙醚(2:1)展开,薄板浸度5~7mm,当溶剂上升到距离原点15cm时即取出,让溶剂挥发数分钟后,刮去距原点4.5至11.2cm之外的硅胶层,并用少量乙醇润湿过的棉花擦洗4.5至11.2cm之外的玻璃板,再将4.5至11.2cm处的硅胶层定量地刮入小层析柱中,并用少量蒸馏水冲洗玻璃板,将洗出液并入小柱中。

四、洗脱及滴定

在减压抽滤瓶中进行洗脱,每次用蒸馏水15~20ml,共洗脱4次,洗脱出来的溶液加入7~8滴酚酞指示剂,先用0.1N NaOH中和游离酸,至溶液显极微的红色为止,然后再准确加入25ml 0.1500~0.1700N的NaOH溶液,在20℃左右的温度中反应10分钟,最后用0.0700N~0.0800N HCl滴至无色。

计 算

$$\text{三氯乙醛含量}\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.1474 \times 100}{W \times 0.9774}$$

N_1 ——NaOH的当量浓度

V_1 ——NaOH的体积(毫升)

N_2 ——HCl的当量浓度

V_2 ——HCl的体积(毫升)

W ——样品的重量(克)

0.1474——每毫克当量的三氯乙醛的克数

0.9774——回收率

五、回收率的测定

1、直接测定水含三氯乙醛的含量:

称取0.3000~0.4000克水含三氯乙醛于三角锥瓶中,加入30~50ml的蒸馏

水, 滴入3滴酚酞指示剂, 用0.1N NaOH 溶液中和其游离酸, 然后准确加入25ml 0.1500~0.1700N NaOH, 在20°C左右反应10分钟, 最后以0.0700~0.800N HCl 滴定至无色。

2、用同一批的水含三氯乙醛, 经薄层分离后, 刮下三氯乙醛主斑点, 再用碱水解法进行测定。

$$\begin{aligned} \text{回收率} &= \frac{\text{经薄层分离测定含量}}{\text{直接测定含量}} \times 100 \\ &= \frac{94.94}{97.14} \times 100 \\ &= 97.74\% \end{aligned}$$

讨 论

一、从表 V、VI 可看出, 薄层分离化学定量分析法测定结果与气相色谱相近, 说明薄层法基本可靠。同时在外加 5% 三氯乙酸乙酯后, 再用薄层分离定量测定, 与气相色谱(内标法)结果相近, 如不经薄层分离而单纯用碱水解法, 测定结果偏高, 不反映真实含量, 由此说明含杂质酯类多时, 薄层分离化学定量法可用于工业分析。

V 广州农药厂精醛测定结果

試 样 編 号	碱 水 解 法 %	气 相 色 谱 (内 标) 法 %	薄 层 分 离 化 学 定 量 法 %
标 34(12月9日)	95.39	95.66	90.52 91.40
标 37(12月10日)	95.39	96.55	91.22 90.90
标 40(12月12日)	95.88		96.45 95.23
标 41(12月13日)	95.54	95.62	94.37 95.30

VI 广州农药厂精醛加约 5% 三氯乙酸乙酯后三氯乙醛测定结果

試 样 編 号	原 試 样 三 氯 乙 醛 含 量 % (碱 水 解 法)	外 加 酯 类 后 三 氯 乙 醛 %		
		碱 水 解 法	气 相 色 谱 法 (内 标)	薄 层 分 离 化 学 定 量 法
标 42(12月16日)	95.58	93.32	91.29	90.52 90.71
标 43(12月17日)	95.58	93.95		91.12, 91.63

二、溶剂：在稀释精醛试样时，如用未经脱水的分析纯苯，发现有烟冒出，并产生热，挥发了部分精醛，使测定结果偏低(标34，标37)；如用脱水后的苯，则无烟及无发热现象，测定结果准确(标40，标41)。

三、反应温度：室温过低时，三氯乙醛与NaOH反应不完全，使测定结果偏低1~2%，一般在20°C反应十分钟为宜。

四、NaOH浓度：如使用0.05—0.08N的NaOH，太稀，反应不完全，使测定结果偏低20~30%；如碱的浓度过高(0.4~0.5N)则测定结果精密度差，因此NaOH浓度一般应在0.1500~0.1700N为宜。

五、硅胶洗脱：如在有硅胶存在下进行碱水解，由于硅胶吸附NaOH，因此滴定终点很难判断，测定结果误差大。用蒸馏水把三氯乙醛从硅胶中洗脱下来，滴定终点明显，测定结果准确，但洗脱时间较长。

参 考 资 料

- [1] The Analyst 71,97(1946).
- [2] 广州农药厂敌百虫车间分析规程(1972).
- [3] J. Indian Chem. Soc 34,501—504(1957).
- [4] Anal. Chem. 30, No10,1674—1676(1958).
- [5] Ж. ПРИКЛ. ХИМ. 39,232—234(1966).
- [6] 沈阳化工研究院：工业三氯乙醛气相色谱分析(1974年4月).
- [7] Analyst 97,877—879(1972).