



中华人民共和国国家标准

GB/T 20686—2017
代替 GB/T 20686—2006

草甘膦可溶粉(粒)剂

Glyphosate water soluble powders (granules)

2017-05-31 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 要求	1
3.1 组成和外观	1
3.2 技术指标	1
4 试验方法	6
4.1 一般规定	6
4.2 抽样	6
4.3 鉴别试验	6
4.4 草甘膦质量分数的测定	6
4.5 钠离子、钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子质量分数的测定	9
4.6 甲醛质量分数的测定	13
4.7 亚硝基草甘膦质量分数的测定	14
4.8 溶解程度和溶液稳定性	16
4.9 持久起泡性试验	17
4.10 粉尘的测定	17
4.11 热贮稳定性试验	17
5 验收和保证期	17
5.1 验收	17
5.2 保证期	17
6 标志、标签、包装和贮运	17
6.1 标志、标签、包装	17
6.2 贮运	18
附录 A (资料性附录) 草甘膦、亚硝基草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数	19

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 20686—2006《草甘膦可溶粉(粒)剂》，与 GB/T 20686—2006 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 草甘膦质量分数由规定标明值改为规定具体值；
- 增加相应的阳离子控制指标和分析方法；
- 增加亚硝基草甘膦控制指标和相应的分析方法；
- 增加草甘膦可溶粒剂粉尘控制指标和相应的分析方法；
- 取消了 pH 值控制指标。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(SAC/TC 133)归口。

本标准起草单位：山东潍坊润丰化工股份有限公司、浙江金帆达生化股份有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、南通江山农药化工股份有限公司、山东胜邦绿野化学有限公司、湖北泰盛化工有限公司、安徽华星化工股份有限公司、广西田园农化股份有限公司、四川省化学工业研究设计院、江苏好收成韦恩农化股份有限公司、广西化工研究院、四川乐山市福华通达农药科技有限公司、江西金龙化工有限公司、沈阳化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：梅宝贵、张雪冰、吴勇、刘劭农、陈根良、王博、王志敏、李先江、龚兆鸿、殷宏树、胡全保、陈茹娟、刘卫伟、陶敏、胡金凤、孙照玉。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 20686—2006。

草甘膦可溶粉(粒)剂

1 范围

本标准规定了草甘膦可溶粉(粒)剂的要求、试验方法验收、保证期以及标志、标签、包装和贮运。

本标准适用于由草甘膦原药或草甘膦可溶性盐、载体及适宜的助剂加工而成的草甘膦钠盐、钾盐、铵盐、二甲胺盐、异丙胺盐可溶粉剂和可溶粒剂。

注：草甘膦、亚硝基草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 685 化学试剂 甲醛溶液

GB/T 1604 商品农药验收规则

GB/T 1605—2001 商品农药采样方法

GB 3796 农药包装通则

GB/T 5451 农药可湿性粉剂润湿性测定方法

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19136—2003 农药热贮稳定性测定方法

GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

GB/T 30360 颗粒状农药粉尘测定方法

3 要求

3.1 组成和外观

本品应由符合标准的草甘膦原药(或可溶性盐)制成，草甘膦可溶粉剂应为易流动的粉末，草甘膦可溶粒剂应为易流动的颗粒。

3.2 技术指标

草甘膦钠盐可溶粉剂应符合表 1 要求，草甘膦钾盐可溶粉剂应符合表 2 要求，草甘膦铵盐可溶粉剂应符合表 3 要求，草甘膦异丙胺盐可溶粉剂应符合表 4 要求，草甘膦钠盐可溶粒剂应符合表 5 要求，草甘膦钾盐可溶粒剂应符合表 6 要求，草甘膦铵盐可溶粒剂应符合表 7 要求，草甘膦二甲胺盐可溶粒剂应符合表 8 要求，草甘膦异丙胺盐可溶粒剂应符合表 9 要求。

表 1 草甘膦钠盐可溶粉剂控制项目指标

项 目	指 标			
	30%	50%	58%	65%
草甘膦质量分数/%	30.0 \pm 1.5	50.0 \pm 2.5	58.0 \pm 3.0	65.0 \pm 3.5
钠离子质量分数*/%	\geq 3.9	6.5	7.5	8.5
甲醛质量分数/(g/kg)	\leq 0.4	0.7	0.8	0.8
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	\leq	1.0		
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μ m 标准筛)*/%	\leq	1.0		
(5 min 后残余物)	\leq	0.05		
(18 h 后残余物)	\leq	0.05		
持久起泡性(1 min 后)/mL	\leq	60		
热贮稳定性*		合格		
* 正常生产时,钠离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

表 2 草甘膦钾盐可溶粉剂控制项目指标

项 目	指 标			
	30%	50%	58%	65%
草甘膦质量分数/%	30.0 \pm 1.5	50.0 \pm 2.5	58.0 \pm 3.0	65.0 \pm 3.5
钾离子质量分数*/%	\geq 6.6	11.0	12.8	14.5
甲醛质量分数/(g/kg)	\leq 0.4	0.7	0.8	0.8
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	\leq	1.0		
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μ m 标准筛)*/%	\leq	1.0		
(5 min 后残余物)	\leq	0.05		
(18 h 后残余物)	\leq	0.05		
持久起泡性(1 min 后)/mL	\leq	60		
热贮稳定性*		合格		
* 正常生产时,钾离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

表 3 草甘膦铵盐可溶粉剂控制项目指标

项 目	指 标				
	30%	50%	58%	65%	80%
草甘膦质量分数/%	30.0 \pm 1.5	50.0 \pm 2.5	58.0 \pm 3.0	65.0 \pm 3.5	80.0 \pm 4.0
铵离子质量分数*/%	\geq 3.0	5.1	5.9	6.7	8.3

表 3 (续)

项 目	指 标					
	30%	50%	58%	65%	80%	
甲醛质量分数/(g/kg)	≤	0.4	0.7	0.8	0.8	1.0
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	≤	1.0				
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)*/%						
(5 min 后残余物)	≤	1.0				
(18 h 后残余物)	≤	0.05				
持久起泡性(1 min 后)/mL	≤	60				
热贮稳定性*		合格				
* 正常生产时,铵离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。						

表 4 草甘膦异丙胺盐可溶粉剂控制项目指标

项 目	指 标				
	30%	50%	58%	65%	
草甘膦质量分数/%	30.0 \pm 1.5	50.0 \pm 2.5	58.0 \pm 3.5	65.0 \pm 4.5	
异丙胺离子质量分数*/%	≥	10.1	16.9	19.7	22.2
甲醛质量分数/(g/kg)	≤	0.4	0.7	0.8	0.8
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	≤	1.0			
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)*/%					
(5 min 后残余物)	≤	1.0			
(18 h 后残余物)	≤	0.05			
持久起泡性(1 min 后)/mL	≤	60			
热贮稳定性*		合格			
* 正常生产时,异丙胺离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。					

表 5 草甘膦钠盐可溶粒剂控制项目指标

项 目	指 标				
	50%	58%	63%	68%	
草甘膦质量分数/%	50.0 \pm 2.5	58.0 \pm 3.5	63.0 \pm 4.5	68.0 \pm 5.5	
钠离子质量分数*/%	≥	6.5	7.5	8.5	8.9
甲醛质量分数/(g/kg)	≤	0.7	0.8	0.8	0.9
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	≤	1.0			

表 5 (续)

项 目	指 标			
	50%	58%	63%	68%
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)* /%	1.0			
(5 min 后残余物) \leq				
(18 h 后残余物) \leq	0.05			
持久起泡性(1 min 后)/mL \leq	60			
粉尘*	合格			
热贮稳定性*	合格			
* 正常生产时,钠离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、粉尘、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

表 6 草甘膦钾盐可溶粒剂控制项目指标

项 目	指 标			
	50%	58%	63%	68%
草甘膦质量分数/%	50.0 \pm 0.5	58.0 \pm 0.5	63.0 \pm 0.5	68.0 \pm 0.5
钾离子质量分数* /% \geq	11.0	12.8	14.0	15.1
甲醛质量分数/(g/kg) \leq	0.7	0.8	0.8	0.9
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg) \leq	1.0			
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)* /%	1.0			
(5 min 后残余物) \leq				
(18 h 后残余物) \leq	0.05			
持久起泡性(1 min 后)/mL \leq	60			
粉尘*	合格			
热贮稳定性*	合格			
* 正常生产时,钾离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、粉尘、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

表 7 草甘膦铵盐可溶粒剂控制项目指标

项 目	指 标					
	50%	58%	63%	68%	80%	86%
草甘膦质量分数/%	50.0 \pm 0.5	58.0 \pm 0.5	63.0 \pm 0.5	68.0 \pm 0.5	80.0 \pm 0.5	86.0 \pm 0.5
铵离子质量分数* /% \geq	5.1	5.9	6.5	7.0	8.3	8.9
甲醛质量分数/(g/kg) \leq	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	1.1
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg) \leq	1.0					

表 7 (续)

项 目	指 标					
	50%	58%	63%	68%	80%	86%
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)*/% (5 min 后残余物)	\leq 1.0					
(18 h 后残余物)	\leq 0.05					
持久起泡性(1 min 后)/mL	\leq 60					
粉尘*	合格					
热贮稳定性*	合格					
* 正常生产时,铵离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、粉尘、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。						

表 8 草甘膦二甲胺盐可溶粒剂控制项目指标

项 目	指 标			
	50%	58%	63%	68%
草甘膦质量分数/%	50.0 \pm 0.5	58.0 \pm 0.5	63.0 \pm 0.5	68.0 \pm 0.5
二甲胺离子质量分数*/%	\geq 12.9	\geq 15.1	\geq 16.5	\geq 17.9
甲醛质量分数/(g/kg)	\leq 0.7	\leq 0.8	\leq 0.8	\leq 0.9
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	\leq 1.0			
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)*/% (5 min 后残余物)	\leq 1.0			
(18 h 后残余物)	\leq 0.05			
持久起泡性(1 min 后)/mL	\leq 60			
粉尘*	合格			
热贮稳定性*	合格			
* 正常生产时,二甲胺离子质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、溶解程度和溶液稳定性、粉尘、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

表 9 草甘膦异丙胺盐可溶粒剂控制项目指标

项 目	指 标			
	50%	58%	63%	68%
草甘膦质量分数/%	50.0 \pm 0.5	58.0 \pm 0.5	63.0 \pm 0.5	68.0 \pm 0.5
异丙胺离子质量分数*/%	\geq 16.9	\geq 19.7	\geq 21.5	\geq 23.3
甲醛质量分数/(g/kg)	\leq 0.7	\leq 0.8	\leq 0.8	\leq 0.9
亚硝基草甘膦质量分数*/(mg/kg)	\leq 1.0			

表 9 (续)

项 目	指 标			
	50%	58%	63%	68%
溶解程度和溶液稳定性(通过 75 μm 标准筛)* /%			1.0	
(5 min 后残余物) \leq				
(18 h 后残余物) \leq			0.05	
持久起泡性(1 min 后)/mL \leq			60	
粉尘*			合格	
热贮稳定性*			合格	
* 正常生产时,异丙胺离子质量分数、亚硝基单甘磷质量分数、溶解程度和溶液稳定性、粉尘、热贮稳定性试验每 3 个月至少测定一次。				

4 试验方法

警告:使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验,本标准并未指出所有的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规的规定。

4.1 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水,检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.3 方法进行,用随机数表法确定抽样的包装件,最终抽样量应不少于 300 g。

4.3 鉴别试验

4.3.1 草甘膦的鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与草甘膦质量分数的测定同时进行,在相同的色谱操作条件下,试样溶液中主色谱峰的保留时间与标样溶液中草甘膦色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.3.2 钠离子、钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子的鉴别试验

离子色谱法——本鉴别试验可与钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)质量分数的测定同时进行,在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某色谱峰的保留时间与相应标样溶液中钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)色谱峰的保留时间,其相对差值应在 1.5% 以内。

4.4 草甘膦质量分数的测定

4.4.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.4.1.1 方法提要

试样用流动相溶解,以 pH 1.9 的磷酸二氢钾水溶液和甲醇为流动相,使用以 Agilent ZORBAX

SAX 为填料的不锈钢柱(强阴离子交换柱)和紫外检测器(195 nm),对试样中的草甘膦进行高效液相色谱分离和测定。

4.4.1.2 试剂和溶液

甲醇:色谱级。

磷酸二氢钾。

水:新蒸二次蒸馏水或超纯水。

磷酸溶液: $\phi(\text{H}_3\text{PO}_4)=50\%$ 。

草甘膦标样:已知草甘膦质量分数, $w\geq 99.0\%$ 。

4.4.1.3 仪器

高效液相色谱仪:具有可变波长紫外检测器。

色谱柱:250 mm×4.6 mm(i.d.) Agilent ZORBAX SAX 不锈钢柱(或与其相当的其他强阴离子交换柱)。

过滤器:滤膜孔径约 0.45 μm 。

定量进样管:20 μL 。

超声波清洗器。

4.4.1.4 高效液相色谱操作条件

流动相:称取 0.27 g 磷酸二氢钾,用 970 mL 水溶解,加入 30 mL 甲醇,用磷酸溶液调 pH 至 1.9,超声波振荡 10 min。

流速:1.5 mL/min。

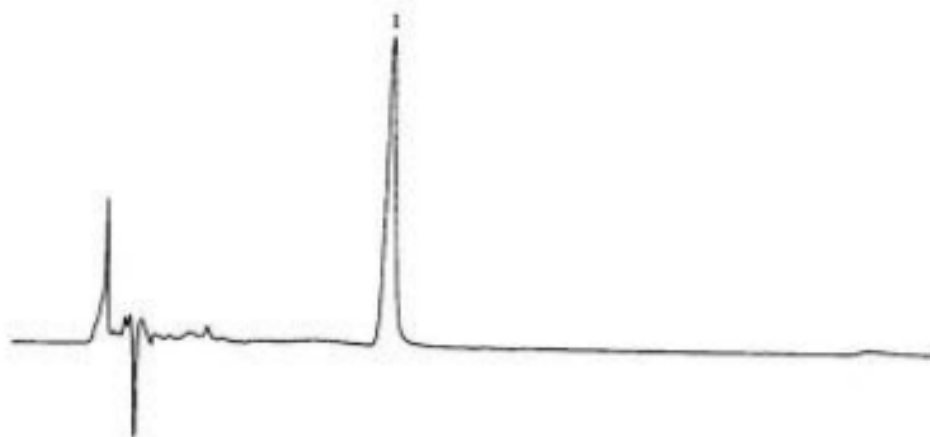
柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$)。

检测波长:195 nm。

进样体积:20 μL 。

保留时间:草甘膦约 5.7 min。

上述操作参数是典型的,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。典型的草甘膦可溶粉(粒)剂高效液相色谱图见图 1。



说明:

1——草甘膦。

图 1 草甘膦可溶粉(粒)剂的高效液相色谱图

4.4.1.5 测定步骤

4.4.1.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g 草甘膦标样(精确至 0.000 1 g),置于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,超声波振荡 10 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。

4.4.1.5.2 试样溶液的制备

称取含草甘膦 0.1 g 的试样(精确至 0.000 1 g),置于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,超声波振荡 10 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。

4.4.1.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针草甘膦峰面积相对变化小于 1.2% 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.4.1.6 计算

试样中草甘膦的质量分数按式(1)计算:

$$w_{1-1} = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w_{1-1} —— 草甘膦的质量分数,以%表示;
- A_2 —— 试样溶液中,草甘膦峰面积的平均值;
- m_1 —— 标样的质量,单位为克(g);
- w —— 标样中草甘膦的质量分数,以%表示;
- A_1 —— 标样溶液中,草甘膦峰面积的平均值;
- m_2 —— 试样的质量,单位为克(g)。

4.4.1.7 允许差

草甘膦质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于 2%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4.2 分光光度法

4.4.2.1 方法提要

试样溶于水后,在酸性介质中与亚硝酸钠反应生成亚硝基草甘膦,于波长 242 nm 处测定吸光度,求算草甘膦质量分数。

4.4.2.2 试剂和溶液

- 硫酸溶液: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=50\%$ 。
- 溴化钾溶液: $\rho(\text{KBr})=250\text{ g/L}$ 。
- 亚硝酸钠溶液: $\rho(\text{NaNO}_2)=14\text{ g/L}$,使用时配制。
- 草甘膦标样:已知草甘膦质量分数, $w \geq 99.0\%$ 。

4.4.2.3 仪器和设备

紫外分光光度计。

石英比色皿:1 cm。

4.4.2.4 测定步骤

4.4.2.4.1 溶液的配制

4.4.2.4.1.1 空白溶液的配制

用移液管移取 7 mL 水于 100 mL 容量瓶中,依次加入 0.5 mL 硫酸溶液、0.1 mL 溴化钾溶液、0.5 mL 亚硝酸钠溶液后,将塞子塞紧,充分摇匀。放置 20 min 后,用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

4.4.2.4.1.2 标准溶液的配制

称取 0.1 g 草甘膦标准品(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,超声波振荡 10 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。用移液管移取 2 mL 上述溶液于 100 mL 容量瓶中,依次加入 5 mL 水、0.5 mL 硫酸溶液、0.1 mL 溴化钾溶液、0.5 mL 亚硝酸钠溶液后,将塞子塞紧,充分摇匀。放置 20 min 后用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

4.4.2.4.1.3 试样溶液的配制

称取含 0.1 g 草甘膦的试样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,超声波振荡 10 min 使试样溶解,冷却至室温,摇匀。用移液管移取 2 mL 上述溶液于 100 mL 容量瓶中,依次加入 5 mL 水、0.5 mL 硫酸溶液、0.1 mL 溴化钾溶液、0.5 mL 亚硝酸钠溶液后,将塞子塞紧,充分摇匀。放置 20 min 后,用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

注:反应温度不低于 15 ℃。

4.4.2.4.2 测定

以空白溶液为参比,在 242 nm 处,用石英比色皿分别测定标样溶液和试样溶液的吸光度。

4.4.2.5 计算

草甘膦的质量分数按式(2)计算:

$$w_{1-2} = \frac{m_1 \times A_2 \times w}{m_2 \times A_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- w_{1-2} ——草甘膦的质量分数,以%表示;
- m_1 ——标样的质量,单位为克(g);
- A_2 ——试样溶液的吸光度;
- w ——标样中草甘膦的质量分数,以%表示;
- m_2 ——试样的质量,单位为克(g);
- A_1 ——标样溶液的吸光度。

4.4.2.6 允许差

草甘膦质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于 2%,取其算术平均值作为测定结果。

4.5 钠离子、钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用水溶解,以甲基磺酸水溶液为流动相,使用阳离子分析柱和电导检测器的离子色谱仪,对试

样中的钠离子、钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子进行分离和测定。

4.5.2 试剂和溶液

甲基磺酸。

水：超纯水。

氯化钠标样：已知氯化钠质量分数， $w \geq 99.0\%$ 。

氯化钾标样：已知氯化钾质量分数， $w \geq 99.0\%$ 。

氯化铵标样：已知氯化铵质量分数， $w \geq 99.0\%$ 。

二甲胺盐酸盐标样：已知二甲胺盐酸盐质量分数， $w \geq 99.0\%$ 。

异丙胺标样：已知异丙胺质量分数， $w \geq 99.0\%$ 。

4.5.3 仪器

离子色谱仪：具有电导检测器。

色谱柱：250 mm×4.0 mm(i.d.)Dionex IonPac CS12A 阳离子分析柱。

过滤器：滤膜孔径约 0.22 μm。

超声波清洗器。

4.5.4 离子色谱操作条件

淋洗液：甲基磺酸水溶液， $c = 12 \text{ mmol/L}$ 。

流速：1.0 mL/min。

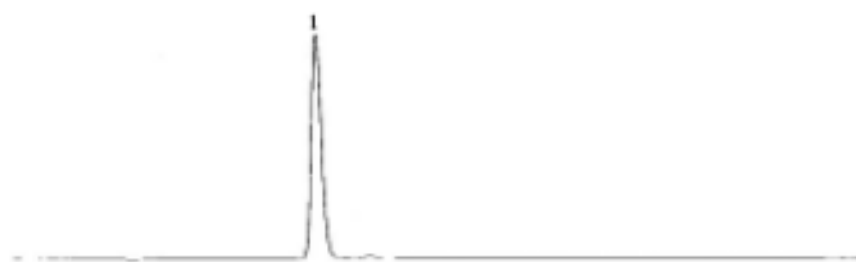
柱温：20 ℃。

电导池温度：35 ℃。

进样体积：5 μL。

保留时间(min)：钠离子约 5.8，钾离子约 9.1，铵离子约 6.8，二甲胺离子约 7.8，异丙胺离子约 8.3。

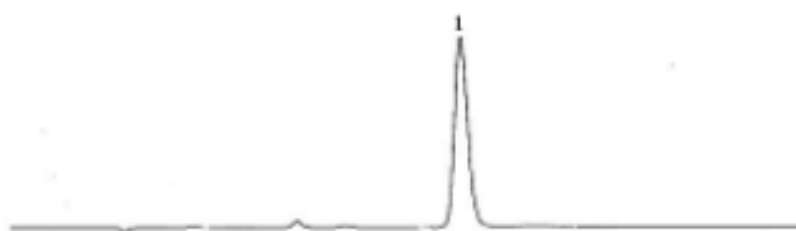
上述操作参数是典型的，可根据不同仪器进行调整，以期获得最佳效果，典型的草甘膦钠盐、钾盐、铵盐、二甲胺盐、异丙胺盐可溶粉(粒)剂的阳离子色谱谱图见图 2~图 6。



说明：

1——钠离子。

图 2 草甘膦钠盐可溶粉(粒)剂的阳离子色谱图



说明:

1——钾离子。

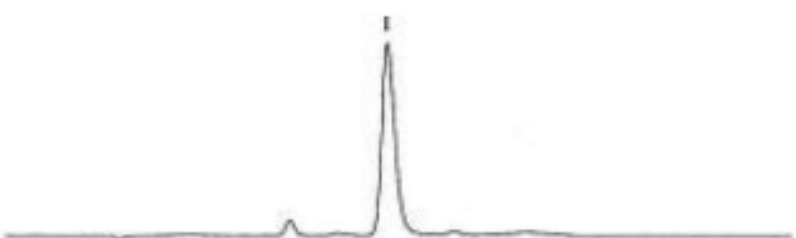
图3 草甘膦钾盐可溶粉(粒)剂的阳离子色谱图



说明:

1——铵离子。

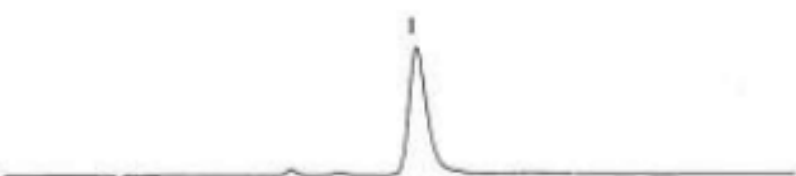
图4 草甘膦铵盐可溶粉(粒)剂的阳离子色谱图



说明:

1——二甲胺离子。

图5 草甘膦二甲胺盐可溶粉(粒)剂的阳离子色谱图



说明:

1——异丙胺离子。

图6 草甘膦异丙胺盐可溶粉(粒)剂的阳离子色谱图

4.5.5 测定步骤

4.5.5.1 标样溶液的制备

4.5.5.1.1 氯化钠标样溶液的制备

称取 0.06 g 氯化钠标样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀。

用移液管吸取 1 mL 上述溶液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.1.2 氯化钾标样溶液的制备

称取 0.08 g 氯化钾标样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取上述溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.1.3 氯化铵标样溶液的制备

称取 0.06 g 氯化铵标样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取上述溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.1.4 二甲胺盐酸盐标样溶液的制备

称取 0.1 g 二甲胺盐酸盐标样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取上述溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.1.5 异丙胺标样溶液的制备

称取 0.06 g 异丙胺标样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取上述溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.2 试样溶液的制备

称取 0.1 g 试样(精确至 0.000 1 g),置于 100 mL 容量瓶中,用水溶解并稀释至刻度,摇匀。用移液管吸取上述溶液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注 1: 钠离子测定时,应使用塑料容器,避免产生干扰。

注 2: 铵离子线性范围较窄,当测定铵离子质量分数时,如果铵离子峰面积大于标样的 2 倍,样品需稀释后进行测定。

4.5.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)标样溶液,直至相邻两针钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)峰面积相对变化小于 2% 后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.5.6 计算

试样中钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)的质量分数按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{\Lambda_2 \times m_1 \times w}{\Lambda_1 \times m_2 \times n} \times \frac{M_1}{M_2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

w_2 —— 钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)的质量分数,以%表示;

Λ_2 —— 试样溶液中,钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)峰面积的平均值;

m_1 —— 氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)标样的质量,单位为克(g);

w —— 氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)标样中氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)的质量分数,以%表示;

Λ_1 —— 标样溶液中,钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)峰面积的平均值;

m_2 —— 试样的质量,单位为克(g);

n —— 标样溶液与样品溶液稀释的倍数比, $n=5$;

M_1 ——氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)标样中钠离子(钾离子、铵离子、二甲胺离子、异丙胺离子)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $[M_1(\text{Na}^+)=22.99 \text{ g/mol}$ 、 $M_1(\text{K}^+)=39.10 \text{ g/mol}$ 、 $M_1(\text{NH}_4^+)=18.04 \text{ g/mol}$ 、 $M_1(\text{二甲胺})=46.09 \text{ g/mol}$ 、 $M_1(\text{异丙胺})=60.11 \text{ g/mol}]$;

M_2 ——氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)标样中氯化钠(氯化钾、氯化铵、二甲胺盐酸盐、异丙胺)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol), $[M_2(\text{NaCl})=58.44 \text{ g/mol}$ 、 $M_2(\text{KCl})=74.55 \text{ g/mol}$ 、 $M_2(\text{NH}_4\text{Cl})=53.49 \text{ g/mol}$ 、 $M_2(\text{二甲胺盐酸盐})=81.54 \text{ g/mol}$ 、 $M_2(\text{异丙胺})=59.11 \text{ g/mol}]$ 。

4.5.7 允许差

两次平行测定结果之相对差应不大于3.0%,取其算术平均值作为测定结果。

4.6 甲醛质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用热水溶解,用乙酰丙酮显色,于波长412 nm处进行分光光度测定。

4.6.2 试剂和溶液

乙酰丙酮:重蒸馏。

乙酸铵。

冰乙酸。

甲醛溶液:甲醛的质量分数为0.4,按GB/T 685测定准确质量分数。

乙酰丙酮溶液:称取乙酸铵25 g于100 mL棕色容量瓶中,加50 mL水溶解,加3 mL冰乙酸和0.5 mL乙酰丙酮试剂,用水稀释至刻度,摇匀。

甲醛标准溶液:约10 $\mu\text{g/mL}$ 。称取约2.7 g甲醛溶液(精确至0.000 1 g),用水稀释至1 000 mL,摇匀。用移液管移取10 mL上述溶液,用水稀释至1 000 mL,摇匀。

4.6.3 仪器和设备

分光光度计。

具塞玻璃瓶:25 mL。

比色皿:1 cm。

水浴。

4.6.4 测定步骤

4.6.4.1 标准曲线的绘制

空白溶液的制备:用移液管依次吸取10 mL水、2 mL乙酰丙酮溶液于具塞玻璃瓶中,在100 $^{\circ}\text{C}$ 的沸水中加热3 min,取出冷却至室温,摇匀。

标准曲线的绘制:用移液管吸取1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、20 mL甲醛标准溶液分别置于5个100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。分别用移液管依次吸取10 mL上述溶液、2 mL乙酰丙酮溶液,置于具塞玻璃瓶中,在100 $^{\circ}\text{C}$ 的沸水中加热3 min,取出冷却至室温。以空白溶液为参比,于波长412 nm处测定各吸光度。以甲醛标准溶液的体积为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

4.6.4.2 测定

称取0.1 g草甘膦试样(精确至0.000 1 g),置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,盖盖后超声波振荡10 min使试样溶解,取出冷却至室温,摇匀。依次用移液管吸取10 mL上述溶液、2 mL乙酰丙酮

溶液，置于具塞玻璃瓶中，在 100 ℃ 的沸水中加热 3 min，取出冷却至室温。以空白溶液为参比，于波长 412 nm 处测定样品溶液的吸光度，在标准曲线上查得相应的甲醛标准溶液的体积。

4.6.4.3 计算

试样中甲醛的质量分数按式(4)计算：

$$w_2 = \frac{m_1 \times w \times V}{100 \times m_2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- w_2 —— 甲醛的质量分数，单位为克每千克(g/kg)；
- m_1 —— 配制甲醛标样溶液所称取甲醛溶液的质量，单位为克(g)；
- w —— 甲醛溶液的质量分数；
- V —— 测得试样吸光度所对应的甲醛标准溶液的以 mL 为单位的体积数；
- m_2 —— 试样的质量，单位为克(g)。

4.6.5 允许差

甲醛质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于 10%，取其算术平均值作为测定结果。

4.7 亚硝基草甘膦质量分数的测定

4.7.1 方法提要

试样用衍生化试剂衍生后，以乙腈+水为流动相，使用以 C_{18} 为填料的不锈钢柱和紫外可见检测器(462 nm)，对试样中的亚硝基草甘膦进行反相色谱分离和测定。(本方法最低定量限 0.1 mg/kg)。

4.7.2 试剂和溶液

- 磺胺：分析纯。
- N-(1-萘基)乙二胺二盐酸盐(NED)：分析纯。
- 48% HBr 溶液。
- 浓盐酸。
- 聚氧乙烯月桂醚(Brij30)或性质相当的其他表面活性剂。
- 乙腈：色谱纯。
- 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。
- NED 溶液：称取约 0.435 g NED 于 100 mL 容量瓶中，加入 40 mL 水使之溶解，加入 50 mL 48% HBr，然后用水稀释至 100 mL。
- 磺胺溶液：在 100 mL 容量瓶中，加入 50 mL 水，再加入 10 mL 浓 HCl，加入 1.0 g 磺胺和 3.5 mL 30% Brij30，振摇使磺胺溶解。用水稀释至 100 mL，摇匀。
- 亚硝基草甘膦标样：已知亚硝基草甘膦质量分数， $w \geq 95.0\%$ 。

4.7.3 仪器

- 高效液相色谱仪：具有可变波长紫外可见检测器。
- 色谱柱：150 mm×4.6 mm(i.d.) 不锈钢柱，内装 C_{18} 5 μ m 填充物(或同等效果的色谱柱)。
- 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μ m。
- 定量进样管：100 μ L。
- 超声波清洗器。

4.7.4 高效液相色谱操作条件

流动相： ϕ (乙腈：水)=40：60，

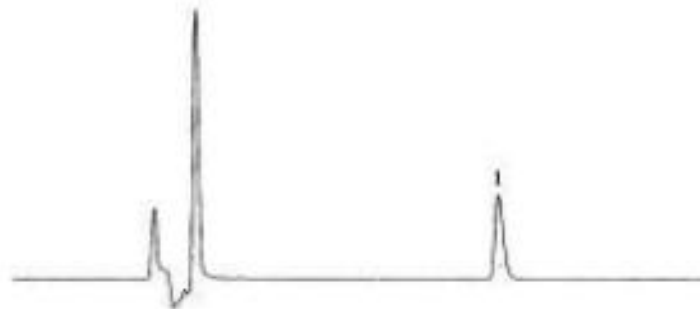
流速：1.0 mL/min，

检测波长：462 nm，

进样体积：100 μ L，

保留时间：亚硝基草甘膦约 4.2 min。

上述操作参数是典型的，可根据不同仪器进行调整，以期获得最佳效果，典型的衍生化后的亚硝基草甘膦标样和草甘膦可溶粉(粒)剂样品谱图见图 7、图 8。



说明：

1——亚硝基草甘膦。

图 7 衍生化后亚硝基草甘膦标样的高效液相色谱图



说明：

1——亚硝基草甘膦。

图 8 衍生化后草甘膦可溶粉(粒)剂高效液相色谱图

4.7.5 测定步骤

4.7.5.1 标样的制备

称取 0.01 g 亚硝基草甘膦标样(精确至 0.000 1 g)，置于 50 mL 容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀(溶液 I)。用移液管吸取溶液 I 5 mL 于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀(溶液 II)。用移液管移取 0.1 mL 溶液 II 于比色管中，加入约 3 mL 水，依次用移液管加入 1 mL NED 溶液、5 mL 磺胺溶液，用水定容至 10 mL，摇匀，置于 85 $^{\circ}$ C 水浴中进行衍生化反应 25 min，取出冷却至室温。

4.7.5.2 试样的制备

称取 1 g 试样(精确至 0.01 g)，置于比色管中，加入约 3 mL 水，依次用移液管加入 1 mL NED 溶液、5 mL 磺胺溶液，振荡使之溶解，用水定容至 10 mL，摇匀。将比色管置于 85 $^{\circ}$ C 水浴中进行衍生化反应 25 min，冷却至室温。

4.7.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针亚硝基草甘膦衍生后峰面积相对变化小于10%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

4.7.6 计算

试样中亚硝基草甘膦的质量分数按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \times 200 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- w_4 ——亚硝基草甘膦的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_2 ——试样溶液中,亚硝基草甘膦峰面积的平均值;
- m_1 ——标样的质量,单位为克(g);
- w ——标样中亚硝基草甘膦的质量分数,以%表示;
- A_1 ——标样溶液中,亚硝基草甘膦峰面积的平均值;
- m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.7.7 允许差

亚硝基草甘膦质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于20%,取其算术平均值作为测定结果。

4.8 溶解程度和溶液稳定性

4.8.1 方法提要

将样品溶于30℃的标准硬水中,颠倒15次,静置5 min,用75 μm 试验筛过滤,定量测定筛上残余物。溶液稳定性的测定是将该溶液静置18 h后,再次用75 μm 试验筛过滤。

4.8.2 仪器及试剂

标准筛:孔径75 μm,直径76 mm。

刻度量筒,玻璃,具塞,0 mL~250 mL 刻度之间距离20 cm~21.5 cm,250 mL 刻度线与塞子底部距离为4 cm~6 cm。

标准硬水: $\rho(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$,按GB/T 5451 配制。

4.8.3 试样溶液的制备

在250 mL 量筒中加入2/3的事先预热的30℃标准硬水,加入5 g 样品,加标准硬水至刻度,盖上塞子。静置30 s,用手颠倒量筒15次(180°),复位,颠倒、复位一次所用时间不超过2 s。

4.8.4 5 min 后试验

将量筒中的试样溶液静置5 min 将量筒中的试样溶液静置5 min±30 s后,倒入已恒重的75 μm 试验筛上,将滤液收集到500 mL 烧杯中,留作下一步试验。用20 mL 蒸馏水洗涤量筒5次,将所有不溶物定量转移到筛上,弃去洗涤液,将试验筛于60℃下干燥至恒重,称量(精确至0.000 1 g)。

4.8.5 18 h 后试验

在静置18 h后,再将烧杯中的溶液用75 μm 试验筛过滤,用100 mL 蒸馏水洗涤试验筛。将试验

筛于 60 ℃ 下干燥至恒重,称量(精确至 0.000 1 g)。

4.8.6 计算

5 min 残余物和 18 h 后残余物分别按式(6)和式(7)计算:

$$w_5 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

w_5 —— 5 min 后残余物;

m_2 —— 5 min 后试验中筛子和残余物的质量,单位为克(g);

m_1 —— 5 min 后试验中筛子恒重后的质量,单位为克(g);

m —— 试样的质量,单位为克(g)。

$$w_{18} = \frac{m_3 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

w_{18} —— 18 h 后残余物;

m_3 —— 18 h 后试验中筛子和残余物的质量,单位为克(g);

m_1 —— 18 h 后试验中筛子恒重后的质量,单位为克(g);

m —— 试样的质量,单位为克(g)。

4.9 持久起泡性试验

按 GB/T 28137 进行。

4.10 粉尘的测定

按 GB/T 30360 进行,基本无粉尘为合格。

4.11 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中 2.3 进行。热贮后,草甘膦质量分数应不低于热贮前的 95%,溶解程度和溶液稳定性以及可溶粒剂中粉尘仍应符合标准要求。

5 验收和保证期

5.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5.2 保证期

在规定的贮运条件下,草甘膦可溶粉(粒)剂的保证期,从生产日期算起为 2 年。

6 标志、标签、包装和贮运

6.1 标志、标签、包装

草甘膦可溶粉(粒)剂的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定;草甘膦可溶粉(粒)剂应用清洁、干燥、内衬塑料袋的编织袋或铝箔袋包装。大包装每袋净含量为 25 kg,小包装每袋净含量 40 g、

100 g、200 g，也可以根据用户要求或订货协议，采用其他形式的包装，但应符合 GB 3796 的规定。

6.2 贮运

草甘膦可溶粉(粒)剂包装件应贮存在通风、干燥的库房中；贮运时，严防潮湿和日晒，不应与食物、种子、饲料混放，避免与皮肤、眼睛接触，防止由口鼻吸入。

附录 A
(资料性附录)

草甘膦、基础草甘膦的其式名称、结构式和基本物化参数

A.1 本产品有效成分草甘膦的其他物参、结构式和基本物化参数

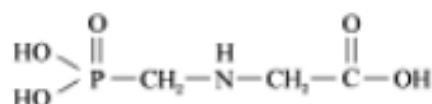
ISO 通用名称: glyphosate

CAS 登录号: [1071-83-6]

CIPAC 数字代码: 284

化学名称: *N*-膦羧基甲基甘氨酸

结构式:



实验式: $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}$

相对分子质量: 169.07

生物活性: 除草

熔点: $189\text{ }^\circ\text{C} \sim 190\text{ }^\circ\text{C}$

蒸气压($20\text{ }^\circ\text{C}$): 可忽略

溶解度: 水 11.6 g/L($25\text{ }^\circ\text{C}$), 不溶于丙酮、乙醇和二甲苯之类的普通有机试剂, 易与碱溶液反应生成水溶性盐。

稳定性: 稳定性好, 无光化学降解, 在空气中稳定。

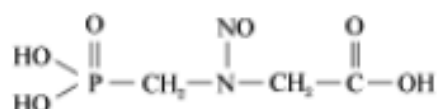
A.2 基础草甘膦的结构式和基本物化参数

英文名称: *N*-nitrosoglyphosate

CAS 登录号: [56516-72-4]

化学名称: *N*-亚硝基-*N*-膦羧基甲基甘氨酸

结构式:



实验式: $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$

相对分子质量: 198.07
