



中华人民共和国国家标准

GB/T 12686—2017
代替 GB/T 12686—2004

草甘膦原药

Glyphosate acid technical material

2017-12-29 发布

2018-07-01 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

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 12686—2004《草甘膦原药》，与 GB/T 12686—2004 相比，主要技术变化如下：

——甲醛质量分数由不大于 0.8 g/kg 修订为不大于 1.2 g/kg；

——亚硝基草甘膦分析方法由强阴离子交换法改为衍生化反应后的反相液相色谱法。

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：浙江新安化工集团股份有限公司、江西金龙化工有限公司、南通江山农药化工股份有限公司、安徽华星化工股份有限公司、四川乐山市福华通达农药科技有限公司、湖北泰盛化工有限公司、镇江江南化工有限公司、四川华英化工有限责任公司、江苏好收成韦恩农化股份有限公司、广西化工研究院、沙隆达股份有限公司、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、沈阳化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：张雪冰、梅宝贵、陈根良、孙照玉、王志敏、王博、刘元升、胡金凤、龚兆鸿、高霞、李海洋、刘卫伟、陶敏、廖艳、唐丽莉、刘劭农、夏俊、殷宏树。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB 12686—1990、GB/T 12686—2004。



草甘膦原药

1 范围

本标准规定了草甘膦原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运和验收期。

本标准适用于由草甘膦及其生产中产生的杂质组成的草甘膦原药。

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 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

3 要求

3.1 外观

白色粉末。

3.2 技术指标

草甘膦原药还应符合表 1 要求。

表 1 草甘膦原药控制项目指标

项 目	指 标
草甘膦质量分数/%	\geq 95.0
甲醛质量分数/(g/kg)	\leq 1.2
亚硝基草甘膦质量分数 ^a /(mg/kg)	\leq 1.0
氢氧化钠不溶物 ^a /(g/kg)	\leq 0.2

^a 正常生产时，亚硝基草甘膦质量分数、氢氧化钠不溶物每 3 个月至少测定一次。

4 试验方法

安全提示：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“修约值比较法”进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“商品原药采样”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 100 g。

4.3 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。

红外光谱法——草甘膦原药试样与草甘膦标样在 $4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。草甘膦标样红外光谱图见图 1。

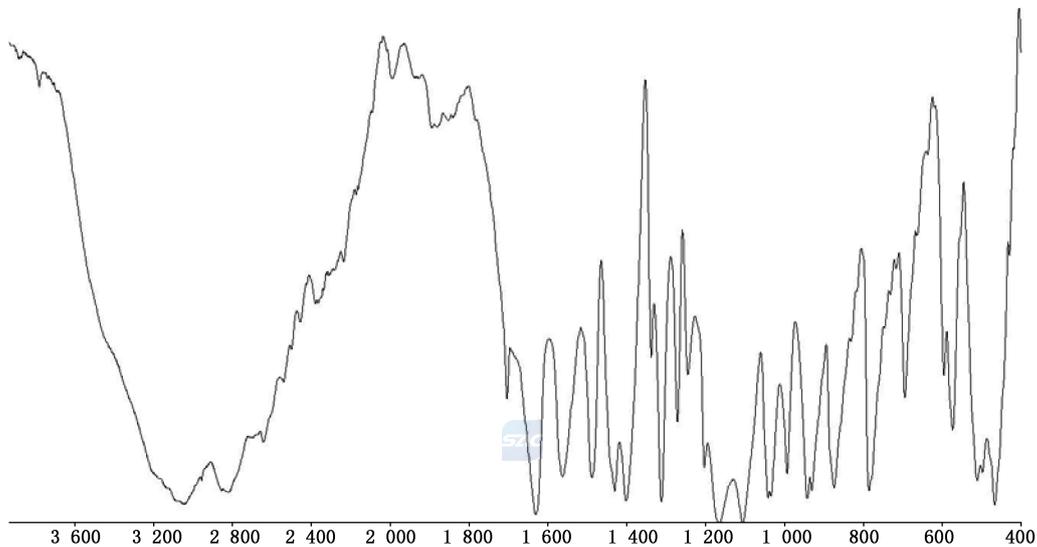


图 1 草甘膦标样的红外光谱图

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 值为 1.9 的磷酸二氢钾水溶液和甲醇为流动相,使用强阴离子交换(SAX)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。

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。

色谱数据处理机或工作站。

色谱柱:250 mm×4.6 mm(内径)强阴离子交换(SAX)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。

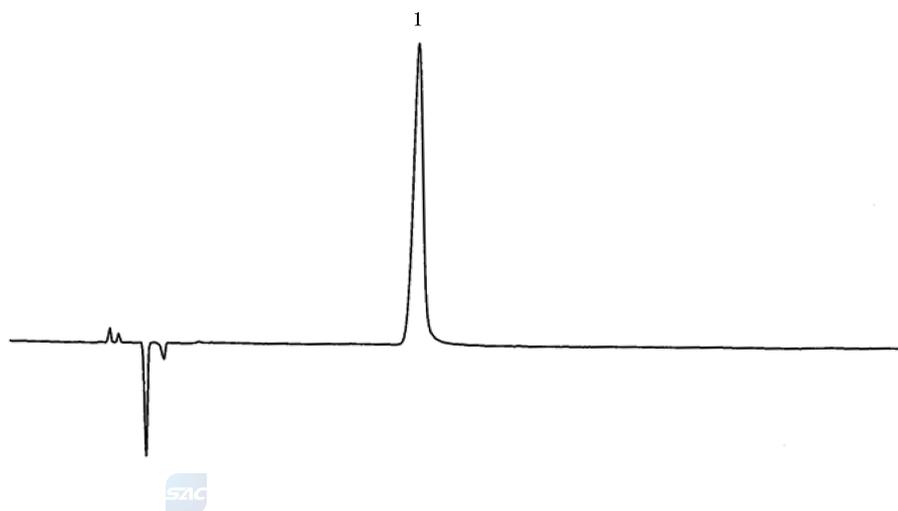
柱温:室温(温差变化应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$)。

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。典型的草甘膦原药高效液相色谱图见图 2。



说明:

1——草甘膦。

图 2 草甘膦原药的高效液相色谱图

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:

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

式中:

- ω_{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);
- ω ——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差应不大于 1.2%,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: $\phi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$ 。
- 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, $\omega \geq 99.0\%$ 。

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:亚硝基化反应温度不能低于 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(1')计算:

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

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差应不大于 1.2%,取其算术平均值作为测定结果。

4.5 甲醛质量分数的测定

4.5.1 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。

4.5.2 试剂和溶液

乙酰丙酮:重蒸馏。

乙酸铵。

冰乙酸。

甲醛溶液: $w(\text{甲醛})=0.4$,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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。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。

4.5.3 仪器和设备

分光光度计。

具塞玻璃瓶:25 mL。

比色皿:1 cm。

水浴。

4.5.4 测定步骤

4.5.4.1 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。

4.5.4.2 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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

4.5.4.3 计算

试样中甲醛的质量分数按式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{m_1 \times \omega \times V}{100 m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω_2 ——甲醛的质量分数,以 g/kg 表示;

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);

ω ——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体积,单位为毫升(mL);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.5.5 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。

4.6 亚硝基草甘膦质量分数的测定

4.6.1 方法提要

试样用衍生化试剂衍生化反应后，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。

4.6.2 试剂和溶液

磺胺。

N -(1-萘基)乙二胺二盐酸盐(NED)。

48% HBr 溶液。

浓盐酸。

Brij30 或性质相当的其他表面活性剂。

Brij30 水溶液： ϕ (Brij30)=30%。

乙腈：色谱纯。

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 浓盐酸，加入 1.0 g 磺胺和 3.5 mL Brij30 水溶液，振荡使磺胺溶解。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， $w \geq 0.95$ 。

4.6.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外可见检测器。

色谱数据处理机或工作站。

色谱柱：150 mm×4.6 mm(内径) 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。

进样器：1 mL。

定量进样管：100 μ L。

超声波清洗器。

4.6.4 高效液相色谱操作条件

流动相： Ψ (乙腈：水)=40：60。

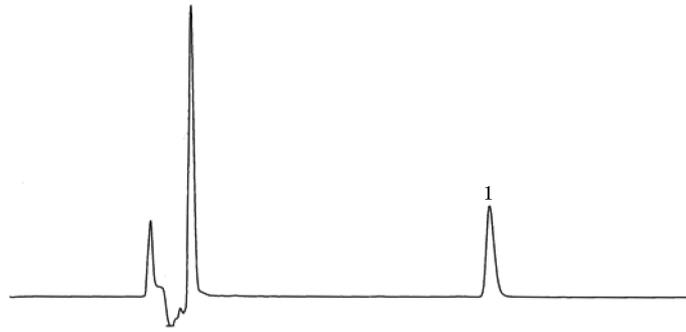
流速：1.0 mL/min。

检测波长：462 nm。

进样体积：100 μ L。

保留时间：亚硝基草甘膦 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，典型的亚硝基草甘膦标样和草甘膦原药样品衍生化反应后的液相色谱图见图 3、图 4。



说明：
1——亚硝基草甘膦。

图 3 亚硝基草甘膦标样衍生化反应后的高效液相色谱图



说明：
1——亚硝基草甘膦。

图 4 草甘膦原药衍生化反应后的高效液相色谱图

4.6.5 测定步骤

4.6.5.1 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 °C 水浴中进行衍生化反应 25 min,取出冷却至室温。

4.6.5.2 试样的制备

称取 1 g 草甘膦原药试样(精确至 0.01 g),置于比色管中,依次用移液管加入 4 mL 水、1 mL NED 溶液、5 mL 磺胺溶液,震荡摇匀,置于 85 °C 水浴中进行衍生化反应 25 min,冷却至室温以下,过滤(避免过滤后溶液固体析出)。

4.6.5.3 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。

4.6.6 计算

试样中亚硝基草甘膦的质量分数按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{A_2 \times m_1 \times w}{A_1 \times m_2} \times 200 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

w_3 ——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；

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)。

4.6.7 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。

4.7 氢氧化钠不溶物的测定

4.7.1 试剂和仪器

氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$ 。

锥形瓶：250 mL。

玻璃砂芯漏斗：G3。

烘箱： $105\text{ }^\circ\text{C}\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

吸滤瓶：500 mL。

4.7.2 测定方法

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)，放入锥形瓶中，加入 100 mL 氢氧化钠溶液，在超声波中震荡 10 min，立刻通过已恒重(精确至 0.000 1 g)的玻璃砂芯漏斗过滤，再用 60 mL 水分三次洗涤锥形瓶，抽滤。将玻璃砂芯漏斗置于烘箱中干燥 30 min，取出置于干燥器中冷却，称量(精确至 0.000 1 g)。

4.7.3 计算

试样中氢氧化钠不溶物按式(4)计算：

$$w_4 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

w_4 ——试样中氢氧化钠不溶物，以 g/kg 表示；

m_1 ——干燥后玻璃砂芯漏斗与氢氧化钠不溶物的总质量，单位为克(g)；

m_0 ——恒重后玻璃砂芯漏斗的质量，单位为克(g)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

4.7.4 允许差

两次平行测定结果之相对差应不大于 30%，取其算术平均值作为测定结果。

4.8 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5 标志、标签、包装、贮运、安全和验收期

5.1 标志、标签、包装

草甘膦原药的标志、标签、包装应符合 GB 3796 的规定；草甘膦原药包装采用铁桶或纸板桶内衬塑料袋密封包装，每桶净含量 25 kg；根据用户要求或订货协议可采用其他形式的包装，但需符合 GB 3796 的规定。

5.2 贮运

草甘膦原药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，不得与食物、种子、饲料混放，避免与皮肤、眼睛接触，防止由口鼻吸入。

5.3 安全

产品属低毒除草剂，对人、畜低毒。对人体皮肤和粘膜有一定刺激作用。使用本品应戴防护手套、口罩，穿干净防护服，使用后，应立即用肥皂和水洗净。如药液误入眼睛或接触皮肤，应用大量水冲洗，如发生斑疹性过敏反应，应请医生对症治疗。

5.4 验收期

草甘膦原药验收期为 1 个月。从交货之日起一个月内完成产品质量验收，其各项指标均应符合标准要求。

