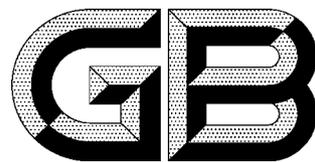


ICS 65.100
G 25



中华人民共和国国家标准

GB 20684—2006

草甘膦水剂

Glyphosate aqueous solution

2006-08-24 发布

2007-04-01 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

本标准的第3章、第5章是强制性的,其余是推荐性的。

本标准自实施之日起,代替HG 2459—1993《10%草甘膦水剂》。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国农药标准化技术委员会(CSBTS/TC 133)归口。

本标准负责起草单位:沈阳化工研究院。

本标准参加起草单位:浙江新安化工集团股份有限公司、南通江山农化有限公司、上海升联化工有限公司、广西化工研究院。

本标准主要起草人:梅宝贵、李秀杰、陈根良、王志敏、虞祥发、赵文浩、于亮。

草甘膦水剂

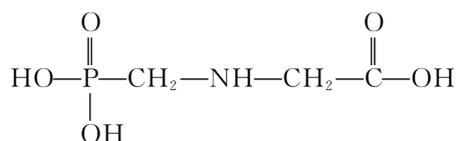
该产品有效成分草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：glyphosate

CIPAC 数字代码：284

化学名称：N-膦酰基甲基甘氨酸。

结构式：



实验式： $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$

相对分子质量：169.07(按 1997 年国际相对原子质量计)。

生物活性：除草。

熔点：189℃～190℃。

蒸气压(20℃)：可忽略。

溶解度：水 11.6 g/L(25℃)，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。

1 范围

本标准规定了草甘膦水剂的要求、试验方法以及标志、标签、包装、贮运。

本标准适用于由草甘膦原药或草甘膦可溶性盐和水及适宜的助剂组成的草甘膦水剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 685 化学试剂 甲醛溶液

GB/T 1601 农药 pH 值的测定方法

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 19136—2003 农药热贮稳定性测定方法(CIPAC MT 46.1, NEQ)

GB/T 19137—2003 农药低温稳定性测定方法(CIPAC MT 39, MOD)

3 要求

3.1 组成和外观

本品应由符合标准的草甘膦原药制成，外观为均相液体，无明显的悬浮物和沉淀。

3.2 技术指标

草甘膦水剂应符合表 1 要求。

表 1 草甘膦水剂控制项目指标

项 目	指 标
草甘膦质量分数/%	标明含量×(0.95~1.10)
甲醛质量分数/(g/kg)	≤ 10
pH 值范围	4.0~8.5
稀释稳定性(20 倍)	合格
低温稳定性*	合格
热贮稳定性*	合格
* 正常生产时,低温稳定性和热贮稳定性试验,每 3 个月至少进行一次。	

4 试验方法

4.1 抽样

按 GB/T 1605—2001 中“液体制剂采样”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 200 mL。

4.2 鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与草甘膦含量的测定同时进行。在相同的色谱操作条件下,试样溶液中某一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 草甘膦质量分数的测定

4.3.1 高效液相色谱法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

试样用流动相溶解,以 pH 值 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。

4.3.1.2 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: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 50\%$;

草甘膦标样:已知草甘膦质量分数 $\geq 99.0\%$ 。(称量前在 105℃ 干燥 2 h,研细)

4.3.1.3 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;

色谱柱:150 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 ;

微量进样器:100 μL ;

定量进样管:20 μL ;

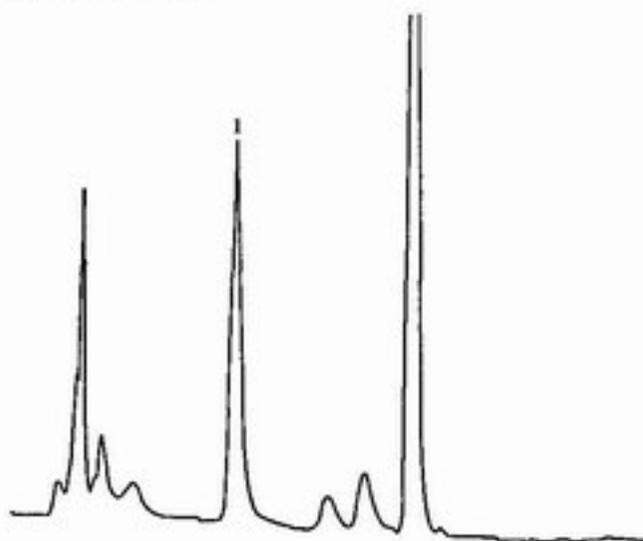
超声波清洗器。

4.3.1.4 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 值至 1.9,超声波振荡 10 min;

流速:1.0 mL/min;
柱温:室温(温差变化应不大于 2℃);
检测波长:195 nm;
进样体积:20 μL;
保留时间:草甘膦约 5.0 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。典型的草甘膦水剂高效液相色谱图见图 1。



1——草甘膦。

图 1 草甘膦水剂的高效液相色谱图

4.3.1.5 测定步骤

4.3.1.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1 g 草甘膦标样(精确至 0.000 2 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。

4.3.1.5.2 试样溶液的制备

称取含草甘膦 0.1 g 的试样(精确至 0.000 2 g),置于 50 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

4.3.1.5.3 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 1.5%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。

4.3.1.6 计算

试样中草甘膦的质量分数 w_1 (%),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{A_1 \cdot m_2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中,草甘膦峰面积的平均值;

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);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

w ——标样中草甘膦的质量分数, %。

4.3.1.7 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。

4.3.2 亚硝化紫外分光光度法

4.3.2.1 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,计算草甘膦质量分数。

4.3.2.2 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 $\geq 99.0\%$ 。(称量前在 105℃干燥 2 h,研细)

4.3.2.3 仪器和设备

紫外分光光度计;

石英比色皿:1 cm。

4.3.2.4 测定步骤

4.3.2.4.1 溶液的配制

a) 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(反应温度不能低于 15℃)。放置 20 min 后,用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

b) 标样溶液的配制

称取 0.1 g 草甘膦标准品(精确至 0.000 2 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(反应温度不能低于 15℃)。放置 20 min 后用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

c) 试样溶液(亚硝化试样溶液和空白试样溶液)的配制

称取含 0.1 g 草甘膦的试样(精确至 0.000 2 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。分别用移液管移取 2 mL 上述溶液于两个 100 mL 容量瓶中。

亚硝化试样溶液的配制:于上述一个容量瓶中依次加入 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(反应温度不能低于 15℃)。放置 20 min 后,用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

空白试样溶液的配制:于上述另一个容量瓶用水稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.4.2 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亚硝化试样溶液的吸光度;同样条件下以蒸馏水为参比测定空白试样溶液的吸光度。

4.3.2.5 计算

草甘膦质量分数 $w_2(\%)$,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \cdot (A_2 - A_3) \cdot w}{m_2 \cdot A_1} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A_1 ——标样溶液的吸光度;

A_2 ——硝化试样溶液的吸光度;

A_3 ——空白试样溶液的吸光度;

m_1 ——标样的质量,单位为克(g);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);
 w ——标样中草甘膦的质量分数, %。

4.3.2.6 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2.0%,取其算术平均值作为测定结果。

4.4 甲醛质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用水稀释,用乙酸铵和乙酰丙酮溶液显色,于波长412 nm处进行分光光度测定。

4.4.2 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的规定,测定甲醛溶液的质量分数;

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 2 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。

4.4.3 仪器和设备

分光光度计;

具塞玻璃瓶;25 mL;

比色皿;1 cm;

水浴。

4.4.4 测定步骤

4.4.4.1 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℃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℃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。

4.4.4.2 测定

称取0.01 g草甘膦试样(精确至0.000 2 g),置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,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。

4.4.4.3 计算

试样中甲醛的质量分数 $w_2(\text{g}/\text{kg})$ 按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \cdot w \cdot V}{100 m_2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

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);

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;

w ——甲醛溶液的质量分数;

m_2 ——试样的质量,单位为克(g)。

4.5 pH值的测定

样品不经稀释,按 GB/T 1601 进行。

4.6 稀释稳定性的试验

4.6.1 试剂和仪器

标准硬水: $\rho(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$;

量筒:100 mL;

恒温水浴: $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$;

移液管:5 mL。

4.6.2 试验步骤

用移液管吸取 5 mL 试样,置于 100 mL 量筒中,用标准硬水稀释至刻度,混匀。将此量筒放入 $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,静置 1 h。如稀释液均一、无析出物为合格。

4.7 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中“乳剂和均相液体制剂”进行。析出固体或油状物的体积不超过 0.3 mL 为合格。

4.8 热贮稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中“液体制剂”进行。热贮后,草甘膦质量分数应不低于热贮前的 95%;其余各项指标仍应符合 3.2 要求。

4.9 产品的检验与验收

应符合 GB/T 1604 的规定。极限数值处理,采用修约值比较法。

5 标志、标签、包装、贮运

5.1 草甘膦水剂的标志、标签、包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 草甘膦水剂采用聚酯瓶或聚乙烯瓶包装,每瓶净含量为 200 g(mL)、250 g(mL)、500 g(mL)或 1 kg(L),外包装为纸箱、瓦楞纸板箱或钙塑箱,每箱净含量不超过 15 kg;也可采用塑料桶包装,每桶净含量 25 kg(L)、200 kg(L)。也可以根据用户要求或订货协议,采用其他形式的包装,但需符合 GB 3796 的规定。

5.3 草甘膦水剂包装件应贮存在通风、干燥的库房中。

5.4 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。

5.5 安全:草甘膦属低毒除草剂。如皮肤和眼睛接触药液时,要用大量清水冲洗。冲洗时间不小于 15 min,并请医生诊治;如有误服,应立即催吐。

5.6 保证期:在规定的贮运条件下,草甘膦水剂的保证期,从生产日期算起为 2 年。