



# 中华人民共和国国家标准

GB 12686—2004  
代替 GB 12686—1990

## 草甘膦原药

Glyphosate technical

2004-12-06 发布

2005-10-01 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章和第5章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准修改采用FAO规格284/TC(2000/2001)《N-膦羧基甲基甘氨酸(草甘膦原药)技术要求》《GLYPHOSATE ACID TECHNICAL》。

本标准与FAO规格284/TC(2000/2001)的主要差异为:

——本标准甲醛指标为 $\leq 0.8$  g/kg,FAO规格284/TC(2000/2001)甲醛指标为 $\leq 1.2$  g/kg,本标准该项指标严于FAO规格284/TC(2000/2001)。

本标准是对GB 12686—1990《草甘膦原药》的修订。

本标准与GB 12686—1990的主要差异为:

——外观由白色或微黄色粉状物改为白色粉末;

——取消了分等分级;

——草甘膦质量分数改为 $\geq 95.0\%$ ;

——草甘膦测定方法增加了高效液相色谱法,并作为仲裁法;

——取消了干燥减量控制项目;

——增加了甲醛控制项目;

——增加了亚硝基草甘膦控制项目;

——水不溶物控制项目改为氢氧化钠不溶物控制项目;

——保证期改为验收期。

本标准自实施之日起,代替GB 12686—1990。

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:浙江新安化工股份有限公司、上海升联化工有限公司、福建三农集团股份有限公司、江苏镇江江南化工厂。

本标准主要起草人:梅宝贵、李秀杰、陈根良、虞祥发、张秀珍、蒋方强、袁剑铎、肖华周。

本标准于1990年12月首次发布,本次为第一次修订。

## 草 甘 膦 原 药

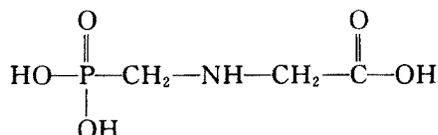
该产品有效成分草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

ISO 通用名称：glyphosate

CIPAC 数字代码：284

化学名称：N-膦羧基甲基甘氨酸

结构式：



实验式：C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>P

相对分子质量：169.07(按 2001 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原药的要求、试验方法以及标志、标签、包装和贮运。

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。

### 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 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

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

### 3 要求

3.1 外观：白色粉末。

3.2 草甘膦原药应符合表 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/%	≥ 95.0
甲醛质量分数/(g/kg)	≤ 0.8
亚硝基草甘膦质量分数 <sup>a</sup> /(mg/kg)	≤ 1.0
氢氧化钠不溶物质量分数 <sup>a</sup> /(g/kg)	≤ 0.2
<sup>a</sup> 正常生产时,亚硝基草甘膦质量分数、氢氧化钠不溶物每 3 个月至少进行一次。	

#### 4 试验方法

##### 4.1 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。

##### 4.2 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——试样与标样在  $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ~ $400\ \text{cm}^{-1}$  范围内的红外吸收光谱图应无明显差异。标样红外光谱图见图 1。

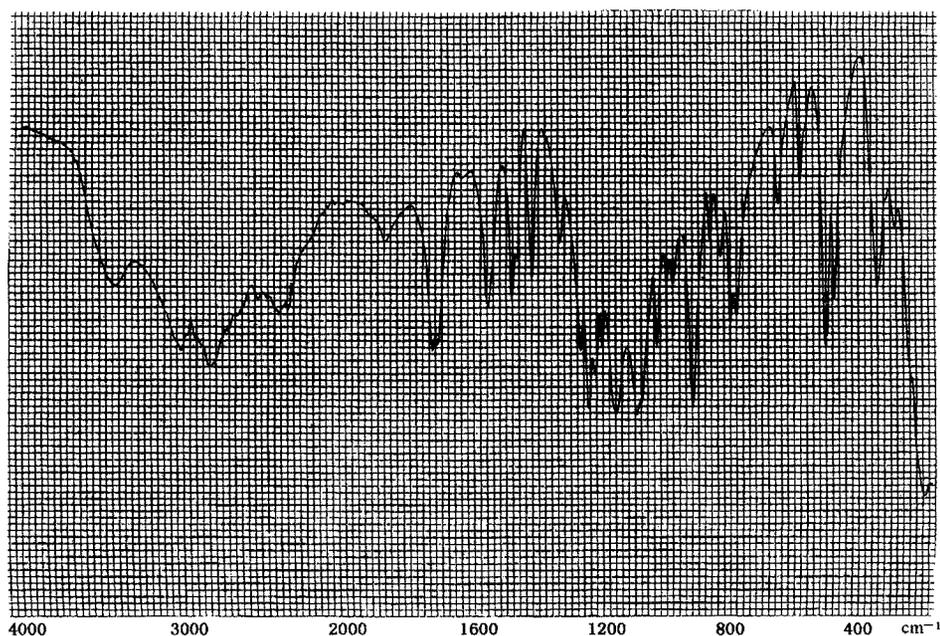


图 1 草甘膦标样的红外光谱图

##### 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 pH2.0 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： $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)=50\%$ ；

草甘膦标样：已知草甘膦质量分数 $\geq 99.0\%$ 。

#### 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：250 mm $\times$ 4.6 mm(内径)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  $\mu\text{m}$ ；

微量进样器：100  $\mu\text{L}$ ；

定量进样管：20  $\mu\text{L}$ ；

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 13.6 g 磷酸二氢钾，用 850 mL 水溶解，加入 150 mL 甲醇，用磷酸溶液调 pH 至 2.0，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  $\mu\text{L}$ ；

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。

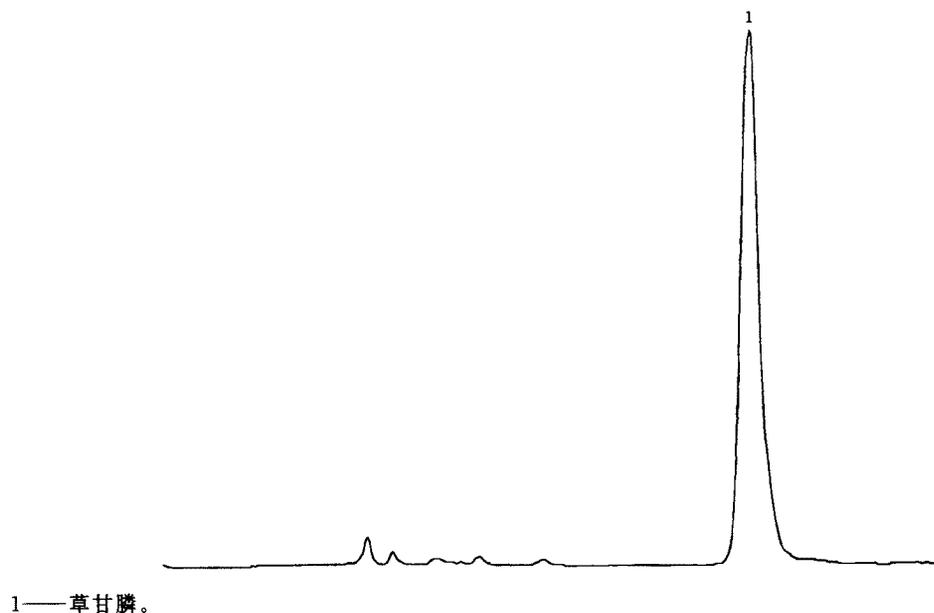


图 2 草甘膦原药的高效液相色谱图

#### 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,超声波振荡 10 min 使试样溶解,冷却至室温,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 1.2% 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。

4.3.1.6 计算

试样中草甘膦的质量分数  $w_1$  (%),按式(1)计算:

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

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差,应不大于 1.2%,取其算术平均值作为测定结果。

4.3.2 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,求算草甘膦质量分数。

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 $\geq 99.0\%$ 。

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

4.3.2.4.1.1 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。

4.3.2.4.1.2 标准溶液的配制

称取 0.1 g 草甘膦标准品(精确至 0.000 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。放置 20 min 后用水稀释至刻度,摇匀。打开塞子,放置 15 min。

4.3.2.4.1.3 试样溶液的配制

称取含 0.1 g 草甘膦的试样(精确至 0.000 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。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℃。

#### 4.3.2.4.2 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:

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

式中:

$A_1$ ——标样溶液的吸光度;

$A_2$ ——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差,应不大于 1.0%,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。

#### 4.4.2 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 602—1988 附录 A2 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 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 0.1 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,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。

4.4.4.3 计算

试样中甲醛的质量分数  $w_3$  (g/kg)按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 \cdot w \cdot V}{100m_2} \dots\dots\dots (3)$$

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体积数值,单位为毫升(mL);
- $w$ ——甲醛溶液的质量分数,%;
- $m_2$ ——试样的质量,单位为克(g)。

4.5 亚硝基草甘膦质量分数的测定

4.5.1 方法提要

试样用流动相溶解,以 pH2.0 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(242 nm),对试样中的亚硝基草甘膦进行阴离子交换液相色谱分离和测定。

4.5.2 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: $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 50\%$ ;
- 亚硝基草甘膦标样:已知亚硝基草甘膦质量分数。

4.5.3 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:250 mm×4.6 mm(内径)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  $\mu\text{m}$ ;
- 进样器:1 mL;
- 定量进样管:200  $\mu\text{L}$ ;
- 超声波清洗器。

4.5.4 高效液相色谱操作条件

- 流动相:称取 27.2 g 磷酸二氢钾,用 850 mL 水溶解,加入 150 mL 甲醇,用磷酸溶液调 pH 至 2.0,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℃);
- 检测波长:242 nm;
- 进样体积:200  $\mu\text{L}$ ;
- 保留时间:亚硝基草甘膦约 9 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。

典型的亚硝基草甘膦高效液相色谱图见图 3。

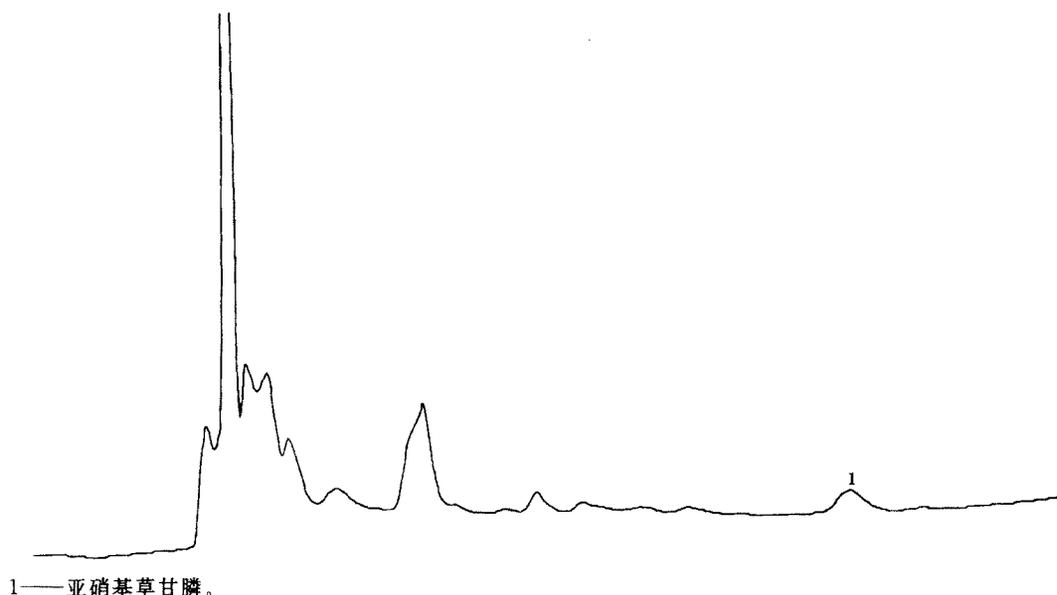


图 3 亚硝基草甘膦的高效液相色谱图

#### 4.5.5 测定步骤

##### 4.5.5.1 标样的制备

称取 0.04 g 亚硝基草甘膦标样(精确至 0.000 2 g),置于 50 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。用移液管吸取上述溶液 1 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

##### 4.5.5.2 试样的制备

称取 25 g 试样(精确至 0.02 g),置于具塞玻璃瓶中,用移液管加入 50 mL 水,超声波振荡 10 min。冷却至室温,摇匀,过滤。

##### 4.5.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针亚硝基草甘膦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。

#### 4.5.6 计算

试样中亚硝基草甘膦的质量分数  $w_4$  (mg/kg)按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot w}{A_1 \cdot m_2} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$A_1$ ——标样溶液中,亚硝基草甘膦峰面积的平均值;

$A_2$ ——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);

$m_2$ ——试样的质量,单位为克(g);

$w$ ——标中亚硝基草甘膦的质量分数,%。

#### 4.6 氢氧化钠不溶物的测定

##### 4.6.1 试剂和仪器

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

锥形瓶:250 mL;

玻璃砂芯坩埚:G3;

烘箱:105℃±2℃;

吸滤瓶:500 mL。

4.6.2 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,用 90℃ 水浴加热 5 min,立刻通过已恒量(精确至 0.000 2 g)的坩埚过滤,再用 60 mL 水,分三次洗涤锥形瓶,并抽滤。将坩埚置于烘箱中干燥 2 h,取出放于干燥器中冷却,称量(精确至 0.000 2 g)。

4.6.3 计算:

试样中氢氧化钠不溶物的质量分数  $w_5$  (g/kg),按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 1\,000 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$m_1$ ——干燥后坩埚与氢氧化钠不溶物的总质量,单位为克(g);

$m_0$ ——恒重后坩埚的质量,单位为克(g);

$m$ ——试样的质量,单位为克(g)。

4.7 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、包装和贮运

5.1 草甘膦原药的标志、标签和包装,应符合 GB 3796 的规定。

5.2 草甘膦原药应用清洁、干燥、内衬塑料袋的编织袋包装,每袋净含量为 25 kg。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 草甘膦原药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:草甘膦属低等毒性除草剂。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 验收期:草甘膦原药验收期为 1 个月。从交货之日起,在一个月內,完成产品质量验收,其各项指标均应符合标准要求。

