

团 体 标 准

T/CCPIA 024—2020

36%草铵膦·草甘膦可溶液剂

36% Glufosinate-ammonium and glyphosate soluble concentrate

2020-02-25 发布

2020-02-25 实施

中国农药工业协会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国农药工业协会提出。

本标准由中国农药工业协会归口。

本标准起草单位：深圳诺普信农化股份有限公司、四川省乐山市福华通达农药科技有限公司、永农生物科学有限公司、内蒙古灵圣作物科技有限公司、安徽科苑植保工程有限责任公司、山东亿盛实业股份有限公司、沈阳化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：谷兵、尹秀娥、王芳、袁伏中、刘磊邦、胡金凤、吴承骏、王晓龙、崔少军、王永昌。



CCPIA

36%草铵膦·草甘膦可溶液剂

1 范围

本标准规定了 36%草铵膦·草甘膦可溶液剂的要求、试验方法、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本标准适用于由草铵膦原药、草甘膦原药与必要的助剂溶解在水中配制而成的 36%草铵膦·草甘膦可溶液剂，草甘膦原药成盐后为草甘膦异丙胺盐。

草铵膦、草甘膦及其他杂质名称、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，仅所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 1601 农药 pH 值测定方法
- 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 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 14825 农药悬浮率测定方法
- GB/T 19136—2003 农药热贮稳定性测定方法
- GB/T 19137—2003 农药低温稳定性测定方法
- GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法

3 要求

3.1 外观

应为稳定的均相液体，无可见的悬浮物或沉淀。

3.2 技术指标

36%草铵膦·草甘膦可溶液剂还应符合表 1 要求。

表1 36%草铵膦·草甘膦可溶液剂控制项目指标

项 目	指 标
草铵膦质量分数/%	6.0 ^{+0.6} _{-0.6}
草甘膦质量分数/%	30.0 ^{+1.5} _{-1.5}
甲醛质量分数 ^a /g/kg	≤ 3.0
亚硝基草甘膦质量分数 ^a /mg/kg	≤ 1.0
异丙胺离子质量分数 ^a /%	≥ 10.7
铵离子质量分数 ^a /%	≥ 0.5
pH范围	4.0~7.0
持久起泡性(1 min后泡沫量)/mL	≤ 60
释稀稳定性(稀释20倍)	合格
低温稳定性 ^a	合格
热储稳定性 ^a	合格
^a 正常生产时, 甲醛、亚硝基草甘膦质量分数、异丙胺离子、铵离子、低温稳定性及热储稳定性试验每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 4.3.3 进行。

4.2 抽样

按 GB/T 1605—2001 中的 5.3.2 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。

4.3 鉴别试验

4.3.1 草铵膦、草甘膦的鉴别试验

高效液相色谱法——本鉴别试验可与草铵膦、草甘膦质量分数的测定同时进行。在相同的色谱条件下, 试样溶液中某一色谱峰的保留时间与标样溶液中草铵膦、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 铵(异丙胺)离子的鉴别试验

离子色谱法——本鉴别试验可与测定铵（异丙胺）离子质量分数同时进行。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铵（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 草铵磷、草甘膦质量分数的测定

4.4.1 方法提要

试样用水溶解，以 pH 2.0 的磷酸二氢钾缓冲水溶液为流动相，使用以 ZORBAX SAX 为填料的不锈钢柱和紫外检测器，在波长 195 nm 下对试样中的草铵磷、草甘膦进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。

4.4.2 试剂和溶液

水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

磷酸。

磷酸二氢钾。

草铵磷标样：已知质量分数， $\omega \geq 97.0\%$ 。

草甘膦标样：已知质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

4.4.3 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：250 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 ZORBAX SAX、5 μm 填充物（或同等效果的色谱柱）。

过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

微量进样器：50 μL。

定量进样管：10 μL。

超声波清洗器。

4.4.4 高效液相色谱操作条件

流动相：称取 1.70 g 磷酸二氢钾，加入 1 L 水溶解，用磷酸溶液调 pH 值至 2.0，超声波振荡 10 min， $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.0125 \text{ mol/L}$ 。

流量：1.0 mL/min。

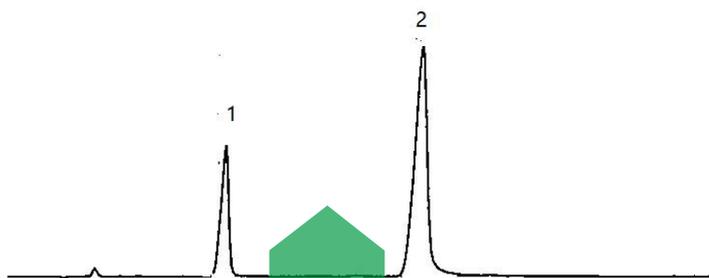
柱温：30 °C。

检测波长：195 nm。

进样体积：10 μL。

保留时间：草铵磷约 4.4 min，草甘膦 6.7 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 36% 草铵磷·草甘膦可溶液剂高效液相色谱图见图 1。



说明:

1——草铵膦;

2——草甘膦。

图1 36%草铵膦·草甘膦可溶液剂的高效液相色谱图

4.4.5 测定步骤

4.4.5.1 标样溶液的制备

称取 0.25 g (精确至 0.000 1 g) 草甘膦标样、0.05 g (精确至 0.000 1 g) 草铵膦标样于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 超声波振荡 15 min, 冷却至室温, 摇匀。

4.4.5.2 试样溶液的制备

称取 0.8 g (精确至 0.000 1 g) 试样于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

4.4.5.3 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, 直至相邻两针草铵膦(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。

4.4.5.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中的草铵膦(草甘膦)峰面积分别进行平均, 试样中草铵膦(草甘膦)质量分数按式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω_1 ——试样中草铵膦(草甘膦)的质量分数, 以%表示;

A_2 ——试样溶液中草铵膦(草甘膦)峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量, 单位为克(g);

ω ——标样中草铵膦(草甘膦)的质量分数, 以%表示;

A_1 ——标样溶液中草铵膦(草甘膦)峰面积的平均值;

m_2 ——试样的质量, 单位为克(g)。

4.4.6 允许差

两次平行测定结果之差，草铵膦应不大于 0.3%，草甘膦应不大于 0.6%，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。

4.5.2 试剂和溶液

乙酰丙酮：重蒸馏。

乙酸铵。

冰乙酸。

甲醛溶液： ω_0 （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 1000 mL，摇匀。用移液管移取 10 mL 上述溶液，用水稀释至 1000 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 °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 °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（精确至 0.000 1 g）试样，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 °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：

$$\omega_2 = \frac{m_1 \times \omega_0 \times V}{100m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_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）；

ω_0 —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 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，在波长 462 nm 下对试样中的亚硝基草甘膦进行反相色谱分离，外标法定量。（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 或性质相当的其它表面活性剂。

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 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， $\omega \geq 95.0\%$ 。

4.6.3 仪器

高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

色谱工作站。

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。

4.6.4 高效液相色谱操作条件

流动相： Ψ （乙腈：水）=40：60。

流量：1.0 mL/min。

柱温：室温（温差变化应不大于2℃）。

检测波长：462 nm。

进样体积：100 μL。

保留时间：亚硝基草甘膦约5.4 min。

上述操作条件是典型的，可根据不同仪器特点，对给定的操作适当调整，以期获得最佳效果。典型的亚硝基草甘膦的高效液相色谱图见图2、图3。

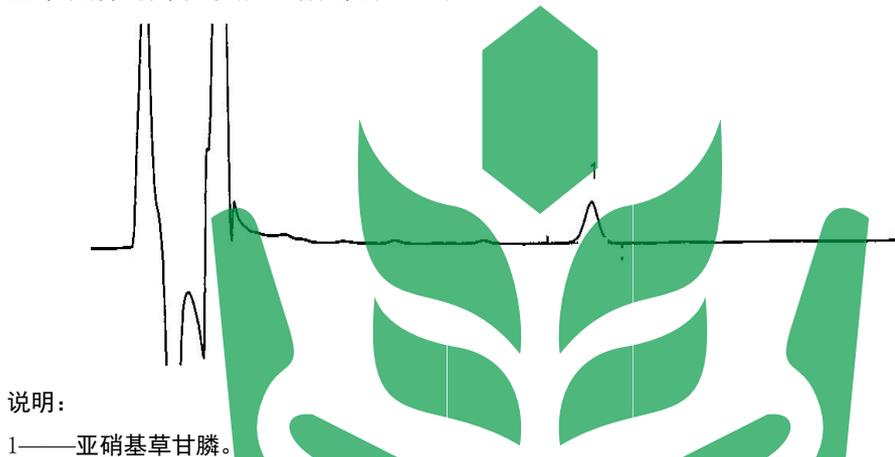


图2 衍生化后亚硝基草甘膦标样高效液相色谱图

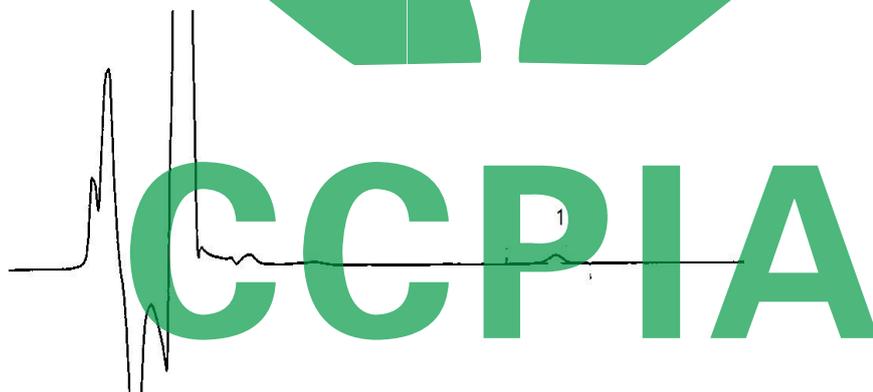


图3 衍生化后 36%草铵膦·草甘膦可溶液剂中亚硝基草甘膦高效液相色谱图

4.6.5 测定步骤

4.6.5.1 标样的制备

称取 0.01 g (精确至 0.000 01 g) 亚硝基草甘膦标样置于 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℃ 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 (精确至 0.000 1 g) 试样置于比色管中, 依次用移液管加入 4 mL 水、1 mL NED 溶液、5 mL 磺胺溶液, 振荡均匀, 置于 85 °C 水浴中进行衍生化反应 25 min, 冷却至室温。

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。

4.6.5.4 计算

试样中亚硝基草甘膦的质量分数按式 (3) 计算:

$$\omega_3 = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot \omega}{A_1 \cdot m_2} \times 200 \dots \dots \dots (3)$$

式中:

ω_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);

ω —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)。

4.6.6 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 铵 (异丙胺) 离子质量分数的测定

4.7.1 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, 对试样中的铵 (异丙胺) 离子进行分离, 外标法定量。

4.7.2 试剂和溶液

甲基磺酸。

水: 去离子水。

氯化铵标样: 已知质量分数, $\omega \geq 99.0\%$ 。

异丙胺标样: 已知质量分数, $\omega \geq 99.0\%$ 。

4.7.3 仪器

离子色谱仪: 具有电导检测器。

色谱工作站。

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

过滤器: 滤膜孔径约 0.22 μm。

超声波清洗器。

4.7.4 离子色谱操作条件

淋洗液： Ψ （0.4%甲基磺酸水溶液：水）=30：70。

流速：1.0 mL/min。

柱温：20℃。

电导池温度：35℃。

进样体积：5 μ L。

保留时间：铵离子约6.3 min，异丙胺离子7.3 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36%草铵磷·草甘膦可溶液剂中铵（异丙胺）离子的离子色谱图见图4。



说明：

1——铵离子；

2——异丙胺离子。

图4 36%草铵磷·草甘膦可溶液剂中铵（异丙胺）离子的离子色谱图

4.7.5 测定步骤

4.7.5.1 标样溶液的制备

称取0.04 g（精确至0.000 01 g）异丙胺标样、0.02 g氯化铵标样（精确至0.0000 1 g）于50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，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。

4.7.5.2 试样溶液的制备

称取0.4 g（精确至0.000 1 g）试样于50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，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。

4.7.5.3 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，直至相邻两针铵（异丙胺）离子保留时间相对变化小于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。

4.7.5.4 计算

试样中铵（异丙胺）离子的质量分数按式（4）计算：

$$\omega_4 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ω_4 ——试样中铵（异丙胺）离子的质量分数，以%表示；

A_2 ——试样溶液中铵（异丙胺）离子峰面积的平均值；

m_1 ——氯化铵（异丙胺）标样的质量，单位为克（g）；

ω ——氯化铵（异丙胺）的质量分数，以%表示；

A_1 ——标样溶液中铵（异丙胺）离子峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量，单位为克（g）；

M_1 ——氯化铵（异丙胺）标样溶液中，铵（异丙胺）离子的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）， $M_1(\text{NH}_4^+) = 18.04$ （ M_1 （异丙胺离子）= 60.11）；

M_2 ——氯化铵（异丙胺）标样溶液中，氯化铵（异丙胺）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）， $M_2(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.49$ （ M_2 （异丙胺）= 59.11）。

4.7.6 允许差

铵离子质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于 10%，异丙胺离子质量分数两次平行测定结果之相对差应不大于 4.0%，取其算术平均值作为测定结果。

4.8 pH 值的测定

按 GB/T 1601 进行。

4.9 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 进行。

4.10 稀释稳定性试验

4.10.1 试剂和仪器

标准硬水： $\rho(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 342 \text{ mg/L}$ ，按 GB/T 14825 配制。

量筒：100 mL。

恒温水浴：30 °C ± 2 °C。

4.10.2 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 °C ± 2 °C 恒温水浴中，静置 1 h，取出观察，稀释液均一，无析出物为合格。

4.11 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中 2.1 进行，离析物体积不超过 0.3 mL 为合格。

4.12 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2003 中 2.1 进行。热储后，有效成分质量分数不低于储前的 95%、甲醛质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、pH 值和稀释稳定性符合标准要求为合格。

5 验收和质量保证期

5.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

5.2 质量保证期

在规定的储运条件下，36%草铵膦·草甘膦可溶液剂的质量保证期，从生产日期算起为 2 年。质量保证期内，各项指标均应符合标准要求。

6 标志、标签、包装、储运

6.1 标志、标签和包装

36%草铵膦·草甘膦可溶液剂的标志、标签和包装，应符合 GB 3796 的规定。

36%草铵膦·草甘膦可溶液剂可用聚酯瓶或玻璃瓶包装，每瓶净含量为 200 mL、500 mL 等；外包装用瓦楞纸箱或铝塑箱，每箱净含量不超过 20 L。也可根据用户要求或订货协议，采用其他形式的包装，但要符合 GB 3796 的规定。

6.2 储运

36%草铵膦·草甘膦可溶液剂储运时，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。包装件储存在通风、干燥（低温）的仓库中，堆放方式应符合安全、搬运方便的原则。

附录 A (资料性附录)

草铵膦、草甘膦和主要杂质甲醛、亚硝基草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数

A.1 本产品有效成分草铵膦的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO通用名称: Glufosinate-ammonium

CAS登录号: 77182-82-2

化学名称: 4-[羟基(甲基)膦酰基]-DL-高丙氨酸铵

结构式:



实验式: $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$

相对分子质量: 198.2

生物活性: 除草

熔点: 215 °C

蒸气压 (20 °C): <0.1 mPa

溶解度 (20 °C, g/L): 水 1370 (22 °C), 丙酮0.16, 乙醇0.65, 乙酸乙酯0.14, 甲苯0.14, 正己烷0.2

稳定性: 对光稳定

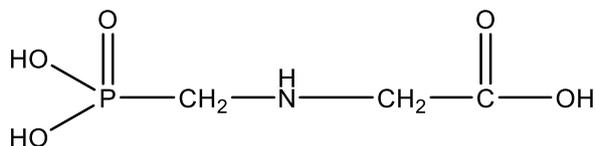
A.2 本产品有效成分草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数

ISO通用名称: Glyphosate

CAS登录号: 1071-83-6

化学名称: N-(膦羧甲基)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: 169.1

生物活性: 除草

熔点: 189 °C~190 °C

溶解度: 水 11.6 g/L (25 °C), 几乎不溶于一般有机溶剂, 如丙酮、乙醇、二甲苯

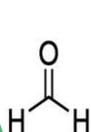
稳定性: 稳定性好, 无光化学降解, 在空气中稳定

A.3 甲醛的其他名称、结构式和基本物化参数

英文通用名称: Formaldehyde

CAS 登录号: 50-00-0

结构式:



实验式: HCHO

相对分子质量: 30.0

熔点: $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶解度: 易溶于水

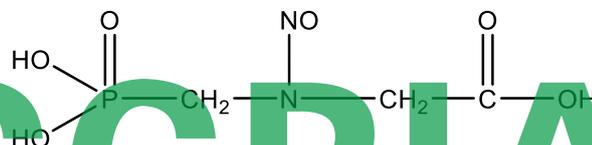
A.4 亚硝基草甘膦的结构式和基本物化参数

英文通用名称: *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: $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$

相对分子质量: 198.1