

团 体 标 准

T/CCPIA XXX—XXXX

32%滴酸·草甘膦可溶液剂

32% 2,4-D and glyphosate aqueous solution

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国农药工业协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

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专利的责任。

本文件由中国农药工业协会提出并归口。

本文件起草单位：XXX。

本文件主要起草人：XXX, XXX, XXX。

32%滴酸·草甘膦可溶液剂

1 范围

本文件规定了 32%滴酸·草甘膦可溶液剂的技术要求、试验方法、检验规则、验收和质量保证期以及标志、标签、包装、储运。

本文件适用于 32%滴酸·草甘膦可溶液剂产品的质量控制。

注：2,4-滴、2,4-滴钠盐、草甘膦、草甘膦铵盐、甲醛、亚硝基草甘膦和2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数参见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5451 农药可湿性粉剂润湿性测定方法
GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 19136—2021 农药热储稳定性测定方法
GB/T 19137—2003 农药低温稳定性测定方法
GB/T 20684—2017 草甘膦水剂
GB/T 28137 农药持久起泡性测定方法
GB/T 32776—2016 农药密度测定方法
GB/T 41225—2021 苯氧羧酸类除草剂中游离酚限量及检测方法
HG/T 3624—2016 2,4-滴原药

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 外观

均相透明液体，无明显的悬浮物和沉淀。

4.2 技术指标

32%滴酸·草甘膦可溶液剂应符合表 1 要求。

表1 32%滴酸·草甘膦可溶液剂控制项目指标

项 目	指 标	
	32%	32.4%
2,4-滴质量分数 ^a /%	2.0 ^{+0.3} _{-0.3}	2.4 ^{+0.3} _{-0.3}
2,4-滴钠盐质量分数 ^a /%	2.2 ^{+0.3} _{-0.3}	2.6 ^{+0.2} _{-0.2}
草甘膦质量分数 ^a /%	30.0 ^{+1.5} _{-1.5}	
草甘膦铵盐质量分数 ^a /%	33.0 ^{+1.6} _{-1.6}	
2,4-滴质量浓度（20℃）/（g/L）	24 ^{+3.6} _{-3.6}	28 ^{+2.8} _{-2.8}
2,4-滴钠盐质量浓度（20℃）/（g/L）	26 ^{+2.6} _{-2.6}	31 ^{+3.1} _{-3.1}
草甘膦质量浓度（20℃）/（g/L）	355 ^{+17.7} _{-17.7}	
草甘膦铵盐质量浓度（20℃）/（g/L）	390 ^{+19.5} _{-19.5}	
钠离子质量分数 ^b /%	≥0.2	
铵离子质量分数 ^b /%	≥3.0	
甲醛质量分数 ^b /（g/kg）	≤0.6	
亚硝基草甘膦质量分数 ^b /（mg/kg）	≤1.0	
游离酚质量分数（化学显色法，以 2,4-二氯苯酚计） ^b /%	≤0.004	
pH	4.5~7.5	
持久起泡性（1 min 后泡沫量）/mL	≤60	
稀释稳定性（稀释 20 倍）	稀释液均一、无析出物为合格。	
低温稳定性 ^b	冷储后，析出固体或油状物的体积不超过 0.3 mL 为合格。	
热储稳定性 ^b	热储后，有效成分的质量分数应不低于热储前测得质量分数的 95%，甲醛质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、游离酚质量分数、pH、稀释稳定性仍应符合本文件要求。	
^a 当质量发生争议时，以 2,4-滴（2,4-滴钠盐）、草甘膦（草甘膦铵盐）质量分数为仲裁依据。		
^b 正常生产时，铵离子质量分数、钠离子质量分数、甲醛质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、游离酚质量分数、低温稳定性和热储稳定性试验每 3 个月至少进行一次。		

5 试验方法

警示：使用本文件的人员应有实验室工作的实践经验。本文件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。

5.1 一般规定

本文件所用试剂和水在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和蒸馏水。

5.2 取样

按 GB/T 1605—2001 中 5.3.2 进行。用随机数表法确定取样的包装件；最终取样量不少于 200 mL。

5.3 鉴别试验

5.3.1 2,4-滴的鉴别试验

液相色谱法——本鉴别试验可与 2,4-滴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标样溶液中 2,4-滴色谱峰的保留时间，其相对差应在 1.5% 以内。

5.3.2 草甘膦的鉴别试验

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，试样溶液中某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，其相对差应在 1.5% 以内。

5.3.3 钠离子（铵离子）的鉴别试验

离子色谱法——本鉴别试验可与钠离子（铵离子）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标样溶液中钠离子（铵离子）色谱峰的保留时间，其相对差应在 1.5% 以内。

5.4 外观的测定

采用目测法测定。

5.5 2,4-滴（2,4-滴钠盐）质量分数的测定

5.5.1 方法提要

按 HG/T 3624—2016 中 4.4 规定执行。试样用流动相溶解，以甲醇+水+磷酸为流动相，使用以 C₁₈ 为填料的不锈钢柱和紫外检测器（285 nm），对试样中的 2,4-滴进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。

5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 甲醇：色谱级。

5.5.2.2 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.5.2.3 磷酸。

5.5.2.4 磷酸水溶液：用磷酸将水溶液调 pH 值至 2.4。

5.5.2.5 2,4-滴标样：已知 2,4-滴质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.5.3 仪器

5.5.3.1 高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

5.5.3.2 色谱柱：150 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 C_{18} 、5 μm 填充物（或具有同等效果的色谱柱）。

5.5.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.5.3.4 定量进样管：5 μL 。

5.5.3.5 超声波清洗器。

5.5.4 高效液相色谱操作条件

5.5.4.1 流动相： Ψ （甲醇：磷酸水溶液）=60：40，经滤膜过滤，并进行脱气。

5.5.4.2 流速：1.0 mL/min。

5.5.4.3 柱温： $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.5.4.4 检测波长：285 nm。

5.5.4.5 进样体积：5 μL 。

5.5.4.6 保留时间：2,4-滴约 6.7 min。

5.5.4.7 上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。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 32%滴酸·草甘膦可溶液剂高效液相色谱图见图 1。

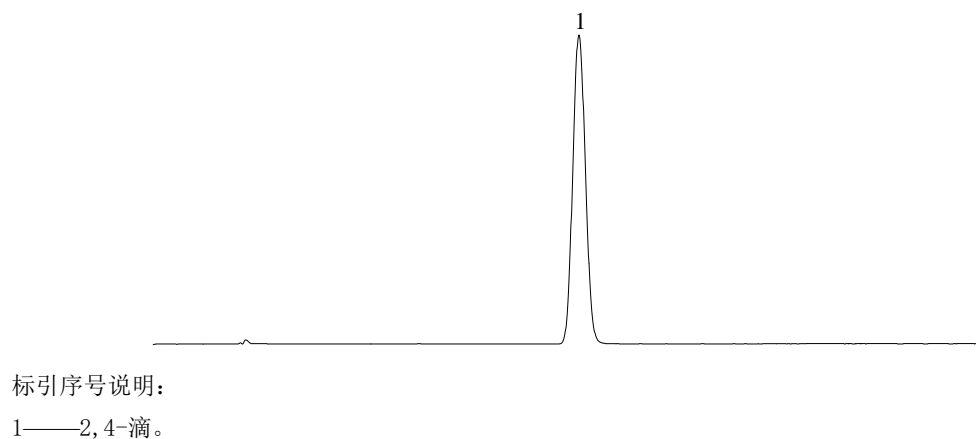


图1 32%滴酸·草甘膦可溶液剂的高效液相色谱图

5.5.5 测定步骤

5.5.5.1 标样溶液的制备

称取0.2 g（精确至0.000 1 g）2,4-滴标样置于50 mL容量瓶中，加入约40 mL流动相，超声波振荡 5 min，冷却至室温，用流动相稀释至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液于另一50 mL容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀。

5.5.5.2 试样溶液的制备

称取含 0.2 g（精确至 0.000 1 g）2,4-滴的试样，置于 50 mL 容量瓶中，加入约 40 mL 流动相，超声波振荡 5 min，冷却至室温，用流动相稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 5 mL 上述溶液于另一 50 mL 容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀，过滤。

5.5.5.3 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 2,4-滴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。

5.5.6 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 2,4-滴峰面积分别进行平均，试样中 2,4-滴质量分数和 2,4-滴钠盐质量分数分别按式（1）和式（2）计算，2,4-滴质量浓度和 2,4-滴钠盐质量浓度分别按式（3）和式（4）计算：

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

$$\omega_2 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \times \frac{M_2}{M_1} \dots\dots\dots (2)$$

$$\rho_1 = \omega_1 \times d \times 10 \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho_2 = \omega_2 \times d \times 10 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ω_1 ——试样中 2,4-滴的质量分数，以 % 表示；

A_2 ——试样溶液中 2,4-滴峰面积的平均值；

m_1 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——标样中 2,4-滴的质量分数，以 % 表示；

A_1 ——标样溶液中 2,4-滴峰面积的平均值；

m_2 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

ω_2 ——试样中 2,4-滴钠盐的质量分数，以 % 表示；

M_2 ——2,4-滴钠盐的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_2=243.0$ ）；

M_1 ——2,4-滴的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_1=221.0$ ）；

ρ_1 ——试样中 2,4-滴的质量浓度，单位为克每升（g/L）；

d ——20℃ 时试样的密度，单位为克每毫升（g/mL）（按 GB/T 32776—2016 中 3.1 或 3.2 进行测定）；

ρ_2 ——试样中 2,4-滴钠盐的质量浓度，单位为克每升（g/L）。

5.5.7 允许差

2,4-滴质量分数两次平行测定结果之差，应不大于 0.05%，取其算术平均值作为测定结果。

5.6 草甘膦（草甘膦铵盐）质量分数的测定

5.6.1 方法提要

按 GB/T 20684—2017 中 4.4.1 规定执行。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反相高效液相色谱分离，外标法定量。

5.6.2 试剂和溶液

5.6.2.1 甲醇：色谱级。

5.6.2.2 磷酸二氢钾。

5.6.2.3 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

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

5.6.2.5 草甘膦标样：已知质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

5.6.3.2 色谱柱：250 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 Agilent ZORBAX SAX、5 μm 填充物（或具有同等效果的强阴离子交换柱）。

5.6.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm 。

5.6.3.4 定量进样管：20 μL 。

5.6.3.5 超声波清洗器。

5.6.4 高效液相色谱操作条件

5.6.4.1 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。

5.6.4.2 流速：1.5 mL/min。

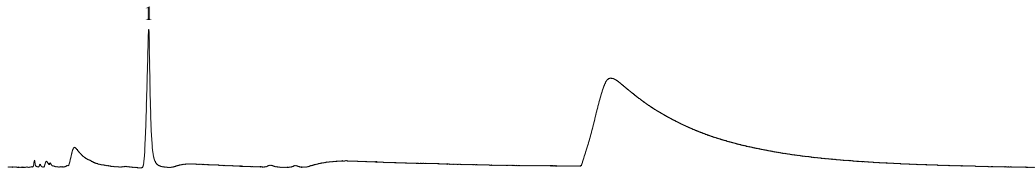
5.6.4.3 柱温：30 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.4.4 检测波长：195 nm。

5.6.4.5 进样体积：20 μL 。

5.6.4.6 保留时间：草甘膦约 7.5 min。

5.6.4.7 上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。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 32% 滴酸·草甘膦可溶液剂高效液相色谱图见图 2。



标引序号说明：
1——草甘膦。

图2 32%滴酸·草甘膦可溶液剂的高效液相色谱图

5.6.5 测定步骤

5.6.5.1 标样溶液的制备

称取0.1 g（精确至0.000 1 g）草甘膦标样置于50 mL容量瓶中，加入约40 mL流动相，超声波振荡10 min，冷却至室温，用流动相稀释至刻度，摇匀。

5.6.5.2 试样溶液的制备

称取含0.1 g（精确至0.000 1 g）草甘膦的试样，置于50 mL容量瓶中，加入约40 mL流动相，超声波振荡10 min，冷却至室温，用流动相稀释至刻度，摇匀，过滤。

5.6.5.3 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。

5.6.6 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甘膦峰面积分别进行平均，试样中草甘膦质量分数和草甘膦铵盐质量分数分别按式（5）和式（6）计算，草甘膦质量分数和草甘膦铵盐质量浓度分别按式（7）和式（8）计算：

$$\omega_3 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega}{A_3 \times m_4} \dots\dots\dots (5)$$

$$\omega_4 = \frac{A_4 \times m_3 \times \omega}{A_3 \times m_4} \times \frac{M_4}{M_3} \dots\dots\dots (6)$$

$$\rho_3 = \omega_3 \times d \times 10 \dots\dots\dots (7)$$

$$\rho_4 = \omega_4 \times d \times 10 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

ω_3 ——试样中草甘膦的质量分数，以%表示；
 A_4 ——试样溶液中草甘膦峰面积的平均值；
 m_3 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；
 ω ——标样中草甘膦的质量分数，以%表示；
 A_3 ——标样溶液中草甘膦峰面积的平均值；
 m_4 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；
 ω_4 ——试样中草甘膦铵盐的质量分数，以%表示；
 M_4 ——草甘膦铵盐的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_4=186.1$ ）；
 M_3 ——草甘膦的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_3=169.1$ ）；
 ρ_3 ——试样中草甘膦的质量浓度，单位为克每升（g/L）；
 d ——20℃时试样的密度，单位为克每毫升（g/mL）（按 GB/T 32776—2016中3.1或3.2进行测定）；
 ρ_4 ——试样中草甘膦铵盐的质量浓度，单位为克每升（g/L）。

5.6.7 允许差

草甘膦质量分数两次平行测定结果之差，应不大于0.8%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7 钠离子、铵离子质量分数的测定

5.7.1 方法提要

按 GB/T 20684—2017 中 4.5 规定执行。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、铵离子进行离子色谱分离，外标法定量。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 甲基磺酸。

5.7.2.2 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.7.2.3 氯化钠标样：已知氯化钠质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.7.2.4 氯化铵标样：已知氯化铵质量分数， $\omega \geq 99.0\%$ 。

5.7.3 仪器

5.7.3.1 离子色谱仪：具有电导检测器。

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

5.7.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

5.7.3.4 定量进样管：5 μL。

5.7.3.5 超声波清洗器。

5.7.4 离子色谱操作条件

5.7.4.1 淋洗液：甲基磺酸水溶液， $c=12$ mmol/L。

5.7.4.2 流速：1.0 mL/min。

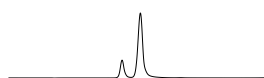
5.7.4.3 柱温：20℃。

5.7.4.4 电导池温度：35℃。

5.7.4.5 进样体积：5 μ L。

5.7.4.6 保留时间：钠离子约 5.8 min，铵离子约 6.7 min。

5.7.4.7 上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。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 32%滴酸·草甘膦可溶液剂阳离子色谱图见图 3 和图 4。



1

标引序号说明：

1——钠离子。

图3 32%滴酸·草甘膦可溶液剂的阳离子色谱图



1

标引序号说明：

1——铵离子。

图4 32%滴酸·草甘膦可溶液剂的阳离子色谱图

5.7.5 测定步骤

5.7.5.1 标样溶液的制备

5.7.5.1.1 氯化钠标样溶液的制备

称取0.06 g（精确至0.000 1 g）氯化钠标样置于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液于另一100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.7.5.1.2 氯化铵标样溶液的制备

称取0.06 g（精确至0.000 1 g）氯化铵标样置于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取1 mL上述溶液于另一100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.7.5.2 试样溶液的制备

称取0.63 g（精确至0.000 1 g）试样，置于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤，用于钠离子质量分数的测定。

称取0.12 g（精确至0.000 1 g）试样，置于100 mL容量瓶中，用水溶解并稀释至刻度，摇匀。用移液管移取5 mL上述溶液于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，过滤，用于铵离子质量分数的测定。

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。

5.7.5.3 测定

在上述操作条件下，待仪器稳定后，连续注入数针氯化钠（氯化铵）标样溶液，直至相邻两针钠离子（铵离子）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。

5.7.6 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钠离子（铵离子）峰面积分别进行平均，试样中钠离子（铵离子）质量分数按式（9）计算：

$$\omega_5 = \frac{A_6 \times m_5 \times \omega}{A_5 \times m_6 \times n} \times \frac{M_5}{M_6} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

ω_5 ——试样中钠离子（铵离子）的质量分数，以%表示；

A_6 ——试样溶液中钠离子（铵离子）峰面积的平均值；

m_5 ——氯化钠（氯化铵）标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——氯化钠（氯化铵）标样中草甘膦的质量分数，以%表示；

A_5 ——标样溶液中钠离子（铵离子）峰面积的平均值；

m_6 ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

n ——标样溶液与样品溶液稀释的倍数比， $n=5$ ；

M_5 ——氯化钠（氯化铵）标样中钠离子（铵离子）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）， $[M_5(\text{Na}^+) = 22.99 \text{ g/mol}$ 、 $M_5(\text{NH}_4^+) = 18.04 \text{ g/mol}]$ ；

M_6 ——氯化钠（氯化铵）标样中氯化钠（氯化铵）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）， $[M_6(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g/mol}$ 、 $M_6(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.49 \text{ g/mol}]$ 。

5.7.7 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。

5.8 甲醛质量分数的测定

5.8.1 方法提要

按 GB/T 20684—2017 中 4.6 规定执行。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。

5.8.2 试剂和溶液

5.8.2.1 乙酰丙酮：重蒸馏。

5.8.2.2 乙酸铵。

5.8.2.3 冰乙酸。

5.8.2.4 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.8.2.5 甲醛溶液：已知甲醛质量分数 ω 为 0.4，按 GB/T 685 测定准确质量分数。

5.8.2.6 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。

5.8.2.1 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 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。

5.8.3 仪器

5.8.3.1 紫外-可见分光光度计。

5.8.3.2 具塞玻璃瓶：25 mL。

5.8.3.3 比色皿：1 cm。

5.8.4 测定步骤

5.8.4.1 标样曲线的绘制

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：用移液管依次移取 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 和 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。

5.8.4.2 测定

准确称取试样约 0.2 g（精确至 0.000 1 g），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。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。

5.8.5 计算

试样中甲醛质量分数按式（10）计算：

$$\omega_6 = \frac{m_7 \times \omega \times V}{100 \times m_8} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

ω_6 ——试样中甲醛的质量分数，以克每千克（g/kg）表示；

m_7 ——配制甲醛标准溶液所称取甲醛溶液的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——甲醛溶液中甲醛质量分数，以%表示；

V ——测得试样吸光度所对应的甲醛标准溶液的体积数，单位为毫升（mL）；

m_8 ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.8.6 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。

5.9 亚硝基草甘膦质量分数的测定

5.9.1 方法提要

按 GB/T 20684—2017 中 4.7 规定执行。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检测器（462 nm），对试样中的亚硝基草甘膦进行反相高效液相色谱分离，外标法定量。（本方法最低定量限 0.1 mg/kg）。

5.9.2 试剂和溶液

5.9.2.1 乙腈：色谱级。

5.9.2.2 磺胺。

5.9.2.3 N -(1-萘基)乙二胺二盐酸盐（NED）。

5.9.2.4 48% HBr 溶液。

5.9.2.1 浓盐酸。

5.9.2.1 聚氧乙烯月桂醚（Brij30）或性质相当的其他表面活性剂。

5.9.2.2 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.9.2.3 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 溶液，然后用水稀释至 100 mL。

5.9.2.4 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 30% Brij30 溶液，振摇使磺胺溶解，然后用水稀释至刻度，摇匀。

5.9.2.5 亚硝基草甘膦标样：已知亚硝基草甘膦质量分数， $\omega \geq 95.0\%$ 。

5.9.3 仪器

5.9.3.1 高效液相色谱仪：具有可变波长紫外检测器。

5.9.3.2 色谱柱：150 mm×4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 C₁₈、5 μm 填充物（或具有同等效果的色谱柱）。

5.9.3.3 过滤器：滤膜孔径约 0.45 μm。

5.9.3.4 定量进样管：100 μL。

5.9.3.5 超声波清洗器。

5.9.4 高效液相色谱操作条件

5.9.4.1 流动相： Ψ （乙腈：水）=40：60，经滤膜过滤，并进行脱气。

5.9.4.2 流速：1.0 mL/min。

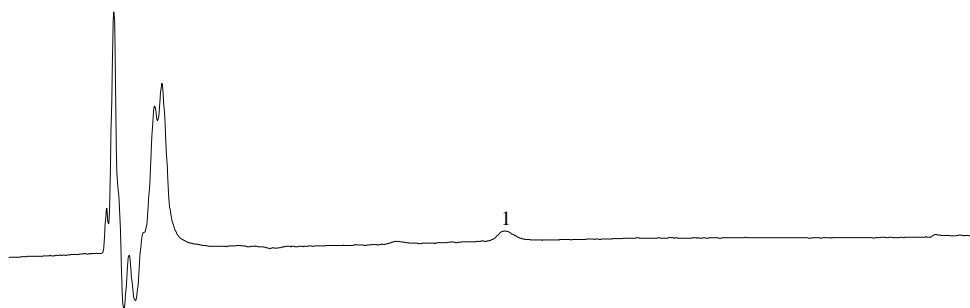
5.9.4.3 柱温：30 °C±2 °C。

5.9.4.4 检测波长：462 nm。

5.9.4.5 进样体积：100 μL。

5.9.4.6 保留时间：亚硝基草甘膦约 6.2 min。

5.9.4.7 上述液相色谱操作条件，系典型操作参数。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 32%滴酸·草甘膦可溶液剂高效液相色谱图见图 5。



标引序号说明：

1——亚硝基草甘膦。

图5 32%滴酸·草甘膦可溶液剂的高效液相色谱图

5.9.5 测定步骤

5.9.5.1 标样溶液的制备

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）。用移液管移取5 mL溶液 I 于另一50 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。

5.9.5.2 试样溶液的制备

称取 1 g（精确至 0.000 1 g）试样，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，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，过滤。

5.9.5.3 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。

5.9.6 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亚硝基草甘膦衍生后峰面积分别进行平均，试样中亚硝基草甘膦质量分数按式（11）计算：

$$\omega_7 = \frac{A_8 \times m_9 \times \omega}{A_7 \times m_{10}} \times 200 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：

ω_7 ——试样中亚硝基草甘膦的质量分数，以毫克每千克（mg/kg）表示；

A_8 ——试样溶液中亚硝基草甘膦峰面积的平均值；

m_9 ——标样的质量的数值，单位为克（g）；

ω ——标样中亚硝基草甘膦的质量分数，以%表示；

A_7 ——标样溶液中亚硝基草甘膦峰面积的平均值；

m_{10} ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.9.7 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。

5.10 游离酚质量分数的测定

5.10.1 方法提要

按 GB/T 41225—2021 中 5.3.1 规定执行。试样溶于乙醇氨水溶液中，加入 4-氨基安替比林和铁氰化钾溶液显色，测定其吸光度，由校正曲线查出相同吸光度下标样的体积，计算游离酚含量。

5.10.2 试剂和溶液

5.10.2.1 乙醇。

5.10.2.2 异丙醇。

5.10.2.3 氨水。

5.10.2.4 氨溶液： $c_{\text{NH}_3}=0.05 \text{ mol/L}$ 。

5.10.2.5 乙醇异丙醇水溶液： Ψ （乙醇：异丙醇：水）=2：1：3。

5.10.2.6 水：新蒸二次蒸馏水或超纯水。

5.10.2.7 2,4-二氯苯酚标样：已知 2,4-二氯苯酚质量分数， $\omega \geq 98.0\%$ 。

5.10.2.8 酚标准溶液：将 0.01 g（精确至 0.000 01 g）2,4-二氯苯酚标样置于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 乙醇使之溶解，用乙醇稀释至刻度，摇匀。

5.10.2.9 4-氨基安替比林水溶液： $\rho=2$ g/L，使用时用 20 g/L 贮备液配制（贮备液在暗处可存放 3 个月）。

5.10.2.10 铁氰化钾水溶液： $\rho=4$ g/L（用时现配）。

5.10.3 仪器

5.10.3.1 紫外-可见分光光度计。

5.10.3.2 具塞玻璃瓶：25 mL。

5.10.3.3 比色皿：1 cm。

5.10.4 测定步骤

5.10.4.1 校正

用移液管依次移取 0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL 和 2.0 mL 2,4-二氯苯酚标准溶液，加入 7 个具塞量筒中，用乙醇将其补加到 10 mL，再依次加入 5 mL 异丙醇、5 mL 氨溶液、5 mL 4-氨基安替比林水溶液和 5 mL 铁氰化钾水溶液。每加一次都需摇匀，最后一次激烈摇动 1 min，静置 5 min~10 min 后，立即使用 1 cm 比色皿，以乙醇异丙醇水溶液为参比，于 520 nm 下测定其吸光度。

移取 10 mL 乙醇，按上述操作步骤加入各溶液，测定试剂空白的吸光度。

从酚标准溶液测得的吸光度减去空白的吸光度，对相应的酚溶液体积作图，得校正曲线。

5.10.4.2 测定

平行做两份试验。准确称取含 2,4-滴约 0.2 g（精确至 0.000 1 g）的试样，置于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 乙醇使之溶解，用乙醇稀释至刻度，摇匀，过滤。用移液管移取 10 mL 试样溶液于具塞量筒中，再依次加入 5 mL 异丙醇、5 mL 氨溶液、5 mL 4-氨基安替比林水溶液和 5 mL 铁氰化钾水溶液。每加一次都需摇匀，最后一次激烈摇动 1 min，静置 5 min~10 min 后，立即使用 1 cm 比色皿，以乙醇异丙醇水溶液为参比，于 520 nm 下测定其吸光度，减去空白的吸光度，由校正曲线查出该吸光度对应于酚标准溶液的体积（mL）

5.10.5 计算

试样中游离酚质量分数按式（12）计算：

$$\omega_8 = \frac{m_{11} \times \omega \times V_1 \times 10}{V_2 \times m_{12}} \dots\dots\dots (12)$$

式中：

ω_8 ——试样中游离酚的质量分数，以 % 表示；

- m_{11} ——2,4-二氯苯酚标样的质量的数值，单位为克（g）；
 ω ——标样中2,4-二氯苯酚质量分数，以%表示；
 V_1 ——测得试样吸光度所对应的酚标准溶液的体积数，单位为毫升（mL）；
 V_2 ——配制酚标准溶液的体积，单位为毫升（mL），本文件中 $V_2=100$ ；
 m_{12} ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.10.6 允许差

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。

5.11 pH 值的测定

按 GB/T 1601 规定执行。

5.12 持久起泡性的测定

按 GB/T 28137 规定执行。

5.13 稀释稳定性的测定

5.13.1 试剂和仪器

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

5.13.1.2 量筒：100 mL。

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

5.13.2 测定步骤

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，静止 1 h。如稀释液均一、无析出物为合格。

5.14 低温稳定性试验

按 GB/T 19137—2003 中 2.1 规定执行。

5.15 热储稳定性试验

按 GB/T 19136—2021 中 4.4.1 规定执行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

每批产品均应做出厂检验，经检验合格签发合格证后，方可出厂。出厂检验项目为第 4 章技术指标中除铵离子质量分数、钠离子质量分数、甲醛质量分数、亚硝基草甘膦质量分数、游离酚质量分数、热储稳定性和低温稳定性以外的所有项目。

6.2 型式检验

型式检验项目为第4章中的全部项目，在正常连续生产情况下，每3个月至少进行一次。有下述情况之一，应进行型式检验：

- a) 原料有较大改变，可能影响产品质量时；
- b) 生产地址、生产设备或生产工艺有较大改变，可能影响产品质量时；
- c) 停产后又恢复生产时；
- d) 国家法定质量监管机构提出型式检验要求时。

6.3 判定规则

按 GB/T 8170—2008 中4.3.3判定检验结果是否符合本文件要求。

按第5章的检验方法对产品进行出厂检验和型式检验，任一项目不符合第4章的技术要求判为该批次产品不合格。

7 验收和质量保证期

7.1 验收

应符合 GB/T 1604 的规定。

7.2 质量保证期

在规定的储运条件下，32%滴酸·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，各项指标均应符合本文件要求。

8 标志、标签、包装、储运

8.1 标志、标签和包装

32%滴酸·草甘膦可溶液剂的标志、标签和包装应符合 GB 3796 的规定。

32%滴酸·草甘膦可溶液剂可采用应用清洁、干燥带有内塞外盖的聚酯塑料瓶，每瓶外用瓦楞纸做衬垫，紧密排列于钙塑箱或纸箱中，每箱净含量不超过6 kg。也可以根据用户要求和订货协议，采用其他形式的包装，但应符合 GB 3796 的规定。

8.2 储运

32%滴酸·草甘膦包装件应储存在通风、干燥的库房中，堆码方式应符合安全、搬运方便。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。

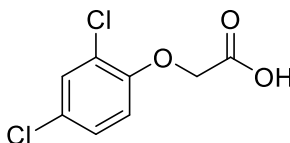
附 录 A

(资料性)

2,4-滴、2,4-滴钠盐、草甘膦、草甘膦铵盐、甲醛、亚硝基草甘膦、2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数

A.1 本产品有效成分 2,4-滴的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

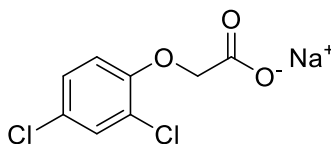
- ISO 通用名称：2,4-D；
- CAS 登录号：[94-75-7]；
- 化学名称：2,4-二氯苯氧乙酸；
- 结构式：



- 分子式： $C_8H_6Cl_2O_3$ ；
- 相对分子质量：221.0；
- 生物活性：除草；
- 熔点：140.5 °C；
- 蒸气压 (mPa)：0.0099 (20°C)，0.023 (25°C)；
- 溶解度 (20~25 °C, g/L)：水中3.39 (pH 4)，20.031 (pH 5)，24.3 (pH 7)，26.5 (pH 10)；可溶于丙酮 (212)，1,2-二氯乙烷 (8)，乙醚 (173)，乙醇 (987)，乙酸乙酯 (93)，庚烷 (0.019)，甲醇 (>250)，辛醇 (120)，甲苯 (5.8)，二甲苯 (3)；
- 稳定性：对光、热稳定，不吸湿，有腐蚀性。

A.2 本产品有效成分 2,4-滴钠盐的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

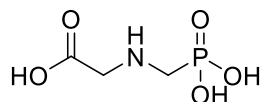
- ISO 通用名称：2,4-D-sodium；
- CAS 登录号：[2702-72-9]；
- 化学名称：2,4-二氯苯氧乙酸钠；
- 结构式：



- 分子式： $C_8H_5Cl_2NaO_3$ ；
- 相对分子质量：243.0；
- 生物活性：除草；
- 熔点：200 °C；
- 溶解度 (g/L)：水中18 (20 °C)、45 (25 °C)。

A.3 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如下：

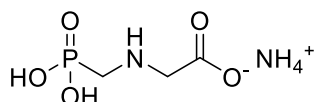
- ISO 通用名称：Glyphosate；
- CAS登录号：[1071-83-6]；
- 化学名称：*N*-(膦酸甲基)甘氨酸；
- 结构式：



- 分子式： $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ ；
- 相对分子质量：169.1；
- 生物活性：除草；
- 熔点：189 °C～190 °C；
- 蒸气压（20°C）：可忽略；
- 溶解度（20～25 °C，g/L）：水中10.5（pH 1.9），可溶于丙酮（0.078），二氯甲烷（0.233），乙酸乙酯（0.012），甲醇（0.231），异丙醇（0.02）和甲苯（0.036）；
- 稳定性：草甘膦及其所有其他形式盐都是非挥发性的，在缓冲水溶液不会光解，在空气中稳定。在pH 3，6和9条件下稳定不易水解（5～35°C）。

A.4 本产品有效成分草甘膦铵盐的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

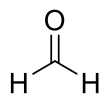
- ISO 通用名称：Glyphosate-monoammonium；
- CAS登录号：[40465-66-5]；
- 化学名称：*N*-(膦酸甲基)甘氨酸铵盐；
- 结构式：



- 分子式： $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ ；
- 相对分子质量：186.1；
- 生物活性：除草；
- 熔点：>190 °C；
- 蒸气压（25°C）：0.009 mPa；
- 溶解度（20～25 °C，g/L）：水中144（pH 3.2），在丙酮和甲醇中的溶解度分别为0.0023和0.159；
- 稳定性：50°C时，在pH 4，7和9条件下可稳定5天以上。

A.5 本产品相关杂质甲醛的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

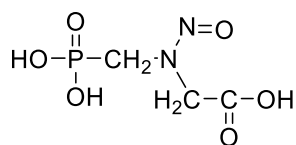
- ISO 通用名称：Formaldehyde；
- CAS登录号：[50-00-0]；
- 化学名称：甲醛；
- 结构式：



- 分子式：CH₂O；
- 相对分子质量：30.03。

A.6 本产品相关杂质亚硝基草甘膦的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

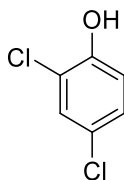
- ISO 通用名称：N-nitrosoglyphosate；
- CAS登录号：[56516-72-4]；
- 化学名称：N-亚硝基-N-膦酸甲基甘氨酸；
- 结构式：



- 分子式：C₃H₇N₂O₆P；
- 相对分子质量：198.07；

A.7 本产品相关杂质 2,4-二氯苯酚的其他名称、结构式和基本物化参数如下：

- ISO 通用名称：2,4-Dichlorophenol；
- CAS登录号：[120-83-2]；
- 化学名称：2,4-二氯苯酚；
- 结构式：



- 分子式：C₆H₄Cl₂O；
- 相对分子质量：162.99；
- 熔点：42 °C～43 °C；
- 溶解度：溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯和四氯化碳，微溶于水。