

目 录

1 工作简况	1
1.1 任务来源	1
1.2 行业现状	1
1.3 工作过程	2
2 标准制定原则和内容	5
2.1 制定原则	5
2.2 内容及试验方法.....	5
2.2.1 范围	5
2.2.2 技术要求	5
2.2.3 国内先进标准以及采标情况	9
2.2.4 指标项目的确定	10
2.2.4.1 外观	10
2.2.4.2 氯化钠质量分数	10
3 试验验证	13
3.1 分析方法的确定	13
3.2 企业分析方法验证	13
3.3 企业日常质量台账	14

《草甘膦副产工业盐 第 1 部分：氯化钠》

行业标准编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

近年来，草甘膦发展迅速，已成为农药行业的第一品牌产品。但企业在快速发展的同时，母液处理及资源化问题已成为企业亟待解决的问题，也成为制约草甘膦企业发展的瓶颈。2013 年开始，环保部组织开展了草甘膦环保核查工作，对母液处理提出了严格的要求，并对母液处理技术、副产品去向、资源综合利用率等关键问题进行严格审核。近年来，重点草甘膦企业积极探索，加快产学研合作，对母液处理采取了各具特色的技术路线，副产了氯化钠、粗品焦磷酸钠、磷酸氢二钠等一系列副产品，为草甘膦的处理及资源化利用找到了出路。但目前来看，这些副产品属于草甘膦母液资源化利用过程中产生的副产品，其产品特点不同于工业产品，尤其是缺乏关键性指标控制，市场可接受程度较低，销售给下游用户也具有潜在的环境风险。为了对副产品进行切实有效地管控，中国石油和化学工业联合会经认真研究，全面启动了草甘膦母液综合利用产品系列标准制订工作，通过标准规范产品质量，严格控制有关污染物指标，为副产品进入市场打好基础。

根据工业和信息化部科技司 2014 年 3 月下发的《2014 年第一季度行业标准制修订计划》要求，由中国化工环保协会、南通江山农药化工股份有限公司负责起草《草甘膦副产工业盐 第 1 部分：氯化钠》行业标准，技术归口单位为中国化工环保协会。标准申报号：HG JNJT0254-2014。

1.2 行业现状

中国是农药生产大国，农药生产企业近 2000 家，使用量位居世界首位，农药行业的环境污染问题也引起政府和社会的高度关注。草甘膦是目前农药行业最大的品种，年生产量达到 50 万吨以上，在草甘膦生产的中间体双甘膦生产中也会产生大量的副产氯化钠，每吨草甘膦一般副产氯化钠在 600-800kg 左右，每年副产氯化钠达到 30-40 万吨。草甘膦生产工艺有甘氨酸法和 IDA 法两种工艺路线，

根据工艺的不同，其草甘膦母液组成不同。目前国内主要生产厂家有南通江山农药化工股份有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、镇江江南化工有限公司、江西金龙化工有限公司、湖北泰盛化工有限公司、四川省乐山市福华通达农药科技有限公司、江苏好收成韦恩农化股份有限公司、江苏优士化学有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、湖北沙隆达股份有限公司、浙江金帆达生化股份有限公司等。

表 1：各企业生产工艺及产能情况

企业名称	生产工艺	
	甘氨酸法 生产能力 (万吨/年)	IDA 法 生产能力 (万吨/年)
南通江山农药化工股份有限公司	3	4
浙江新安化工集团股份有限公司	3	--
镇江江南化工有限公司	5	--
江西金龙化工有限公司	2	--
湖北泰盛化工有限公司	4	--
四川省乐山福华通达农药科技有限公司	12	--
江苏好收成韦恩农化股份有限公司	--	4
江苏优士化学有限公司	--	3
湖北沙隆达股份有限公司	--	1.2
山东潍坊润丰化工股份有限公司	1.2	1.5
浙江金帆达生化股份有限公司	1.2	--
合计	31.4	13.7
总合计	45.1	

1.3 工作过程

2014 年 8 月 19 日，在江苏镇江召开了标准启动会，会议上确定了参与编制单位及人员、技术路线、任务分工、时间进度等问题。

2015 年 9 月底前，编制完成标准和编制说明初稿。

2015 年 10 月中旬前，协会组织编制组成员讨论初稿，提出修改完善的意见。

2015 年 12 月底前，组织对相关企业调研，收集行业的数据，补充完善标准初稿。

2016 年 4 月底前，根据需求联系检测单位并完成企业副产氯化钠的取样、检测工作，检测费用由企业均摊。

2016 年 10 月底前，根据检测数据补充完善形成征求意见稿草稿。并根据专家意见进行修改。

2017 年 4 月底前，召开征求意见稿草稿专家评审会，根据专家组意见完成修改形成征求意见稿。

2017 年 8 月底前，向国内草甘膦（含双甘膦）生产企业内部征求意见。根据专家意见，形成征求意见稿。

1.3.1 书面调研阶段

2014 年 9 月和 11 月，对国内 10 多家主要的草甘膦生产企业分别进行了第一轮和第二轮的书面调研，调研内容为标准需要监控的指标和限值建议。这些草甘膦企业合计产能达到 45.1 万吨/年，占国内产能的 80%以上，涵盖了草甘膦两条生产工艺路线，具有代表性。

1.3.2 实地调研及取样分析阶段

2014 年 12 月-2015 年 8 月，编制组对国内主要草甘膦生产企业进行了现场调研，调研工艺包括甘氨酸法工艺和 IDA 法工艺，副产氯化钠的产生工艺也涵盖了不同的方法，具有广泛的代表性。

对于不同生产工艺、不同企业的副产工业盐，联系了独立的第三方检测机构——第三方检测机构对副产氯化钠进行了全面的分析。结果如下：

表 2：副产氯化钠全分析结果

测试项目	企业 A	企业 B	企业 C	企业 D	企业 E	企业 F	企业 G	企业 H
草甘膦	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
双甘膦	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
总氮, mg/kg	82.3	301	581	27.5	55.6	40.7	42.6	120
水分, %	4.46	2.549	2.56	10.29	2.27	4.31	3.57	0.36
氯化钠, %	94.17	95.59	94.59	89.58	97.59	95.48	96.55	98.47
钙, mg/kg	182	89.4	89.6	124	105	96.0	395	82.1

镁, mg/kg	16.7	8.63	9.13	14.0	9.38	9.69	33.3	7.40
银, mg/kg	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
砷, mg/kg	未检出	未检出	未检出	1.26	未检出	未检出	未检出	未检出
钡, mg/kg	36.2	34.5	33.7	36.1	35.6	38.8	34.7	34.9
铍, mg/kg	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
镉, mg/kg	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
铬, mg/kg	0.475	0.277	未检出	0.573	0.347	0.239	0.163	0.281
铜, mg/kg	8.45	0.305	0.241	124	0.296	0.303	1.26	0.218
汞, mg/kg	1.46	未检出	0.593	未检出	未检出	未检出	未检出	0.342
镍, mg/kg	2.10	0.727	0.742	1.81	1.81	0.894	0.591	1.09
铅, mg/kg	未检出	0.608	未检出	0.789	0.789	0.418	未检出	0.651
硒, mg/kg	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
锌, mg/kg	16.3	10.7	15.0	18.3	18.3	10.7	16.5	11.9
TOC	330	229	633	632	330	330	633	112

表 3: 有机物定性 (nist 库全扫描)

企业 A	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.507min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 98。
企业 B	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.513min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 98, 样品中总离子流图中保留时间 10.344min 处的谱峰与对乙氧基苯甲酸乙酯的匹配质量为 93, 样品中总离子流图中保留时间 10.548min 处的谱峰与正十六烷的匹配质量为 97。
企业 C	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 3.078min 处的谱峰与 N, N-二乙基乙胺的匹配质量为 95, 样品中总离子流图中保留时间 6.025min 处的谱峰与二甲基三硫的匹配质量为 93, 样品中总离子流图中保留时间 7.37min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 96, 样品中总离子流图中保留时间 10.532min 处的谱峰与正十六烷的匹配质量为 96。
企业 D	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.524min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 97。
企业 E	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.513min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 97。
企业 F	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.485min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 98。
企业 G	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.513min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 93。
企业 H	在该实验条件下, 样品中总离子流图中保留时间 7.519min 处的谱峰与磷酸三乙酯的匹配质量为 98。

2 标准制定原则和内容

2.1 制定原则

依据《中华人民共和国标准化法》第九条、第十条、第十一条“制定标准应当有利于合理利用国家资源，推广科学技术成果，提高经济效益，并符合使用要求；有利于产品的通用互换，做到技术上先进，经济上合理；制定标准应当做到有关标准的协调配套；制定标准应当有利于促进对外经济技术合作和对外贸易”的精神制定本标准。

同时，在标准制定过程中，相关指标的设定遵循两个原则：一是安全性原则，核心就是副产工业盐中残留的母液成份与含量要符合环境和安全原则，这是制定本标准的底线；二是指标设定兼顾必要性原则，要与下游通用需求与行业生产实际相结合，并不强调指标越多越严格越好，即要实现安全环保与技术可行性、经济性相统一。

2.2 内容及试验方法

2.2.1 范围

标准适用于草甘膦（含双甘膦）生产过程中产生的副产氯化钠，规定了草甘膦副产工业盐：氯化钠的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、贮存和运输。

2.2.2 技术要求

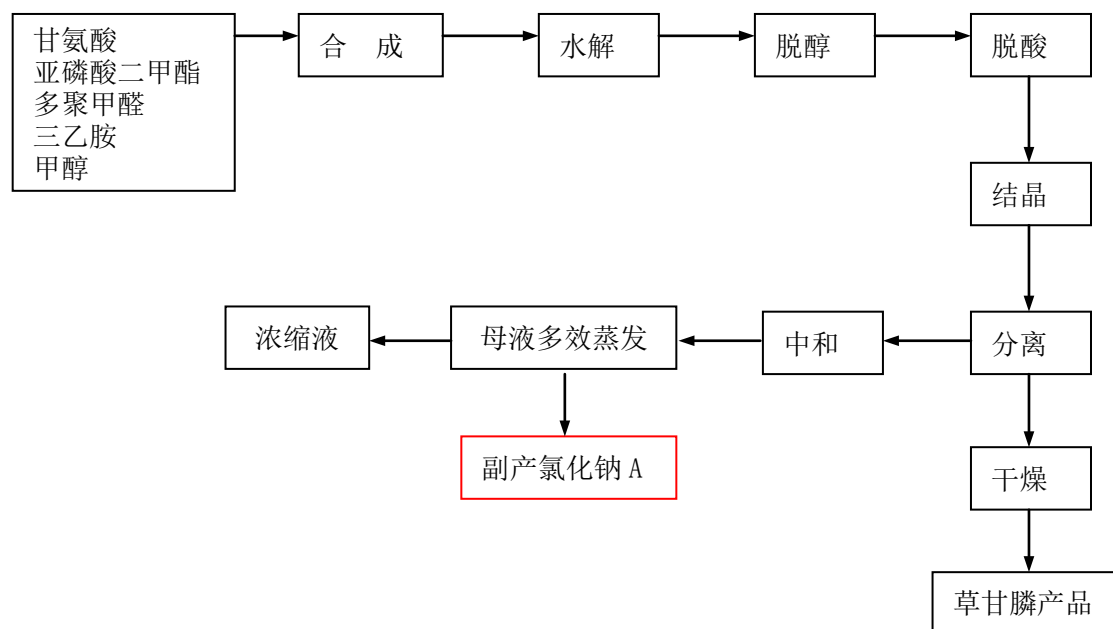
草甘膦生产工艺有甘氨酸法和 IDAN 法两种工艺路线，根据工艺的不同，其母液成分不一样，副产氯化钠的工段也不一样。具体生产工艺和产盐节点如下：

1、甘氨酸法草甘膦副产氯化钠流程

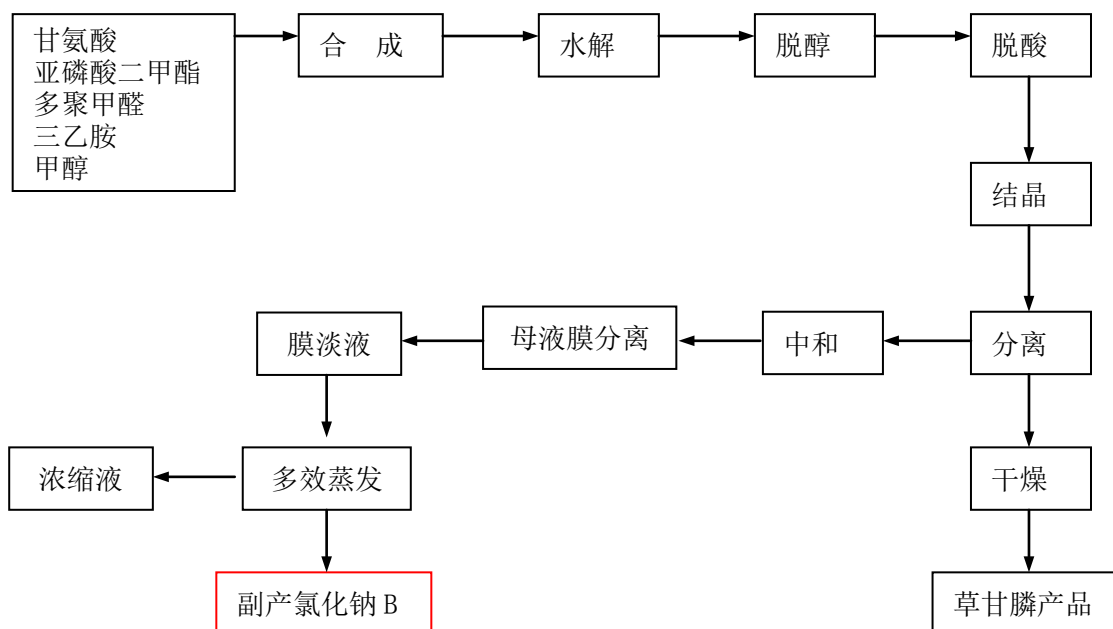
在反应釜中依次投入甲醇、三乙胺、甲醛、甘氨酸，滴加亚磷酸二甲酯，再经酸化、水解、脱醇、脱酸、结晶得到草甘膦，分离得到的草甘膦过滤溶液加入氢氧化钠中和后回收三乙胺，最终得到含氯化钠的草甘膦母液，其成分复杂，主要为：有机物含草甘膦（约 0.7~1.2%）、甘氨酸、双甘膦、增甘磷、三乙胺及约十种其他高分子有机物，pH>13，COD 约 4.5~5.2 万 mg/L，氯化钠含量 10%~16%，固形物 20%，有机磷约 2.2~2.3 万 mg/L、有机胺（以 N 计） 1.2~1.4 万 mg/L（母

液中磷、氮元素均为有机成分)。

①、草甘膦母液直接经多效蒸发浓缩，过滤得到副产氯化钠 A。



②、草甘膦母液先经膜分离，在淡液端得到草甘膦溶液，该氯化钠溶液再经多效蒸发浓缩，过滤得到副产氯化钠 B。



2.2.4.3 水分质量分数

草甘膦副产氯化钠后续工业使用时，对水分质量分数无特殊要求，因此本标准参照 GB5462-2015《工业盐》中日晒工业盐二级标准规定，水分质量分数 $\leq 5.50\%$ 。

2.2.4.4 水不溶物质量分数

水不溶物是控制产品机械杂质的一项指标，根据后续工业使用要求，本标准参照 GB5462-2015《工业盐》中日晒工业盐二级标准规定，水不溶物质量分数 $\leq 0.30\%$ 。

2.2.4.5 草甘膦质量分数

根据已公开文献资料，草甘膦大鼠急性经口毒性 $LD_{50} > 4300\text{mg/kg}$ ，家兔急性经皮毒性 $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ ，是低毒农药；在动物体内不蓄积；在试验条件下对动物未见致畸、致突变、致癌作用；对鱼和水生生物毒性较低；对蜜蜂和鸟类无毒害；对天敌及有益生物较安全。食盐大鼠急性经口毒性 $LD_{50} > 3750\text{ (mg/kg)}$ ，因而从急性毒性来讲，草甘膦比食盐安全。同时，美国环保局的数据显示草甘膦在大豆中的MRL（最大残留允许值）为 20mg/kg ，也就是说一次吃 25kg 大豆其中所含的草甘膦也不会有明确毒性产生，由此可见草甘膦毒性是很低的。中国农业部对草甘膦的毒性分类为低毒，美国环保局对草甘膦毒性分类为低毒和极低。

ADI（allowable daily intake）即每日容许摄入量，人或动物每日摄入某种化学物质（食品添加剂、农药等），对健康无任何已知不良效应的剂量。以相当于人或动物千克体重的毫克数表示，单位一般是 mg/kg 体重。在此剂量下，终身摄入该化学物质不会对其健康造成任何可测量出的危害。ADI 值越高，说明该化学物质的毒性越低。目前国际上推荐的草甘膦 ADI 值相差较大，其中中国和 WHO 为 1 mg/kg bw ，美国为 2 mg/kg bw ，欧盟和农药残留联席会议(JMPR)推荐的 ADI 值为 0.3 mg/kgbw 。WHO 组织 建议人均食盐摄入量为 5g/d ，中国居民膳食指南推荐食盐摄入量为 $<6\text{ g /d}$ ，中国食盐摄入一般按平均 10g/d 计算，也有调查显示不同地区人群摄入量 $8.5\sim 22\text{g/d}$ 不等。采用最不利假设，即中国食盐摄入量 22g/d 计算，人均体重按 60kg 计算：按中国和 WHO 推荐的 ADI 值为 1 mg/kg bw 计算，折算到食盐中草甘膦含量 $<0.272\%$ ；按美国推荐的 ADI 值为 2 mg/kg bw 计算，折算到食盐中草甘膦含量 $<0.545\%$ ；按欧盟和农药残留联席会议(JMPR)推荐的 ADI 值为 0.3 mg/kgbw 计算，折算到食盐中草甘膦含量 $<0.082\%$ 。从上

述数据可以看出，草甘膦对于人体健康是相对安全的。

草甘膦副产氯化钠的用途并非用于人或动物的食用行业，而仅为工业用途，结合上述 ADI 推荐数值的折算结果以及调研企业检测数值，本着从严管控的原则，本标准规定草甘膦质量分数 $\leq 0.05\%$ 。该指标定为型式检验项目，在正常生产条件下，每 6 个月进行一次。

2.2.2.6 双甘膦质量分数

因为双甘膦只是作为草甘膦生产的中间体使用，因此，公开文献没有关于双甘膦毒性和残留等数据的报道。草甘膦副产氯化钠的用途并非用于人或动物的食用行业，而仅为工业用途。结合各公司检测数据，参照草甘膦控制水平，本着从严管控的原则，本标准规定双甘膦含量 $\leq 0.1\%$ 。该指标定为型式检验项目，在正常生产条件下，每 6 个月进行一次。

2.2.4.7 总磷（以 P 计）

在草甘膦（双甘膦）生产中，原料、产品和杂质等均为含磷化合物，因此采用总磷指标可以全面反映出副产氯化钠中所有含磷化合物的总量，包括了无机磷和有机磷。结合调研中企业提供的检测数据，结合草甘膦和双甘膦质量分数指标的设置，本标准规定总磷指标（以 P 计） $\leq 0.15\%$ 。

2.2.2.8 钙、镁离子含量

由于草甘膦副产氯化钠生产路线中产生的氯化钠是由盐酸和氢氧化钠综合而成，工艺决定了没有钙、镁离子。与传统工业盐的制盐过程相比，草甘膦的生产工艺和副产盐的产生过程本身就决定了副产盐钙、镁离子指标远低于工业盐，从下游应用也不需要控制相关指标，因而设置相关指标与检测没有实质意义。结合第三方检测数据和各公司检测数据，不将钙、镁离子列为控制指标。

2.2.2.9 硫酸根含量

由于草甘膦副产氯化钠生产路线中没有硫酸根进入，决定了副产物中没有硫酸根离子，且从下游应用也不需要控制相关指标，因而设置相关指标与检测没有实质意义。结合第三方检测数据和各公司检测数据，不将硫酸根列为控制指标。

2.2.2.10 重金属指标

重金属指标最可能的来源有两个渠道，一是通过黄磷带入，二是 IDA 工艺催

化剂带入，但黄磷通过三氯化磷合成气提以及亚磷酸二甲酯合成气提重金属含量极低，基本检测不到，另外 IDA 催化剂在双甘磷氧化制取草甘磷环节带入，双甘磷与亚氨基二乙腈生产过程中也不会带入，因而也不必设置与检测。结合第三方检测数据和各公司检测数据，不将重金属列为控制指标。

2.2.2.11 TOC

总有机碳（TOC）是检测水体中有机污染物总量的综合指标，TOC 虽不能反映具体所含的有机物质的种类和组成，但能准确和直接的表示有机物总量。因此为了控制草甘磷副产氯化钠中有机物的总量，本标准将 TOC 作为控制指标，根据第三方检测机构全分析报告本着从严管控的原则，本标准规定 TOC 含量 $\leq 0.03\%$ 。

这个限值的确定也考虑了下游氯碱行业的质量需求，按 0.03%（300mg/L）含量折合到隔膜碱一次盐水中 TOC 含量为 91.5mg/L，低于一次盐水精制 TOC 小于 100mg/L 标准要求。但由于 TOC 检测方法复杂，一般企业难以配备 TOC 检测仪，因此将该指标规定为型式检验项目，在正常生产条件下，每 6 个月进行一次。

3 试验验证

3.1 分析方法的确定

根据上述确定的控制指标，编制组 2015 年 5 月委托独立的第三方检测机构对草甘磷副产氯化钠中的草甘磷、双甘磷、总磷的分析进行研发和验证，从检测方法、精密度测试、回收率测试、最低检测浓度（LOQ）等方面对分析方法进行研究，确定了可行的分析方法，为本标准制定的分析方法确定提供了技术支撑。同时还对含量、水分等常规分析指标按照已有标准方法进行了检测。

3.2 企业分析方法验证

为了验证本标准确定的分析方法准确性和可操作性，2015 年 9 月，标准编制组将同一样品（甘氨酸法草甘磷副产工业盐：氯化钠）分别交由标准编制组的企业实验室进行分别检测，各企业均按照标准中的分析方法进行分析，并分别出具了检测报告，结果显示各企业分析数据基本一致，验证了本标准分析方法的准确性。

表 8 各企业检测数据

项目	企业 A	企业 B	企业 C	企业 G	企业 H
氯化钠质量分数, % $\geq$	95.05	95.3	95.8	95.0	95.13
水分质量分数, % $\leq$	3.42	4.4	3.46	3.75	3.64
水不溶物质量分数, % $\leq$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05
总磷 (以 P 计), % $\leq$	0.10	0.10	0.10	0.12	0.13
草甘膦质量分数, % $\leq$	0.062	0.082	0.08	0.05	0.067
双甘膦质量分数, % $\leq$	—	—	—	—	—

2016 年 8 月, 标准编制组将同一样品 (IDA 法草甘膦副产工业盐: 氯化钠) 分别交由标准编制组的企业实验室进行分别检测, 各企业均按照标准中的分析方法进行分析, 并分别出具了检测报告, 结果显示各企业分析数据基本一致, 验证了本标准分析方法的准确性。

表 9 各企业检测数据

项目	企业 A	企业 B	企业 D	企业 F	企业 G
氯化钠质量分数, % $\geq$	96.8	97.0	96.22	97.1	96.4
水分质量分数, % $\leq$	3.0	2.4	2.95	2.7	2.8
水不溶物质量分数, % $\leq$	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01
总磷 (以 P 计), % $\leq$	0.10	0.09	0.08	0.07	0.08
草甘膦质量分数, % $\leq$	—	—	—	—	—
双甘膦质量分数, % $\leq$	0.11	0.10	0.12	0.14	0.09

3.3 企业日常质量台账

编制组收集了参编各企业的日常 10 批次的质量台账数据, 为确定控制指标的限值提供依据, 以下为各企业质量台账数据。

表 10 企业 A 质量台账

项目 \ 批号	2015-09001	2015-09002	2015-09003	2015-09004	2015-09005	2015-09006	2015-09007	2015-09008	2015-09009	2015-09010
氯化钠, %	96.1	95.4	94.9	95.4	94.5	96.0	94.9	95.9	95.0	96.1
水分, %	3.92	4.45	4.67	4.04	5.05	3.98	4.95	3.68	4.72	3.85
水不溶物, %	0.06	0.05	0.07	0.08	0.09	0.11	0.07	0.07	0.08	0.07
总磷 (以 P 计), %	0.07	0.08	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.07	0.09
双甘膦, %	0.06	0	0.02	0	0.12	0.03	0.02	0	0.04	0.07
草甘膦, %	0.05	0.11	0.06	0.07	0.05	0.04	0.10	0.06	0.05	0.05

表 11 企业 B 质量台账

项目 \ 批号	20150908002	20150909002	20150910002	20150911002	20150912002	20150913002	20150914002	20150915002	20150916002	20150917002
氯化钠, %	95.49	96.06	95.78	95.87	94.78	94.98	95.76	96.98	94.51	95.01
水分, %	4.69	3.09	3.2	3.54	4.23	4.51	3.21	1.34	3.79	3.64
水不溶物, %	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
总磷 (以 P 计), %	0.48	0.48	0.43	0.31	0.35	0.29	0.29	0.2	0.4	0.45
草甘膦, %	0.25	0.21	0.2	0.14	0.17	0.18	0.14	0.05	0.16	0.21

表 12 企业 C 质量台账

项目 \ 批号	2015061602	2015061901	2015062201	2015062502	2015062802	2015070101	2015070402	2015070701	2015071002	2015071302
氯化钠, %	93.87	92.26	92.56	93.06	91.85	92.75	93.34	94.66	93.06	92.56
水分, %	4.00	5.35	4.93	4.97	5.64	5.25	4.77	4.26	5.29	4.83
水不溶物, %	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
总磷 (以 P 计), %	0.40	0.78	0.48	0.26	0.95	0.42	0.37	0.21	0.55	0.48
草甘膦, %	0.03	0.21	0.19	0.15	0.33	0.17	0.15	0.09	0.18	0.19
双甘膦, %	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

表 13 企业 D 质量台账

项目 \ 批号	1509151	1509161	1509171	1509181	1509191	1509201	1509211	1509221	1509231	1509241
氯化钠, %	90.1	90.4	90.5	90.1	90.4	90.2	90.4	90.3	90.4	90.2
水分, %	7.9	7.9	8.0	8.2	8.1	7.9	7.8	8.0	7.8	7.9
水不溶物, %	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
总磷 (以 P 计), %	0.12	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
草甘膦, %	0.09	0.08	0.09	0.07	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07
双甘膦, %	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

表 14 企业 E 质量台账

项目 \ 批号	201508001	201508002	201508003	201508004	201508005	201508006	201508007	201508008	201508009	201508010
氯化钠, %	95.7	96.5	97.2	97.2	95.6	97.4	96.0	95.2	96.2	96.5
水分, %	4.1	3.6	2.5	1.9	3.4	21.5	3.5	5.2	3.3	2.9
水不溶物, %	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
总磷 (以 P 计), %	0.20	0.18	0.12	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14	0.12	0.13

草甘膦, %	0.06	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04
--------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

表 15 企业 F 质量台账

项目 \ 批号	150901	150902	150903	150904	150905	150906	150907	150908	150909	150910
氯化钠, %	95.02	95.24	94.98	95.28	95.05	95.22	95.24	95.05	94.95	95.30
水分, %	3.88	3.56	3.42	3.96	3.41	3.83	3.55	3.79	3.92	3.58
水不溶物, %	0.06	0.04	0.08	0.03	0.05	0.05	0.07	0.08	0.09	0.04
总磷 (以 P 计), %	0.17	0.14	0.16	0.10	0.14	0.12	0.13	0.10	0.15	0.12
草甘膦, %	0.078	0.065	0.070	0.058	0.077	0.060	0.058	0.081	0.072	0.051
双甘膦, %	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

表 16 企业 G 质量台账

项目 \ 批号	20150901	20150902	20150903	20150904	20150905	20150906	20150907	20150908	20150909	20150910
氯化钠, %	96.26	96.31	94.97	95.62	96.05	95.16	95.02	94.52	95.13	94.85
水分, %	3.62	3.53	4.67	3.68	3.26	3.92	4.13	4.71	3.98	4.33
水不溶物, %	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01
总磷 (以 P 计), %	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02
草甘膦, %	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
双甘膦, %	0.022	0.016	0.021	0.032	0.025	0.021	0.035	0.022	0.025	0.018

表 17 企业 H 质量台账

项目 \ 批号	2015-10001	2015-10002	2015-10003	2015-10004	2015-10005	2015-10006	2015-10007	2015-10008	2015-10009	2015-10010
氯化钠, %	98.53	97.88	98.14	98.08	97.65	97.89	98.21	98.09	98.39	98.18
水分, %	0.085	0.099	0.13	0.075	0.16	0.093	0.12	0.05	0.095	0.097
水不溶物, %	0.039	0.022	0.013	0.061	0.0091	0.073	0.084	0.022	0.058	0.025
总磷 (以 P 计), %	0.19	0.13	0.12	0.12	0.16	0.15	0.14	0.12	0.16	0.11
草甘膦, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
双甘膦, %	0.05	0.03	0.06	0.04	0.08	0.03	0.08	0.03	0.02	0.03

CS 71.060.50

G12

备案号:

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

草甘膦副产工业盐 第2部分： 粗品焦磷酸钠

Crude product sodium pyrophosphate
(征求意见稿)

201*-**-** 发布

201*-**-** 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则编写。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由中国化工环保协会归口。

本标准起草单位：镇江江南化工有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、南通江山农药化工股份有限公司、江苏优士化学股份有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、大连海伊特重工有限公司。

本标准主要起草人：王舜、朱建民、唐燕、张海滨、王宝林、王峰、韩云涛、庄相宁、徐晓莉。

本标准首次发布。

草甘膦副产工业盐 第 2 部分：粗品焦磷酸钠

1 范围

本标准规定了粗品焦磷酸钠的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、贮存和运输。
本标准适用于草甘膦母液处理过程中的粗品焦磷酸钠，产品主要用作工业磷酸盐、水处理剂等产品的原料，不得直接或间接用于食用、饲料等领域。

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 191-2008 包装储运图示标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- HG/T 2968 工业焦磷酸钠
- HG/T 2517 工业磷酸三钠
- GB/T 6678-2003 化工产品采样总则

3 分子式和相应分子质量

分子式： $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

相对分子质量：265.90（按2016年国际相对原子质量）

4 要求

- 4.1 外观：白色或灰色颗粒状固体。
- 4.2 粗品焦磷酸钠应符合表 1 所示的技术要求。

表 1

项 目	指 标
焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 质量分数, w% $\geq$	83.0
pH 值 (10g/L 溶液)	9.9-12.0
水分, w% $\leq$	1.0
水不溶物, w% $\leq$	3.0
氯化物 (以 NaCl 计), w% $\leq$	8.0
灼烧减量, w% $\leq$	1.5

草甘膦(C ₃ H ₈ NO ₅ P)质量分数, w%	≤	0.05
磷酸根(以PO ₄ ³⁻)质量分数, w%	≤	4.0

5 试验方法

5.1 一般规定

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682-2008中规定的三级水。

试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按GB/T 601、GB/T 603之规定制备。

5.2 外观

自然光下, 用目视法判别。

5.3 分析试样的制备

将样品用机械破碎, 磨粉, 形成均匀的粉末状固体。将制好的试样储存于合适的塑料袋中, 贴好标签备用。

5.4 焦磷酸钠质量分数的测定

按HG/T 2968-2009中第5.4条款进行。

5.5 pH 值的测定

按HG/T 2968-2009中第5.6条款进行。

5.6 水分的测定

5.6.1 方法提要

将试样在(105±1)℃加热烘干至恒重, 计算干燥后试样减少的质量。

5.6.2 仪器和设备

5.6.2.1 称量瓶: 扁平带盖, 容量为加入试样后, 试样厚度小于5mm;

5.6.2.2 电热恒温干燥箱: 温度能控制在105℃, 精度±1℃;

5.6.2.3 干燥器: 内盛适当的干燥剂(如变色硅胶等);

5.6.2.4 天平: 分度值为0.1mg。

5.6.3 分析步骤

用已恒重的称量瓶, 称取约10g试样, 精确至0.1mg。试样表面轻轻压平, 放入已调节至(105±2)℃的电热恒温干燥箱中(称量瓶应放在温度计水银球的周围)。称量瓶盖稍微错开或取下与试样同时干燥。烘干(2~4)h后, 将称量瓶和盖子迅速移至干燥器中冷却。冷却后盖好盖子, 称量, 精确至0.1mg, 重复操作至恒重, 重复干燥时间约1h。

5.6.4 结果计算

水分的质量分数 w_1 ，数值以%表示，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中：

m_0 ——称量瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——称量瓶和干燥前试样质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——称量瓶和干燥后试样质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.02%。

5.7 水不溶物的测定

按HG/T 2968-2009中第5.5条款进行。

5.8 氯化物的测定

5.8.1 方法提要

试样溶于水后，在酸性介质中与硝酸银反应生成氯化银白色沉淀。



5.8.2 试剂和溶液

5.8.2.1 硝酸溶液：1+3；

5.8.2.2 硝酸银标准滴定溶液：0.1mol/L。

5.8.3 仪器和设备

5.8.3.1 酸度计：分度值为0.01mv或0.02。

5.8.3.2 磁力搅拌器。

5.8.3.3 Ag电极、双盐桥饱和甘汞电极。

5.8.4 分析步骤

称取约0.5g试样，精确至0.0002g，将试样溶于装有80mL水的烧杯中，加（1+3）HNO₃溶液10mL。搅拌均匀。

开启酸度计，开关调在mv位置，插入两电极，加入硝酸银标准溶液滴定，记录溶液电位随硝酸银标准溶液的体积变化情况，随着硝酸银标准溶液的滴入，电位读数将不断变化，读数间隔可先大些（1-2mL），至一定量后，电位读数变化较大，则预示临近终点，此时应逐滴加入硝酸银标准溶液（0.5-0.2mL），并记录电位变化，直至继续加入硝酸银标准溶液后电位变化不再明显为止。

5.8.5 计算

氯化物(以NaCl计)的质量分数 w_2 ，数值以%表示，按公式(2)计算：

$$w_2 = \frac{C \cdot V \times 0.05844}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C —— AgNO_3 标准滴定溶液浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V —— AgNO_3 标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.9 灼烧减量的测定

5.9.1 仪器和设备

5.9.1.1 电热恒温干燥箱：能控制温度（ 110 ± 2 ）℃，精度 ± 1 ℃；

5.9.1.2 高温炉：能控制温度（ 800 ± 25 ）℃；

5.9.1.3 瓷坩埚。50ml。

5.9.2 分析步骤

称取约5g试样，精确至0.01g，置于在 800 ± 25 ℃下质量恒定的瓷坩埚中，于（ 110 ± 2 ）℃下烘4h，再移入（ 800 ± 25 ）℃的高温炉中灼烧30min，于干燥器中冷却至室温，称量。

5.9.3 结果计算

灼烧减量的质量分数 w_3 ，数值以%表示，按公式(3)计算：

$$W_3 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——灼烧前试样和瓷坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——灼烧后试样和瓷坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——瓷坩埚的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于0.01%。

6 草甘膦的测定

6.1 方法提要

试样用新蒸二次蒸馏水溶解，以pH值2.0的磷酸二氢钾水溶液和甲醇为流动相，使用强阴离子交换柱和紫外检测器（200nm），对试样中的草甘膦进行高效液相色谱分离和测定。

6.2 试剂和溶液

6.2.1 甲醇：色谱纯；

6.2.2 磷酸二氢钾;

6.2.3 水: 新蒸二次蒸馏水;

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

6.2.5 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.02\text{mol/L}$;

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

6.3 仪器

6.3.1 高效液相色谱仪: 具有可变波长紫外检测器;

6.3.2 色谱工作站或色谱数据处理机;

6.3.3 色谱柱: $150\text{mm} \times 4.6\text{mm}(\text{id})$, 强阴离子交换柱;

6.3.4 过滤器: 滤膜孔径约 $0.45\text{ }\mu\text{m}$;

6.3.5 微量注射器: $100\text{ }\mu\text{L}$;

6.3.6 定量进样管: $20\text{ }\mu\text{L}$;

6.3.7 超声波清洗器。

6.4 高效液相色谱操作条件

6.4.1 流动相: 称取20g磷酸二氢钾, 于850mL水溶解, 加入150mL甲醇, 用磷酸溶液调pH至2.0, 超声波振荡10min;

6.4.2 流量: 2.0 mL/min ;

6.4.3 柱温: 室温(温差变化应不大于 2°C);

6.4.5 检测波长: 200nm ;

6.4.6 进样体积: $20.0\text{ }\mu\text{L}$;

6.4.7 保留时间(典型高效液相色谱图见图1): 草甘膦约 2.4min 。

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。

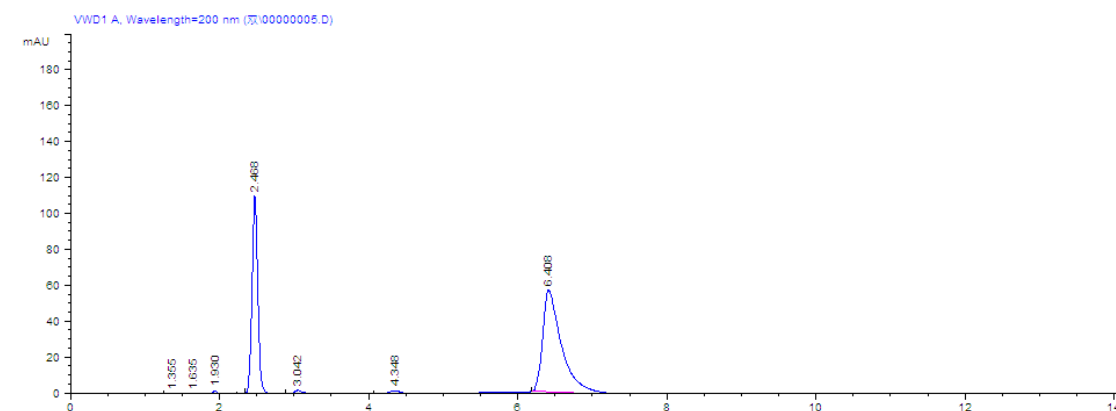


图1 粗品焦磷酸钠的典型液相色谱图

6.5 测定步骤

6.5.1 标样溶液的制备

称取0.05 g草甘膦标样(精确至0.0002g),置于50mL容量瓶中,加1g氯化钠,用5-10mL的0.02mol/L氢氧化钠溶液溶解,用水稀释至刻度,超声波振荡10min,冷却至室温,摇匀。

6.5.2 试样溶液的制备

称取1.0-3.0g左右的试样(精确至0.0002g),置于50mL容量瓶中,用水稀释至刻度,超声波振荡10min使试样溶解,冷却至室温,摇匀。

6.5.3 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入两次,两针平行小于1.5,如超过1.5,重做。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。

6.6 计算

试样中草甘膦的质量分数 W_4 (%),按式(4)计算:

$$W_4 = \frac{A_2 \times m_1 \times \omega}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (4)$$

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 —草甘膦标样的质量,单位为克(g);

m_2 —试样的质量,单位为克(g);

ω —标样中草甘膦的质量分数(%)。

7 磷酸根的测定

按HG/T 2517-2009中第4.1条款进行。

8 检验规则

8.1 出厂检验

8.1.1 产品需经生产厂质检部门按本标准检验合格,并出具合格证明方可出厂。

8.1.2 本标准规定项目中的外观、焦磷酸钠质量分数、pH值、水分为出厂检验项目,应逐批检验。

8.2 型式检验

8.2.1 本标准所有指标项目为型式检验项目。正常生产情况下,每6个月至少进行一次型式检验。产品在下列情况之一时应进行型式检验:

- a) 新产品投产时;
- b) 原料、设计或工艺条件改变时;
- c) 产品停产后,恢复生产时;

d) 国家有关部门要求时;

e) 合同规定。

注：水不溶物、氯化物、灼烧减量、草甘膦质量分数每30天至少进行一次。

8.3 组批

以每个班次生产的产品为一批，每批不大于 30t。

8.4 采样

按 GB/T 6678-2003 中的规定确定采样单元数。采样时，将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分至不少于 500g。

8.5 判定规则

产品经检验，检验项目全部合格，则判该批产品或该次型式检验合格。检验结果如有指标不符合本标准要求时，取双倍样品对不合格项目进行复验。复验结果仍不符合本标准要求，则判定该批产品为不合格品。

9 标志、包装、运输、贮存、保质期

9.1 标志

产品包装容器上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、执行标准号及 GB/T 191-2008 规定的“怕雨”标志。

9.2 包装

采用编织袋包装，每袋净含量为 25kg/袋、50kg/袋、600kg/袋。也可采用供需双方商定包装方式和规格。

9.3 运输

运输过程中防止雨淋、日晒。

9.4 贮存

应存贮于干燥通风的库房内，并需加垫层，防止受潮。

9.5 保质期

在上述贮运条件下，产品保质期为二年。

《草甘膦副产工业盐 第2部分： 粗品焦磷酸钠》行业标准

编 制 说 明

《草甘膦副产工业盐 第2部分：粗品焦磷酸钠》起草小组

2017年10月30日

目 录

1 工作简况	1
1.1 任务来源	1
1.2 行业现状	1
1.3 工作过程	2
2 标准制定原则和内容	4
2.1 制定原则	4
2.2 内容及试验方法	4
3 试验验证	8
3.1 分析方法的确定	8
3.2 不同企业分析方法验证试验结果	8
3.3 不同企业日常验证台账	9

《草甘膦副产工业盐 第2部分：粗品焦磷酸钠》

行业标准编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

近年来，草甘膦发展迅速，已成为农药行业的第一品牌产品。但在快速发展的同时，母液处理及资源化问题已成为行业亟待解决的问题，也成为制约草甘膦企业发展的瓶颈。目前我国草甘膦生产企业较多，年生产草甘膦能力 50 万吨左右。每吨草甘膦生产过程中产生约 4.5 吨碱母液，经浓缩除盐，得到浓缩母液。草甘膦母液成分复杂，处理困难，除部分未反应完全的原料外，还含有草甘膦反应过程中的中间产物、副产物等有机物。经过持续研究，国内企业开发了一条草甘膦母液磷资源化综合利用技术，该技术包括：母液氧化、浓缩预处理，定向转化、磷酸盐回收利用等新工艺。其中，定向转化采用 650~850℃ 的高温焚烧，并配备相应的尾气净化处理技术，实现了草甘膦母液的无害化处理。开发了定向转化回收的粗品焦磷酸钠产品提纯及深加工技术，为回收产品寻找到合适的出路，拓展了产品市场，从而实现企业良好的经济效益和社会效益。目前各企业均是自行制定企业标准，标准的要求和指标均不统一，缺少特征因子控制指标，用途也是不尽相同，部分企业直接作为废物处理，不仅浪费资源还将带来环保风险。为切实解决这一问题，中国石油和化学工业联合会经认真研究，全面启动了草甘膦母液综合利用产品系列标准制订工作，通过标准规范产品质量，严格控制有关污染物指标，为副产品有效进入市场打好基础。

根据工业和信息化部科技司下发的《工业和信息化部办公厅关于印发 2014 年第三批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科函〔2014〕628 号）要求，由中国化工环保协会、镇江江南化工有限公司负责起草《草甘膦副产工业盐 第2部分：粗品焦磷酸钠》行业标准，技术归口单位为中国化工环保协会。计划号：2014-1221T-HG。

1.2 行业现状

中国是农药生产大国，农药生产企业近 2000 家，产量居世界第二位，农药行业的环境污染问题也引起政府和社会的高度关注。草甘膦是目前农药行业最大的品种，年生产量在 50 万吨左右。草甘膦生产工艺有甘氨酸法和 IDA 法两种工

艺路线，根据工艺的不同，其草甘膦母液组成不同。而草甘膦母液处理的工艺路线又分膜处理法和经氧化、浓缩、浓缩液焚烧处理及综合利用法两种工艺路线。

目前国内草甘膦主要生产厂家有浙江新安化工集团股份有限公司、镇江江南化工有限公司、南通江山农药化工股份有限公司、江西金龙化工有限公司、湖北泰盛化工有限公司、四川省乐山市福华通达农药科技有限公司、江苏好收成韦恩农化股份有限公司、江苏优士化学有限公司、山东潍坊润丰化工股份有限公司、湖北沙隆达股份有限公司、浙江金帆达生化股份有限公司等。各家生产工艺及产能情况见表 1。

表 1 各家生产工艺及产能情况

企业名称	生产工艺	
	甘氨酸法 生产能力 (万吨/年)	IDA 法 生产能力 (万吨/年)
浙江新安化工集团股份有限公司	3	0
镇江江南化工有限公司	5	0
南通江山农药化工股份有限公司	3	4
江西金龙化工有限公司	2	0
湖北泰盛化工有限公司	4	0
四川省乐山福华通达农药科技有限公司	12	0
江苏好收成韦恩农化股份有限公司	0	4
江苏优士化学有限公司	0	3
湖北沙隆达股份有限公司	0	1.2
山东潍坊润丰化工股份有限公司	1.2	1.5
浙江金帆达生化股份有限公司	1.2	0
合计	31.4	13.7
总合计	45.1	

1.3 工作过程

2015 年 2 月 4 日，在北京召开了标准启动会，会议上确定了参与编制单位及人员、技术路线、任务分工、时间进度等问题。

2015 年 9 月底前，编制完成标准和编制说明初稿。

2015 年 10 月中旬前，协会组织编制组成员讨论初稿，提出修改完善的意见。

2015 年 12 月底前，组织对相关企业调研，收集行业的数据，补充完善标准初稿。

2016 年 4 月底前，根据需求联系检测单位并完成企业副产氯化钠的取样、检测工作，检测费用由企业均摊。

2016 年 10 月底前，根据检测数据补充完善形成征求意见稿草稿。并根据专家意见进行修改。

2017 年 4 月底前，召开征求意见稿草稿专家评审会，根据专家组意见完成修改形成征求意见稿。

2017 年 8 月底前，向国内草甘膦（含双甘膦）生产企业内部征求意见。根据专家意见，形成征求意见稿。

2015 年 3 月～4 月，对国内主要的草甘膦生产企业进行了技术调研，这些草甘膦企业合计产能达到 45 万吨/年，占国内产能的 80%以上，涵盖了草甘膦两条生产工艺路线，具有代表性。

第一轮调研反馈汇总见表 1。

表 1：《粗品焦磷酸钠》第一轮调研反馈汇总

指 标	企业 A	企业 B	企业 C	企业 D	企业 E
外观	灰色固体颗粒	灰色固体颗粒	灰色固体颗粒	白色颗粒	灰色颗粒状固体
焦磷酸钠含量/% $\geq$	84.63	81.6	82.78	83.6	84.7
pH 值(10g/L 溶液)	11.4	11.0	10.3	10.4	10.4
水不溶物/% $\leq$	1.3	2.9	0.70	0.2	1.0
氯化物含量（以 NaCl 计）/% $\leq$	7.72	7.54	7.54	7.28	6.72
磷酸盐含量(以 PO_4^{3-} 计)/% $\leq$	2.49	通过试验	通过试验	通过试验	1.8
草甘膦含量/% $\leq$	0.03	0.04	未检出	0.02	0.04
灼烧减量/% $\leq$	1.09	1.2	0.15	0.2	1.1

2 标准制定原则和内容

2.1 制定原则

依据《中华人民共和国标准化法》第九条、第十条、第十一条“制定标准应当有利于合理利用国家资源，推广科学技术成果，提高经济效益，并符合使用要求；有利于产品的通用互换，做到技术上先进，经济上合理；制定标准应当做到有关标准的协调配套；制定标准应当有利于促进对外经济技术合作和对外贸易”的精神制定本标准。

同时在标准制定过程中，相关指标的设定遵循两个原则：一是安全性原则，核心就是副产工业盐中成份与含量要符合环境和安全原则，这是制定本标准的底线；二是指标设定兼顾必要性原则，要与下游通用需求与行业生产实际相结合，并不强调指标越多越严格越好，即要实现安全环保与技术可行性、经济性相统一。

2.2 内容及试验方法

2.2.1 范围

标准规定了粗品焦磷酸钠的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、贮存和运输。指出标准适用于以草甘膦母液经定向转化处理后的粗品焦磷酸钠，明确其有效利用的领域。产品主要用于工业磷酸盐系列产品（磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠等）的生产，配制电镀液，造纸工业中纸张和植物纤维的漂白，印染工业中印染、精漂时的助剂，机械加工中的除锈剂，化工生产中的分散剂和乳化剂，还可用于水处理剂、石油钻探等方面，严禁直接或间接用于食用、饲料等领域。

2.2.2 技术要求

目前我国草甘膦生产企业年生产草甘膦能力达到 50 万吨左右，每吨草甘膦生产过程中产生约 4.5 吨碱母液，则一年产生近 225 万吨草甘膦碱母液。草甘膦母液成分复杂，处理困难，除部分未反应完全的原料外，还含有草甘膦反应过程中的中间产物、副产物等有机物，COD 值达到 4~6 万 mg/L，总磷 1~3 万 mg/L；氯化钠含量 14~18%。对这样的废水，最好的方法是进行生化处理，但氯化钠含量过高降低了生化处理的可能性。

对草甘膦母液的处理，生产工艺有：“膜处理+湿式氧化”法和“定向转化磷资源综合利用”法。后者在定向转化高温处理时，通过氧化、聚合将有机磷转化为无机焦磷酸钠，得到固体产物——粗品焦磷酸钠。同时对其它的有机成分进行

800℃以上焚烧处理，以及所产生的尾气进行 1100℃以上二次焚烧处理，使母液得到充分的无害化处理。经过系统研究其固体组分，发现粗品焦磷酸钠主要含有焦磷酸钠、氯化钠以及其它少量无机磷酸盐，可通过提纯或深加工直接回收焦磷酸钠或生产其它各种磷酸和聚合盐产品，使得有效组分焦磷酸钠得以充分利用，从而实现企业良好的经济效益和社会效益。

从草甘膦碱母液氧化浓缩再到粗品焦磷酸钠的工艺说明：

将草甘膦碱母液酸化处理，继而进行氧化。氧化完成后的母液经中和进行多效浓缩，过滤后得到浓缩液。将浓缩液经过定向转化，生成粗品焦磷酸钠。工艺路线见图 2。

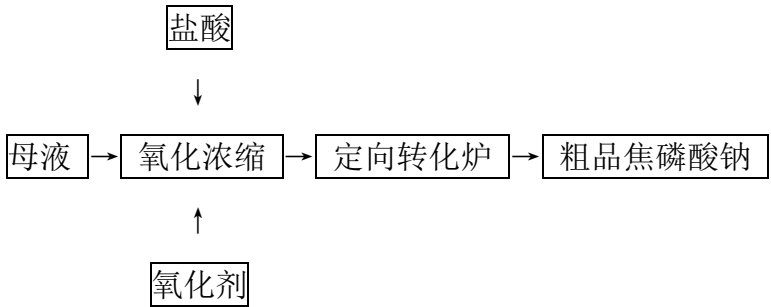


图 2 粗品焦磷酸钠的工艺路线图

目前我国与焦磷酸钠产品有关的各种国家标准和行业标准共 7 个，如下表 3 所示。这些现行标准不完全符合草甘膦行业副产粗品焦磷酸钠的特点，因此有必要制定专门针对草甘膦行业的粗品焦磷酸钠标准。

表 3 目前焦磷酸钠相关国家标准和行业标准

序号	标准编号	标准名称	是否采纳
1	GB 25566-2010	食品安全 三聚磷酸钠	否
2	GB/T 9983-2004	工业聚合磷酸钠	否
3	HG/T 2517-2009	工业磷酸三钠	否
4	HG/T 2767-2009	工业磷酸二氢钠	否
5	HG/T 2965-2009	工业磷酸氢二钠	否
6	HG/T 2968-2009	工业焦磷酸钠	部分采纳

表 4 HG/T 2968-2009 《工业焦磷酸钠》指标

项目	指 标	
	无水焦磷酸钠	十水焦磷酸钠
焦磷酸钠含量/ % ≥	96.5	98.0

水不溶物含量/%	≤	0.15	0.10
pH 值(10g/L 溶液)		9.9~10.7	
正磷酸盐		通过试验	

上表 4 是 HG/T 2968-2009《工业焦磷酸钠》指标，由指标可知工业焦磷酸钠的指标中对水不溶物、pH 值等有要求，但草甘膦的生产工艺决定了粗品焦磷酸钠中还含有氯化物等。

草甘膦母液在处理过程中加入大量的盐酸、液碱中和反应，会产生氯化物，氯化物含量的高低又直接决定了定向转化处理的效能，因此需要在副产焦磷酸钠的技术指标中加以体现。同时由于副产焦磷酸钠是从草甘膦母液中副产而出，各种有机物定向转化效果如何，可通过灼烧减量指标直观地验证效果，同时能控制副产焦磷酸钠中的有机物组分，因此制定一个新的严格统一的行业标准是十分必要的。此外结合副产焦磷酸钠物化性能，增加“水分”检测指标，在贸易结算中可作为参考。

目前未收集到有关的国外标准。根据国内主要草甘膦生产企业的反馈意见，并结合各个企业产品检测的全分析检测数据（见表 5）。本标准主要控制指标定为外观、焦磷酸钠质量分数、pH 值、水分、水不溶物、氯化物、灼烧减量、草甘膦质量分数。主要强制的控制指标是氯化物、灼烧减量、草甘膦质量分数。

表 5 草甘膦副产焦磷酸钠全分析检测数据

企业	含量	焦钠 (%)	NaCl (%)	磷酸根 (%)	三聚 (%)	草甘膦 (ppm)	增甘膦 (%)	甲基草甘膦 (%)	甘氨酸 (%)	羟甲基磷酸 (%)
A		89.03	5.74	0.93	0.16	127.9	<0.10	<0.06	<0.003	<0.002
B		83.32	7.75	3.48	0.011	30.3	<0.10	<0.06	<0.003	<0.002
C		82.32	7.26	0.92	1.84	2.9	<0.10	<0.10	<0.003	<0.002
D		80.00	7.91	2.04	<0.002	17.2	<0.10	<0.10	<0.003	<0.002
E		80.10	9.18	1.63	<0.002	892.4	0.72	<0.10	<0.003	0.64

2.2.2.1 外观

外观是一个直观的、在一定程度上定性反映产品的控制项目。本标准规定外观为白色或灰色颗粒状固体，无明显的外来杂质。

2.2.2.2 焦磷酸钠质量分数

焦磷酸钠质量分数是评定产品的主要技术指标。目前，草甘膦副产焦磷酸钠产品主要用于工业磷酸盐、水处理剂等产品的原料，然而，由于生产工艺路线不同，HG/T2968-2009《工业焦磷酸钠》标准中焦磷酸钠含量指标不具有参考性，

根据下游客户的要求，行业中主要企业的生产台账中体现的实际生产水平，本标准规定焦磷酸钠含量 $\geq 83.0\%$ 。

2.2.2.3 pH 值

由于粗品焦磷酸钠主要用于工业磷酸盐系列产品（磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、焦磷酸钠等）的生产，本标准参照 HG/T2968-2009《工业焦磷酸钠》，结合自身工艺特点，规定 pH 值(10g/L 溶液)为 9.9~12.0。

2.2.2.4 水分

此生产工艺为无水生产过程，但生产过程中不密封，产品暴露在空气中，会有少量的水份，为了加强生产过程和包装过程的管理，根据产品生产水平，本标准规定水分 $\leq 2.0\%$ 。

2.2.2.5 水不溶物

工业焦磷酸钠是用磷酸和氢氧化钠反应生成，粗品焦磷酸钠是有机物的燃烧、分解、聚合得到。为了保证燃烧完全，尾气各方面能达标，最高温度达到 850℃，会有些有机物结焦或者发生聚合现象。根据企业日常台账显示，本标准规定水不溶物 $\leq 3.0\%$ 。

2.2.2.6 氯化物

氯化物指标直接决定了定向转化处理的效能，由于在高温聚合生产阶段没有提高去除氯化钠的有效手段，副产焦磷酸钠产品的下游客户目前对氯化钠的指标也没有异议且对生产没有影响，因此本标准规定氯化物（以 NaCl 计） $\leq 8.0\%$ 。

2.2.2.7 灼烧减量

为验证草甘膦母液处理后的效果，参照 GB 25557—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 焦磷酸钠》，考虑到粗品焦磷酸钠禁止用于食用行业，仅用于工业用途，本标准规定灼烧减量 $\leq 1.5\%$ 。

2.2.2.8 草甘膦质量分数

新增特征指标值的确定在安全性原则基础上，结合行业实际情况来确定。草甘膦是低毒农药，大鼠急性经口 LD₅₀>4300 (mg/kg)，家兔急性经皮 LD₅₀>5000 (mg/kg)，草甘膦在动物体内不蓄积。在试验条件下对动物未见致畸、致突变、致癌作用。对鱼和水生生物毒性较低；对蜜蜂和鸟类无毒害；对天敌及有益生物较安全。食盐大鼠急性经口 LD₅₀>3750 (mg/kg)，因而从急性毒性来讲，草甘

磷是比食盐还安全的。

国际食品法典委员会（CAC）制定了草甘膦在大豆等产品上共 28 项残留限量标准（mg/kg），其中干草或干草饲料 500、苜蓿饲料 500、豌豆干草或豌豆干饲料 500。即上述用于动物食用的产品中草甘膦含量限值为 0.05%。

草甘膦副产副产焦磷酸钠的用途并非用于人或动物的食用行业，而仅为工业用途，结合上述数据。本标准规定草甘膦质量分数 $\leq 0.05\%$ 。

2.2.2.9 磷酸根质量分数

从我们的全分析报告中看出，除了焦磷酸钠以外的其他磷酸盐，如磷酸三钠，三聚磷酸钠等。因我们产品用途是主要用于磷酸盐的加工，是作为原料用于磷酸盐产业的生产，从磷酸盐生产工艺来看，磷酸根对生产没有影响，但为了对粗品焦磷酸钠产品质量的实现可控，也考虑到分析的难度和分析硬件的要求，试定此指标。特参照各企业产品的全分析数据。本标准规定磷酸根质量分数 $\leq 4.0\%$

3 试验验证

3.1 分析方法的确定

根据上述确定的控制指标，编制组参照相关的国家标准和行业标准对草甘膦副产焦磷酸钠中的草甘膦、增甘膦、甲基草甘膦、甘氨酸、羟甲基磷酸、磷酸根、三聚的分析进行研发和验证，从检测方法、精密度测试、回收率测试、最低检测浓度（LOQ）等方面对分析方法进行研究，确定了可行的分析方法，为本标准制定的分析方法确定提供了技术支撑。同时还对含量、水分等常规分析指标按照已有标准方法进行了检测。

3.2 不同企业分析方法验证试验结果

为了验证本标准确定的分析方法准确性和可操作性，2016 年 8 月，标准组将同一样品分别交由标准组参与编制标准的单位实验室进行独立检测，各企业均能按照标准中的分析方法进行分析，并分别出具了检测报告。数据显示各企业分析数据基本一致，验证了本标准分析方法的准确性。见表 5。

表 5 不同企业分析方法验证试验结果

项目	A	B	D	E
外观	灰色颗粒状固体	灰黑色混合固体	灰色粉状固体	灰色颗粒状固体
焦磷酸钠质量分数，%	81.3	83.0	83.9	83.2
pH 值（10g/L 溶液）	10.0	10.3	10.13	9.9
水分，%	0.2	0.25	0.33	0.22

水不溶物，%	0.3	0.35	0.66	0.13
氯化物（以 NaCl 计），%	6.7	6.6	6.09	6.3
灼烧减量，%	1.2	0.96	0.99	1.3

3.3 不同企业日常验证台账

编制组收集了参编各企业的日常至少 10 批次的分析数据，以此验证分析方法可操作性，并为确定控制指标的限值提供依据。各企业检测台账见表 6、表 7、表 8、表 9、表 10。

表6 公司 A 焦磷酸钠检验记录

日期	外观	焦磷酸钠含量 %	PH (10g/1 溶液)	水分 %	水不溶物 %	氯化物 (以 NaCl 计)%	灼烧减量 %	分析员
20160724	灰色颗粒状固体	81.6	10.1	0.49	0.41	5.1	1.08	殷杭
20160725	灰色颗粒状固体	83.6	10.2	0.23	0.46	5.1	1.02	江莎
20160726	灰色颗粒状固体	84.3	10.1	0.52	0.44	5.2	1.04	江莎
20160727	灰色颗粒状固体	82.9	10.0	0.35	0.44	5.4	0.95	季伟伟
20160728	灰色颗粒状固体	83.4	9.9	0.22	0.45	6.4	0.84	季伟伟
20160729	灰色颗粒状固体	83.2	9.9	0.56	0.56	7.7	0.97	李猛
20160730	灰色颗粒状固体	84.8	10.0	0.24	0.55	5.4	0.93	李猛
20160731	灰色颗粒状固体	82.3	10.1	0.41	0.48	5.9	1.06	江莎
20160801	灰色颗粒状固体	83.2	10.5	0.49	0.50	7.8	0.78	殷杭
20160802	灰色颗粒状固体	82.9	10.0	0.18	0.44	5.4	0.84	殷杭

表7 公司 B 焦磷酸钠检验记录

日期	外观	焦磷酸钠含量 %	PH (10g/1 溶液)	水分 %	水不溶物 %	氯化物 (以 NaCl 计)%	灼烧减量 %	分析员
20160720	灰色颗粒状固体	80.5	10.1	0.56	0.65	5.7	1.86	曾月仙
20160726	灰色颗粒状固体	83.5	10.8	0.12	0.35	4.7	0.56	龚晓红
20160727	灰色颗粒状固体	84.2	10.6	0.58	0.35	5.3	0.95	龚晓红
20160728	灰色颗粒状固体	83.2	10.5	0.10	0.35	5.7	0.75	龚晓红
20160730	灰色颗粒状固体	83.0	10.5	0.18	0.44	5.7	0.51	高艳
20160807	灰色颗粒状固体	82.4	10.8	0.10	0.64	7.8	0.99	吴建萍
20160808	灰色颗粒状固体	81.8	10.4	0.11	0.54	6.2	0.86	吴建萍
20160811	灰色颗粒状固体	82.4	11.0	0.67	0.52	6.0	2.11	沈方
20160812	灰色颗粒状固体	81.9	11.1	0.10	0.60	5.9	0.96	沈方
20160813	灰色颗粒状固体	81.1	10.8	0.15	0.32	6.3	1.05	沈方

表8 公司 C 焦磷酸钠检验记录

批号	外观	焦磷酸钠含量 %	PH (10g/1 溶液)	水分 %	水不溶物 %	氯化物 (以 NaCl 计)%	磷酸盐 (以 PO_4^{3-} 计)	草甘膦 %	灼烧减量 %
1	固体颗粒	83.52	10.2	0.15	0.27	5.69	通过试验	未检出	0.06
2	固体颗粒	81.73	10.6	0.10	0.45	7.96	通过试验	未检出	0.15
3	固体颗粒	84.69	10.3	0.20	0.76	6.32	通过试验	未检出	0.04
4	固体颗粒	82.17	10.3	0.13	1.02	6.74	通过试验	未检出	0.42
5	固体颗粒	85.68	10.1	0.17	0.59	7.93	通过试验	未检出	0.12
6	固体颗粒	82.15	10.4	0.11	0.35	5.33	通过试验	未检出	0.17
7	固体颗粒	80.33	10.3	0.14	0.42	5.28	通过试验	未检出	0.22
8	固体颗粒	83.65	10.4	0.13	0.65	6.12	通过试验	未检出	0.16
9	固体颗粒	80.76	10.5	0.14	0.57	5.99	通过试验	未检出	0.15
10	固体颗粒	84.66	10.2	0.16	0.43	5.26	通过试验	未检出	0.08

表9 公司 D 焦磷酸钠检验记录

批号	主要指标							
	外观	焦磷酸钠含量 %	PH (10g/l 溶液)	水不溶物 %	氯化物 (以 NaCl 计)%	磷酸盐 (以 PO_4^{3-} 计)	草甘膦 %	灼烧减量 %
B0205	白色颗粒	81.2	10.2	0.20	7.11	1.46	0.02	0.95
B0206	白色颗粒	84.5	10.3	0.22	6.75	0.35	0.01	0.83
B0207	白色颗粒	83.2	10.5	0.21	6.61	0.39	0.02	0.85
B0208	白色颗粒	85.6	10.3	0.24	6.50	0.32	未检出	0.80
B0209	白色颗粒	82.7	10.4	0.27	6.92	0.84	未检出	0.74
B0210	白色颗粒	86.2	10.3	0.23	6.44	0.36	未检出	0.61
B0211	白色颗粒	81.9	10.6	0.22	10.61	1.72	0.03	0.82
B0212	白色颗粒	80.9	10.7	0.21	10.82	1.26	0.02	0.97
B0213	白色颗粒	82.4	10.1	0.25	6.73	0.87	0.02	0.75
B0214	白色颗粒	85.3	10.1	0.27	6.52	0.42	未检出	0.71
B0215	白色颗粒	83.2	10.2	0.26	6.67	0.61	未检出	0.62
B0216	白色颗粒	84.7	10.2	0.21	6.55	0.93	未检出	0.57
B0217	白色颗粒	87.1	10.3	0.23	6.30	0.27	未检出	0.52
B0218	白色颗粒	85.4	10.4	0.20	6.51	0.82	未检出	0.58
B0219	白色颗粒	84.3	10.3	0.20	6.57	0.58	0.01	0.64
B0220	白色颗粒	83.5	10.2	0.21	6.62	0.36	0.02	0.72
B0221	白色颗粒	81.6	10.7	0.26	7.08	0.59	0.03	0.94
B0222	白色颗粒	80.7	10.7	0.27	11.20	0.85	0.03	0.81
B0223	白色颗粒	83.4	10.3	0.28	6.54	0.36	未检出	0.72
B0224	白色颗粒	83.6	10.3	0.27	6.50	0.57	未检出	0.63

表10 公司 E 焦磷酸钠检验记录

日期	外观	焦磷酸钠含量 %	PH (10g/1 溶液)	水分 %	水不溶物 %	氯化物 (以 NaCl 计)%	灼烧减量 %
201608001	灰色颗粒状固体	81.6	10.3	0.3	0.5	5.2	0.8
201608002	灰色颗粒状固体	80.9	10.8	0.2	0.6	4.7	0.7
201608003	灰色颗粒状固体	82.0	10.6	0.2	0.5	5.2	0.6
201608004	灰色颗粒状固体	82.3	10.5	0.2	0.7	5.6	0.6
201608005	灰色颗粒状固体	81.8	10.5	0.3	0.8	4.9	0.7
201608006	灰色颗粒状固体	80.7	10.2	0.2	0.6	4.8	0.8
201608007	灰色颗粒状固体	83.1	10.4	0.2	0.3	5.0	0.8
201608008	灰色颗粒状固体	82.5	10.1	0.4	0.3	5.1	0.9
201608009	灰色颗粒状固体	81.7	10.6	0.2	0.3	5.2	0.8
201608010	灰色颗粒状固体	81.5	11.0	0.2	0.4	5.4	0.6

ICS 71.060.50

G 12

备案号:

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

草甘膦副产工业盐 第3部分:

磷酸氢二钠

(征求意见稿)

201*-**-** 发布

201*-**-** 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009 给出的规则编写。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由中国化工环保协会归口。

本标准起草单位：江西金龙化工有限公司、湖北泰盛化工有限公司、四川省乐山市福华通达农药科技有限公司、安徽广信农化股份有限公司。

本标准主要起草人：刘劭农、毛金国、杨国华、黄金祥、庄相宁、徐晓莉、罗兰。

本标准首次发布。

草甘膦副产工业盐 第3部分：磷酸氢二钠

1 范围

本标准规定了草甘膦副产磷酸氢二钠的要求、试验方法、检验规则和标志、包装、贮存和运输。

本标准适用于草甘膦母液处理过程中产生的磷酸氢二钠，产品主要用于工业磷酸盐系列产品的原料，不得直接或间接用于食用、饲料等领域。

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 191-2008 包装储运图示标志（mod ISO 780:1997）

GB/T 3049-2006 工业用化工产品 铁含量测定通用方法 1,10-邻菲罗啉分光光度法（idt ISO 6685:1982）

GB/T 3050-2000 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 电位滴定法（neq ISO 6227:1987）

GB/T 6679-2003 固体化工产品采样总则

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法（mod ISO 3696:1987）

GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限的表示和判断

GB 13193-1991 水质 总有机碳（TOC）的测定 非色散红外线吸收法

GB/T 23373-2009 无机化工产品中铵含量测定的通用方法 纳氏试剂比色法

HG/T 2965-2009 工业磷酸氢二钠

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用试剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式： $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：358.15（按2007年国际相对原子质量）

4 要求

4.1 外观：白色或微黄色、微红色结晶颗粒。

4.2 磷酸氢二钠应符合表1的要求。

表1

项目	指标
磷酸氢二钠（以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 计）， $\omega/\%$ $\geq$	92.0
硫酸盐（以 SO_4 计）， $\omega/\%$ $\leq$	0.1
氯化物（以Cl计）， $\omega/\%$ $\leq$	0.2
铁（Fe）， $\omega/\%$ $\leq$	0.01
水不溶物， $\omega/\%$ $\leq$	0.05
pH值（10g/L溶液）	9.0 ± 0.2
草甘膦， $\omega/\%$ $\leq$	0.05
总有机碳（以C计），/(g/100g) $\leq$	0.05

5 试验方法

5.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性和腐蚀性，操作时须小心谨慎！如溅到皮肤上，应立即用水冲洗，严重者应立即就医。

5.2 一般规定

分析中，除非另有说明，均使用分析纯试剂；实验用水应符合 GB/T 6682—2008 中规定的三级水规格；所有滴定用分析用标准溶液按 GB/T 601—2016 相关规定配制和标定；所有杂质测定用标准溶液按 GB/T 602—2002 相关规定配制；所有制剂按 GB/T 603—2002 的相关规定配制；分析时均使用符合国家 A 级标准的玻璃量器。

5.3 外观检验

自然光下，用目视法进行。

5.4 磷酸氢二钠含量的测定

按HG/T 2965-2009中5.4规定进行。

5.5 硫酸盐含量的测定

按HG/T 2965-2009中5.5规定进行。

5.6 氯化物的测定

按HG/T 2965-2009中5.6规定进行。

5.7 铁含量的测定

按HG/T 2965-2009中5.9规定进行。

5.8 水不溶物含量的测定

按HG/T 2965-2009中5.10规定进行。

5.9 pH值的测定

按HG/T 2965-2009中5.11规定进行。

5.10 草甘膦含量的测定

5.10.1 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 ZORBAXSAX 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。

5.10.2 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 $\geq 99.0\%$ 。

5.10.3 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：250mm $\times$ 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 μm ；

微量进样器：100 μL ；

定量进样管：20 μL ；

超声波清洗器。

5.10.4 高效液相色谱操作条件

流动相：称取 13.6g 磷酸二氢钾，用 850mL 水溶解，加入 150mL 甲醇，用磷酸溶液调 pH 至 2.0，超声波振荡 10 min；

流速：1.5mL/min；

柱温：室温（温差变化应不大于 2℃）；

检测波长：195nm；

进样体积：20 μL ；

保留时间（典型高效液相色谱图见图 1、图 2）：草甘膦约 4.6min。

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。

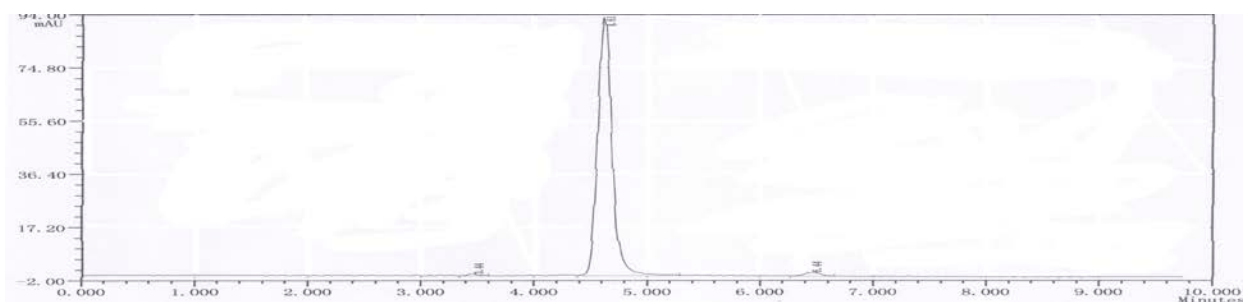
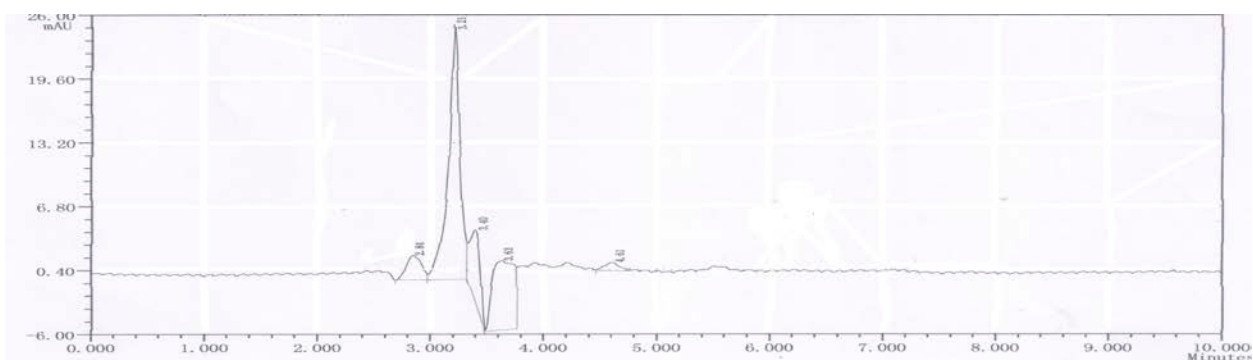


图1 标样色谱图



图二 样品色谱图

5.10.5 测定步骤

5.10.5.1 标样溶液的制备

称取 0.1g 草甘膦标样（精确至 0.0002 g），置于 50m L 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。

5.10.5.2 试样溶液的制备

称取 5g 的试样（精确至 0.02 g），置于 50m L 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。

5.10.5.3 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 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。

5.10.5.4 计算

试样中草甘膦的质量分数 ω_6 （%），按式（1）计算：

$$\omega_1 = A_2 \times m_1 \times \omega / (A_1 \times m_2) \dots\dots\dots (1)$$

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);
- ω —— 标样中草甘膦的质量分数, %。

5.10.5.5 允许差

草甘膦质量分数两次平行测定结果相对值之差, 应不大于 10%, 取其算术平均值作为测定结果。

5.11 TOC 测定

5.11.1 试剂和材料

无二氧化碳水: 将重蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发 (蒸发量 10%), 冷却后备用。也可使用纯水机制备的纯水或超纯水。无二氧化碳水用临用现制, 并经检验 TOC 浓度不超过 0.5mg/L。

有机碳标准贮备液: ρ (有机碳, C) = 1000mg/L。准确称取邻苯二甲酸氢钾 (预先在 110℃~120℃ 下干燥至恒重) 2.1255g, 置于烧杯中, 加无二氧化碳水溶解后, 转移至 1000mL 容量瓶中, 用无二氧化碳水稀释至标线, 混匀。在 4℃ 条件下可保存两个月。

标准使用液: ρ (有机碳, C) = 50mg/L, 用单标线吸量管吸取 50.00mL 有机碳标准贮备液于 1000mL 中, 用无二氧化碳水稀释至刻度, 混匀。在 4℃ 条件下可保存一周。

5.11.2 仪器和设备

总有机碳分析仪。

一般实验室常用仪器。

5.11.3 TOC 分析仪操作条件

按总有机碳分析仪使用条件。

5.11.4 测定步骤

5.11.4.1 校准曲线的绘制

用标准使用液不同体积 (50 μ L, 100 μ L, 200 μ L, 300 μ L, 400 μ L, 500 μ L) 分别进样, 测定其响应值。以不同进样量体积的 TOC 为横坐标, 对应响应值为纵坐标, 绘制 TOC 校准曲线。

5.11.4.2 空白试验

用无二氧化碳水代替试样进样测定其响应值。

5.11.4.3 样品测定

称取约 20g 样品 (精确至 0.0001g), 置于 250mL 容量瓶中, 采用无二氧化碳水定容至 1L, 摇匀, 超声 10min 后直接进样。

5.11.5 结果计算

试样中 TOC 的质量分数按式 (4) 计算:

$$W_4 = \frac{m_1}{m \times \frac{V}{250}} \times 10^{-4} \dots\dots\dots (2)$$

式中

W_4 —— 试样中 TOC 的质量分数, 单位为克每 100 克 (g/100g);

V —— 测定试样 TOC 时进样的体积数, 单位为微升 (μ L);

m_1 —— 测定试样响应值所对应的 TOC 质量, 单位为微克 (μ g);

m —— 试样的质量，单位为克（g）。

6 检验规则

6.1 检验

草甘膦副产磷酸氢二钠应由生产单位的质量检验部门或委托有资质的质量检验机构进行检验。本标准采用型式检验和出厂检验。本标准所有指标项目为型式检验项目。正常生产情况下，每6个月至少进行一次型式检验。有下述情况之一时，也应进行型式检验。

- a) 新产品投产时；
- b) 原料、设计或工艺条件改变时；
- c) 产品停产后，恢复生产时；
- d) 国家有关部门要求时；
- e) 合同规定。

本标准规定项目中的外观、磷酸氢二钠、硫酸盐、氯化物、铁、水不溶物、pH值为出厂检验项目，应逐批检验。

6.2 组批

生产企业用相同材料、相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的工业磷酸氢二钠为一批，每批产品不得大于 60t。

6.3 采样

按 GB/T 6679—2003 规定执行。

6.4 结果判定

6.4.1 生产厂应保证所有出厂的产品都符合标准要求。

6.4.2 检验结果如有指标不符合本标准要求，应重新自两倍量的包装袋中采样进行复检，复检结果有一项指标不符合本标准要求，则整批产品为不合格品。

6.4.3 采用 GB/T 8170—2008 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 磷酸氢二钠包装袋上应有牢固、清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期和本标准编号及 GB/T 191—2008 规定的“怕雨”标志。标注“不得直接或间接用作食用盐，不得直接用于食用、饲料、水产品等领域”

7.2 产品采用内衬聚乙烯薄膜的双层袋作为包装；外包装为塑料编织袋；每袋净含量 25kg 或 1000kg。内袋热合或人工扎口；外袋应牢固缝合。用户有特殊要求，供需协商。

7.3 产品在运输过程中严防雨淋、日晒。

7.4 产品应贮存于干燥通风的库房内，并需加垫层，防止受潮。

行 业 标 准

《草甘膦副产工业盐 第 3 部分： 磷酸氢二钠》

编 制 说 明

《草甘膦副产工业盐 第 3 部分：磷酸氢二钠》起草小组

2017 年 10 月 30 日

目 录

1 工作简况.....	3
1.1 任务来源.....	3
1.2 行业现状.....	3
1.3 工作过程.....	4
2 标准制定原则和内容	6
2.1 制定原则.....	6
2.2 内容及试验方法	7
3.实验验证.....	12
3.1 分析方法的确定	12
3.2 不同企业分析方法验证试验结果.....	12
3.3 不同企业日常验证台账	12

《草甘膦副产工业盐 第 3 部分：磷酸氢二钠》 行业标准编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

近年来，由于草甘膦的广谱高效低毒，使得草甘膦发展迅速，已成为农药行业的第一大品种。但企业在快速发展的同时，母液处理及资源化利用已成为企业亟待解决的问题，也成为制约草甘膦企业发展的瓶颈。目前我国草甘膦生产企业较多，年生产草甘膦能力达到 50 万吨左右。每吨草甘膦生产过程中产生约 4-6 吨碱母液。草甘膦母液成份复杂，处理困难，除部分未反应的原料外，还含有草甘膦反应过程中的中间产物、副产物等有机物，其中磷含量较高，对其磷资源的回收不仅有社会效益也有经济效益。现有一种催化湿式氧化新工艺将草甘膦母液进行氧化降解，分解其有机物、得到磷酸氢二钠。经过对其中组成研究，可充分利用其中的有效组分磷酸氢二钠并寻找合适的出路，从而实现企业的良好经济效益和社会效益，并有效节约有限的磷资源。目前各企业均是自行制定企业标准，标准的要求和指标均不统一，导致实际上没有监管控制指标，用途也是不尽相同。为切实解决这一问题，中国石油和化学工业联合会经认真研究，全面启动了草甘膦母液综合利用产品系列标准制订工作，通过标准规范产品质量，严格控制有关污染物指标，明确其利用途径，防止注入日化企业、食品工业等行业，为副产品进入市场打好基础。

根据工业和信息化部科技司《工业和信息化部办公厅关于印发 2014 年第三批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科函〔2014〕628 号）要求，由中国化工环保协会、江西金龙化有限公司、湖北泰盛化工有限公司、四川省乐山市市福华通达农药科技有限公司、安徽广信农化股份有限公司负责起草《草甘膦副产工业盐 第 3 部分：磷酸氢二钠》行业标准，技术归口单位为中国化工环保协会，计划号：2014-1222T-HG。

1.2 行业现状

中国是农药生产大国，农药生产企业近 2000 家，产量居世界第二位，农药行业的环境污染问题也引起政府和社会高度关注。草甘膦是目前农药行业最大的品种，产生产量达到 50 万吨。草甘膦生产工艺有甘氨酸法和 IDA 法两种工艺路线，根据工艺的不同，其草甘膦母液组成不同。而草甘膦母液处理的工艺路线又分催化湿式氧化和焚

烧处理两种工艺路线。

目前国内主要生产厂家有江西金龙化工有限公司、湖北泰盛化工有限公司、四川省乐山市福华通达农药科技有限公司、浙江金帆达生化股份有限公司、南通江山农药化工股份有限公司、镇江江南化工有限公司、江苏好收成韦恩农化股份有限公司、江苏优士化学有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、山东潍坊润丰化工有限公司、湖北沙隆达股份有限公司等。各公司生产工艺及产能情况如下：

表 1 各家生产工艺及产能况

企业名称	生产工艺	
	甘氨酸法生产能力（万吨/年）	IDA 法生产能力（万吨/年）
江西金龙化工有限公司	2	--
湖北泰盛化工有限公司	4	--
四川省乐山市市福华通达农药科技有限公司	12	--
浙江金帆达生化股份有限公司	1.2	--
南通江山农药化工股份有限公司	3	4
镇江江南化工有限公司	5	
江苏好收成韦恩农化股份有限公司	--	4
江苏优士化学有限公司	--	3
浙江新安化工集团股份有限公司	3	--
山东潍坊润丰化工有限公司	1.2	1.5
湖北沙隆达股份有限公司		1.2
合计	31.4	13.7
总计	45.1	

1.3 工作过程

2015年2月4日，在北京召开了标准启动会，会议上确定了参与编制单位及人员、技术路线、任务分工、时间进度等问题。

2015年9月底前，编制完成标准和编制说明初稿。

2015年10月中旬前，协会组织编制组成员讨论初稿，提出修改完善的意见。

2015年12月底前，组织对相关企业调研，收集行业的数据，补充完善标准初稿。

2016年4月底前，根据需求联系检测单位并完成企业副产氯化钠的取样、检测工

作，检测费用由企业均摊。

2016 年 10 月底前，根据检测数据补充完善形成征求意见稿草稿。并根据专家意见进行修改。

2017 年 4 月底前，召开征求意见稿草稿专家评审会，根据专家组意见完成修改形成征求意见稿。

2017 年 8 月底前，向国内草甘膦（含双甘膦）生产企业内部征求意见。根据专家意见，形成征求意见稿。

1.3. 1 书面调研阶段

2015 年 1 月~2 月，对国内 10 多家主要的草甘膦生产企业进行了技术调研，这些草甘膦生产企业合计产能达到 45 万吨/年，占国内产能的 80%以上，涵盖了草甘膦两条生产路线，具有体表性。

表 2：第一轮调研反馈汇总

指标	企业 A	企业 B
外观	白色粉状或颗粒	
磷酸氢二钠含量/%	≥90.0%	≥90%
草甘膦	--	-
双甘膦	--	-
氯离子	≤0.50	≤0.5%
硫酸盐	≤0.80%	≤0.8%
As	≤0.005%	≤0.005%
氟化物	≤0.05	≤0.05%
铁	≤0.01	≤0.01%
水不溶物	≤0.10	≤0.10%
ph 值	9.0±0.2	9.0±0.2
有机物定性（nist 库）	--	-
重金属*	--	-
TOC	--	-
总氮	--	-

表 3：第二轮调研反馈汇总

	企业 A	企业 B	企业 C	企业 D
是否愿意委托第三方检测并提供样品	(√) 是 () 否	(√) 是 () 否	(√) 是 () 否	(√) 是 () 否
是否愿意承担相关检测费用	(√) 是 () 否	(√) 是 () 否	(√) 是 () 否	(√) 是 () 否
推荐第三方检测单位	上海化工研究院	上海化工研究院	上海化工研究院	上海化工研究院
检测指标				
总氮	√	√	√	√
TOC	√	√	√	√
有机物定性	√	√	√	√

1.3.2 实地调研及取样分析阶段

2016 年 3 月，编制组联系了独立的第三方检测机构对副产磷酸氢二钠进行了除国标外其他指标的检测分析及方法验证。结果如下：

表 4：第三方检测机构 TOC 测试结果

测试项目	企业 A	企业 B	企业 C	企业 D
TOC, %	0.033	0.092	0.036	0.052

表 5：有机物定性（nist 库全扫描）

企业 A	在该实验条件下，样品在 nist 库中未检测出匹配度高于 90 的物质
企业 B	在该实验条件下，样品在 nist 库中未检测出匹配度高于 90 的物质
企业 C	在该实验条件下，样品总离子流图的谱峰与谱库中邻苯二甲酸二丁酯（CAS 号：84-74-2）的匹配质量为 95
企业 D	在该实验条件下，样品总离子流图的谱峰与谱库中 2-甲基氧基咪喃（CAS 号：25414-22-6）的匹配质量为 90

2 标准制定原则和内容

2.1 制定原则

依据《中华人民共和国标准化法》第九条、第十条、第十一条“制定标准应当

有利于合理利用国家资源，推广科学技术成果，提高经济效益，并符合使用要示，有利于产品的通用互换，做到技术上先进，经济上合理；制定标准应当做到有关标准的协调配套；制定标准应当有利于促进对外经济技术合作和对外贸易”的精神制定本标准。

同时在标准制定过程中，相关指标的设定遵循两个原则：一是安全性原则，核心就是副产工业盐中成份与含量要符合环境和安全原则，这是制定本标准的底线；二是指标设定兼顾必要性原则，要与下游通用需求与行业生产实际相结合，并不强调指标越多越严格越好，即要实现安全环保与技术可行性、经济性相统一。

2.2 内容及试验方法

2.2.1 范围

标准规定了草甘膦副产磷酸氢二钠的技术要求、试验方法、检验规则和标志、包装、贮存和运输。指出标准适用于以草甘膦母液经湿式氧化后得到的磷酸氢二钠，明确其有效利用的领域。产品主要用于工业磷酸盐系列产品（磷酸三钠、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、六偏磷酸钠等）的生产，以及配制电镀液，造纸工业中纸张和植物纤维的漂白，印染工业中印染、精漂时的助剂，机械加工的除锈剂。化工生产中的分散剂和乳化剂，还可用于水处理剂、石油钻探等方面。本品为工业品，严禁直接用于食用、饲料、水产品等领域。

2.2.2 技术要求

目前我国草甘膦生产企业年生产草甘膦能力达到 50 万吨左右，每吨草甘膦生产过程产生约 4.5 吨碱母液，则一年生产近 225 万吨草甘膦碱母液。草甘膦母液成分复杂，处理困难，除部分未反应完全的原料、草甘膦反应过程中的中间产物、副产物等物质组成，COD 达到 40000~60000mg/L，TP10000~30000mg/L，氯化钠含量 14~18%。

通过对草甘膦母液进行催化湿式氧化后，COD 转化为二氧化碳和水，有机磷转化为无机磷，经过提取可得到磷酸氢二钠。经过磷酸氢二钠的回收利用，从而实现企业对磷资源的回收，每生产 1 吨草甘膦约回收十二水磷酸氢二钠 1 吨，减少了社会对磷资源的开采强度，有良好的社会和经济效益。

草甘膦母液中副产磷酸氢二钠的工艺说明：

在一定的温度和压力下（压力不低于 5.0MPa，温度不低于 220℃），空气中的氧气与草甘膦母液中的有机物进行氧化反应，有机物变成二氧化碳和水，有机磷变成无

机磷，有机胺氧化成氮气和氨，降温结晶洗涤得到磷酸氢二钠。工艺路线见图 2。

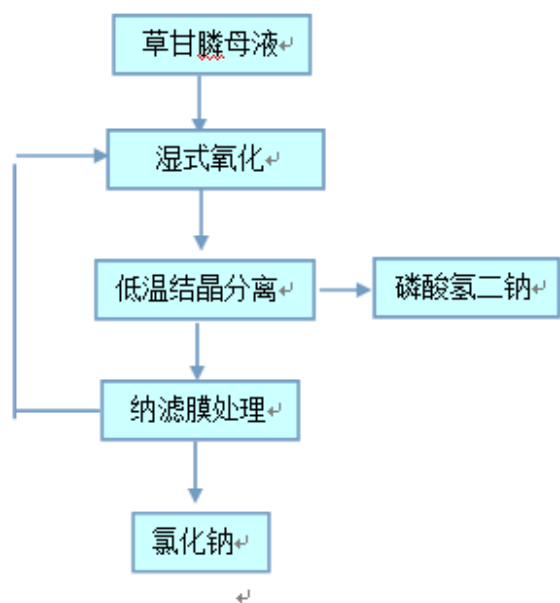


图 2：草甘膦副产磷酸氢二钠的工艺路线图

目前我国与磷酸氢二钠产品有关的各种国家标准和行业标准共 6 个，如下表 1 所示，这些现行标准不完全符合草甘膦行业副产品磷酸氢二钠的特点，因此有必要制定专门针对草甘膦行业的副产磷酸氢二钠标准。

表 6 目前磷酸氢二钠相关国家标准和行业标准

序号	标准编号	标准名称	是否采纳
1	HG/T2965-2009	工业磷酸氢二钠	部分采纳
2	GB/T 1263-2006	化学试剂 十二水合磷酸氢二钠（磷酸氢二钠）	否
3	GB 6854-2008	pH 基准试剂 磷酸氢二钠	否
4	YY 0237-1996	药用辅料 磷酸氢二钠	否

表 7 HG/T2965-2009 《工业磷酸氢二钠》指标

项目	指标
磷酸氢二钠（以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 计） $\omega/\%$	≥ 97.0
硫酸盐（以 SO_4 计） $\omega/\%$	≤ 0.7
氯化物（以 Cl 计） $\omega/\%$	≤ 0.05
砷（As） $\omega/\%$	≤ 0.005
氟化物（以 F 计） $\omega/\%$	≤ 0.05
铁（Fe） $\omega/\%$	≤ 0.05
水不溶物 $\omega/\%$	≤ 0.05
pH 值（10g/L 溶液）	9.0 ± 0.2

本标准指标是基于工业磷酸氢二钠标准的基础上，根据草甘膦副产磷酸氢二钠特点进行制订。由于本标准为草甘膦副产磷酸氢二钠，其产品用于其他工业磷酸盐产品的生产，物理特性特别，其十二水化合物熔点低，且无干燥必要，拟定本品为湿品。

草甘膦生产：由黄磷与氯气反应并精馏生成三氯化磷，三氯化磷与甲醇反应及精制生成亚磷酸二甲酯，后与甘氨酸等原料反应生成草甘膦及草甘膦母液，母液氧化后得到磷酸氢二钠。由于草甘膦副产磷酸氢二钠的生产工艺中无砷、氟的带入，因此，不将砷、氟列入本标准控制指标。

磷酸氢二钠由草甘膦母液氧化而来，草甘膦含量不仅可以直观地验证草甘膦母液处理后残留的效果，更能控制磷酸氢二钠中的有机磷组分。其他有机物组分以总有机碳（TOC）发映，体现其总的有机物杂质情况。故而增加草甘膦及 TOC 控制指标。

目前未收集到有关的国外标准。根据国内主要草甘膦企业的反馈意见，本标准主要控制指标定为外观、磷酸氢二钠质量分数、硫酸盐、氯化物、铁、水不溶物、pH 值、草甘膦质量分数、TOC 质量分数，其中草甘膦质量分数、TOC 为型式检验。

2.2.2.1 外观

外观是一个直观的、在一定程度上定性反映产品的控制项目。本标准规定外观为白色或微黄色、微红色结晶颗粒。

2.2.2.2 磷酸氢二钠质量分数

评定磷酸氢二钠质量的主要技术指标，大多数企业在生产工艺中无干燥过程，直接离心、抽滤即得最终产品，且根据用途也无需进行干燥处理。本产品中水含量不影响产品使用，为了节约能源，不对产品进行干燥处理，根据行业实际生产水平，本标准规定磷酸氢二钠质量分数 $\geq 92.0\%$ 。

根据总有机碳控制指标以及副产物来源，有机碳含量小于 0.05%，所以产品干燥减量可视为游离水。参照 GB 22568-2010 中干燥减量的检测方法，编制企业对统一样品产品进行检测，其结果如下表：

	企业 A	企业 B	企业 C	企业 D	平均
磷酸氢二钠含量，%	92.6	92.3	92.8	92.2	
干燥减量，%	62.9	62.8	63.4	62.7	
结晶水，%	55.89	55.71	56.01	55.65	
游离水，%	7.01	7.09	7.39	7.05	

其他物质成分, %	0.10	0.12	0.13	0.12	
全组分, %	99.71	99.51	100.32	99.37	99.7

注：全组分=磷酸氢二钠+游离水+其他物质成分

其他物质成分为硫酸盐、氯化物、铁、水不溶物、草甘膦

2.2.2.3 硫酸盐

硫酸盐为磷酸氢二钠产品中杂质，在 HG/T2965-2009《工业磷酸氢二钠》标准中控制硫酸盐含量 $\leq 0.7\%$ 基础上，根据行业实际生产水平高于行业标准水平，为了体现标准的先进性及企业实际生产水平，本标准规定硫酸盐质量分数 $\leq 0.1\%$ 。

2.2.2.4 氯化物

HG/T2517-2009《工业磷酸三钠》中氯离子含量不大于 0.4%，HG/T2968-2009《工业焦磷酸钠》、HG/T2519-2007《工业六聚偏磷酸钠》、GB/T9983-2004《工业三聚磷酸钠》等都对氯离子要求。草甘膦副产磷酸氢二钠主要用于其他磷酸盐的生产，故本标准在 HG/T2965-2009《工业磷酸氢二钠》基础上根据行业实际生产水平规定氯化物 $\leq 0.2\%$ 。

2.2.2.5 铁

铁为常见离子杂质，在 HG/T2965-2009《工业磷酸氢二钠》标准中控制铁含量 $\leq 0.05\%$ 基础上，根据行业实际生产水平，本标准参照 HG/T2965-2009，规定铁 $\leq 0.01\%$ 。

2.2.2.6 水不溶物

水不溶物是控制产品机械杂质的一项指标，本标准参照 HG/T2965-2009《工业磷酸氢二钠》，HG/T2517-2009《工业磷酸三钠》中水不溶物含量不大于 0.15%，HG/T2968-2009《工业焦磷酸钠》中水不溶物含量不大于 0.15%、HG/T2519-2007《工业六聚偏磷酸钠》中水不溶物含量不大于 0.10%、GB/T9983-2004《工业三聚磷酸钠》中水不溶物含量不大于 0.15%，磷酸氢二钠主要用于其他磷酸盐的生产，根据行业水平，规定水不溶物 $\leq 0.05\%$ 。

2.2.2.7 pH 值

pH 值为磷酸氢二钠的一个重要物理特性指标，间接反映了磷酸氢二钠的品质，为确保产品为磷酸氢二钠，不是磷酸氢二钠与磷酸氢一钠的混合物，磷酸氢二钠与磷酸三钠的混合物，本标准参照 HG/T2965-2009《工业磷酸氢二钠》，规定 pH 值为 $9.0 \pm$

0.2。

2.2.2.8 TOC

总有机碳（TOC）是检测水体中有机污染物总量的综合指标，TOC 虽不能反映具体所含的有机物质的种类和组成，但能准确和直接的表示有机物总量。因此为了控制草甘膦副产磷酸氢二钠中有机物的总量，本标准将 TOC 作为控制指标，根据第三方检测机构全分析报告本着从严管控的原则，本标准规定 TOC 含量 $\leq 0.05\%$ 。

但由于 TOC 检测方法复杂，一般企业难以配备 TOC 检测仪，因此将该指标规定为型式检验项目，在正常生产条件下，每 6 个月进行一次。

2.2.2.9 草甘膦

根据已公开文献资料，草甘膦大鼠急性经口毒性 $LD_{50} > 4300\text{mg/kg}$ ，家兔急性经皮毒性 $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ ，是低毒农药；在动物体内不蓄积；在试验条件下对动物未见致畸、致突变、致癌作用；对鱼和水生生物毒性较低；对蜜蜂和鸟类无毒害；对天敌及有益生物较安全。食盐大鼠急性经口毒性 $LD_{50} > 3750\text{ (mg/kg)}$ ，因而从急性毒性来讲，草甘膦比食盐安全。同时，美国环保局的数据显示草甘膦在大豆中的MRL（最大残留允许值）为 20mg/kg ，也就是说一次吃 25kg 大豆其中所含的草甘膦也不会有明确毒性产生，由此可见草甘膦毒性是很低的。中国农业部对草甘膦的毒性分类为低毒，美国环保局对草甘膦毒性分类为低毒和极低。

ADI（allowable daily intake）即每日容许摄入量，人或动物每日摄入某种化学物质（食品添加剂、农药等），对健康无任何已知不良效应的剂量。以相当于人或动物千克体重的毫克数表示，单位一般是 mg/kg 体重。在此剂量下，终身摄入该化学物质不会对其健康造成任何可测量出的危害。ADI 值越高，说明该化学物质的毒性越低。目前国际上推荐的草甘膦 ADI 值相差较大，其中中国和 WHO 为 1 mg/kg bw ，美国为 2 mg/kg bw ，欧盟和农药残留联席会议(JMPR)推荐的 ADI 值为 0.3 mg/kgbw 。WHO 组织 建议人均食盐摄入量为 5g/d ，中国居民膳食指南推荐食盐摄入量为 $<6\text{ g /d}$ ，中国食盐摄入一般按平均 10g/d 计算，也有调查显示不同地区人群摄入量 $8.5\sim 22\text{g/d}$ 不等。采用最不利假设，即中国食盐摄入量 22g/d 计算，人均体重按 60kg 计算：按中国和 WHO 推荐的 ADI 值为 1 mg/kg bw 计算，折算到食盐中草甘膦含量 $<0.272\%$ ；按美国推荐的 ADI 值为 2 mg/kg bw 计算，折算到食盐中草甘膦含量 $<0.545\%$ ；按欧盟和农药残留联席会议(JMPR)推荐的 ADI 值为 0.3 mg/kgbw 计算，折算到食盐中草甘膦含量 $<$

0.082%。从上述数据可以看出，草甘膦对于人体健康是相对安全的。

草甘膦副产氯化钠的用途并非用于人或动物的食用行业，而仅为工业用途，结合上述 ADI 推荐数值的折算结果以及调研企业检测数值，本着从严管控的原则，本标准规定草甘膦质量分数 $\leq 0.05\%$ 。该指标定为型式检验项目，在正常生产条件下，每 6 个月进行一次。

3.实验验证

3.1 分析方法的确定

根据上述确定的控制指标，编制组 2016 年 3 月委托独立的第三方检测机构——上海化工研究院检测中心对草甘膦副产磷酸氢二钠中的草甘膦（双甘膦）、总氮的分析进行研发和验证，从检测方法、精密度测试、回收率测试、最低检测浓度（LOQ）等方面对分析方法进行研究，确定了可行的分析方法，为本标准制定的分析方法确定提供了技术支撑。其他指标采用 HG/T2965-2009《工业磷酸氢二钠》中对应分析方法进行。

3.2 不同企业分析方法验证试验结果

为了验证本标准确定的分析方法准确性和可靠性，2016 年 4 月，标准组将一份独立样品分别交由标准组参与编制标准单位实验室进行独立检测，各企业均能按照标准中的分析方法进行分析，并分别出具了检测报告。数据显示各企业分析数据基本一致，验证了本标准分析方法的准确性。

表 8：各企业检测数据

	企业 A	企业 B	企业 D
磷酸氢二钠含量，%	96.7	96.8	97.1
硫酸盐，%	0.06	0.05	0.09
氯化物，%	0.10	0.13	0.11
铁，%	0.0042	0.0040	0.0041
水不溶物，%	0.01	0.02	0.02
pH 值	9.1	9.0	9.2
草甘膦，%	0.03	0.02	0.02

3.3 不同企业日常验证台账

编制组收集了参编各企业的日常至少 10 批次的分析数据，并为确定控制指标的限值提供依据。

表 9：企业 A 质量台账

	201607001	201607002	201607003	201607004	201607005	201607006	201607007	201607008	201607009	201607010
磷酸氢二钠，%	96.5	96.4	95.6	94.9	96.5	96.7	95.8	96.4	96.3	96.2
硫酸盐，%	0.03	0.02	0.05	0.06	0.03	0.01	0.05	0.02	0.03	0.03
氯化物，%	0.06	0.07	0.15	0.18	0.05	0.05	0.13	0.06	0.07	0.1
铁含量，%	0.009	0.005	0.004	0.006	0.005	0.004	0.003	0.006	0.007	0.005
水不溶物，%	0.02	0.04	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03
pH 值	9	8.9	9.1	9.1	8.9	9.1	9	9.1	8.9	9
草甘膦含量，%	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	-	0.02	-	0.01	0.01

表 10：企业 B 质量台账

	1509151	1509161	1509171	1509181	1509191	1509201	1509211	1509221	1509231	1509241
磷酸氢二钠，%	97.1	96.4	96.8	96.4	96.3	96.6	96.3	96.2	96.5	96.3
硫酸盐，%	0.05	0.009	-	0.01	0.06	0.03	0.04	0.07	0.02	0.01
氯化物，%	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	0.07
铁含量，%	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006	0.005	0.004	0.004	0.006	0.006
水不溶物，%	0.01	0.03	0.02	-	0.009	0.004	0.005	0.01	0.006	0.008
pH 值	9.1	9	9.1	8.9	9.0	9.0	8.9	9.1	9.1	8.9
草甘膦含量，%	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01	-	0.01	0.01

表 11：企业 C 质量台账

	2016070901	2016071001	2016071201	2016071301	2016071401	2016071501	2016071601	2017061701	2016071801	2016071901
磷酸氢二钠%	92.16	92.32	93.16	92.05	92.33	93.16	92.58	92.67	92.84	93.01
硫酸盐%	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004
氯化物%	0.04	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02
铁%	0.0001	0.0001	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
水不溶物%	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002
Pb%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
1%水溶液 PH 值	9.11	8.96	9.12	9.01	9.11	8.86	8.96	8.84	9.12	9.12
草甘膦%	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03
总氮（ppm）	0.0035	0.004	0.0033	0.0041	0.0035	0.0036	0.0045	0.0033	0.0041	0.0035

表 12：企业 D 质量台账

	20160707	20160709	20160713	20160715	20160723	20160727	20160708	20160730	20160731	20160801
磷酸氢二钠，%	96.86	96.58	97.31	96.79	97.15	97.41	96.92	97.33	96.62	97.44
硫酸盐，%	0.09	0.07	0.08	0.11	0.09	0.08	0.12	0.08	0.10	0.07

氯化物, %	0.11	0.13	0.10	0.10	0.13	0.10	0.11	0.11	0.13	0.10
铁含量, %	0.003	0.004	0.004	0.002	0.005	0.004	0.003	0.002	0.005	0.003
水不溶物, %	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
pH 值	9.1	9.2	9.2	9.2	9.1	9.2	9.1	9.1	9.2	9.1
草甘膦含量, %	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02

附件：验证试验

1 草甘膦含量检测方法

委托第三方上海化工研究院检测中心进行分析方法验证。报告详见附件。

2 磷酸氢二钠检测方法

本方法为 HG/T 2965 中磷酸氢二钠含量检测方法。

2.1、精密度的测定：

对磷酸氢二钠进行 6 次平行测试，其结果如下表，其相对标准偏差（RSD）为：

测定次数	1	2	3	4	5	6
磷酸氢二钠含量，%	96.73	96.83	96.77	96.80	96.71	96.65
极差，%	0.18					
平均值，%	96.7					
标准偏差	0.065					
RSD，%	0.07					

2.2、准确度的测定

将磷酸氢二钠样品溶解于水中，在进行多次测定后得到已知浓度的样品，取一定体积溶液往其中加入定量的已测含量的磷酸氢二钠，按本标准中的测定方法进行测定并计算回收率，回收率结果均 98~102%之间。

测定次数	1	2	3	4	5
加入量，g	0.1238	0.1331	0.1287	0.1256	0.1241
检测值，g	0.1219	0.1316	0.1300	0.1240	0.1261
回收率，%	98.5	98.9	101.0	98.7	101.6
平均回收率，%	99.7				

3 硫酸盐检测方法

3.1 精密度的测定：

本方法为 HG/T 2965 中硫酸盐含量检测方法，对硫酸盐进行 6 次平行测试，其结果如下表，其相对标准偏差（RSD）为：

测定次数	1	2	3	4	5	6
硫酸盐含量，%	0.067	0.074	0.066	0.066	0.072	0.071
极差，%	0.008					
平均值，%	0.07					
标准偏差	0.0034					
RSD，%	4.9					

3.2 准确度的测定

将磷酸氢二钠样品溶解于水，在进行多次测定后得到已知浓度的样品，取一定体积溶液往其中加入已知硫酸盐含量的溶液，按本标准中的测定方法进行测定并计算回收率，回收率结果均在 98~102%之间。

测定次数	1	2	3	4	5
加入量, mg	40.40	42.92	45.45	47.98	50.50
检测值, mg	40.88	43.61	44.77	48.22	50.15
回收率, %	101.2	101.6	98.5	100.5	99.3
平均回收率, %	100.2				

4 氯化物的检测方法

4.1 精密度的测定:

本方法为 HG/T 2965 中氯化物含量检测方法，对氯化物进行 6 次平行测试，其结果如下表，其相对标准偏差（RSD）为：

测定次数	1	2	3	4	5	6
氯化物含量, %	0.0909	0.0911	0.0913	0.0913	0.0909	0.0911
极差, %	0.0004					
平均值, %	0.09					
标准偏差	0.000133					
RSD, %	0.15					

4.2 准确度的测定

将磷酸氢二钠样品溶解于水，在进行多次测定后得到已知浓度的样品，取一定体积溶液往其中加入已知氯化物含量的溶液，按本标准中的测定方法进行测定并计算回收率，回收率结果均在 98~102%之间。

测定次数	1	2	3	4	5
加入量, μg	612.6	714.7	816.8	918.9	1021
检测值, μg	606.5	710.4	804.5	923.5	1030
回收率, %	99.0	99.4	98.5	100.5	100.9
平均回收率, %	99.7				

5 铁含量的检测方法

5.1 精密度的测定:

本方法为 HG/T 2965 中铁含量检测方法,对铁含量进行 6 次平行测试,其结果如下表,其相对标准偏差(RSD)为:

测定次数	1	2	3	4	5	6
铁含量, %	0.0050	0.0052	0.0053	0.0053	0.0054	0.0052
极差, %	0.0004					
平均值, %	0.0052					
标准偏差	0.000137					
RSD, %	2.6					

将磷酸氢二钠样品溶解于水,在进行多次测定后得到已知浓度的样品,取一定体积溶液往其中加入已知铁含量的溶液,按本标准中的测定方法进行测定并计算回收率,回收率结果均在 98~102%之间。

5.2 准确度的测定

测定次数	1	2	3	4	5
加入量, μg	60.6	70.7	80.8	90.9	101
检测值, μg	59.5	69.6	81.0	90.0	99.2
回收率, %	98.2	98.5	100.3	99.0	98.2
平均回收率, %	98.8				

6 水不溶物的检测方法

本方法为 HG/T 2965 中水不溶物含量检测方法,对水不溶物含量进行 6 次平行测试,其结果如下表,其相对标准偏差(RSD)为:

测定次数	1	2	3	4	5	6
水不溶物含量, %	0.023	0.018	0.022	0.017	0.021	0.020
极差, %	0.006					
平均值, %	0.02					
标准偏差	0.002					
RSD, %	10.0					

7 pH 值检测方法

本方法为 HG/T 2965 中 pH 值的检测方法,对 pH 值进行 6 次平行检测,其结果如

下表:

测定次数	1	2	3	4	5	6
水不溶物含量, %	9.15	9.15	9.16	9.15	9.15	9.16
极差, %	0.01					
平均值, %	9.2					

附件 4：意见反馈表

姓名		电话		传 真		E-mail		
单位				通信地址			邮编	
章条号	修改建议				修改理由			