

草甘膦原药生产中亚硝基草甘膦的质量控制探究

杨 伟

福华通达化学股份公司 四川 乐山 614000

摘 要：伴随着化工技术的不断进步，目前工业生产上主要采用的方法可以根据关键原料的不同，归纳为两个主要流派：一是以甘氨酸为基础的合成途径，二是以亚氨基二乙酸为原料的合成途径。在草甘膦的原料药中，存在一种名为亚硝基草甘膦的杂质，这一物质在草甘膦的两种制备过程中均有出现。依据我国对草甘膦原料药所制定的标准，亚硝基草甘膦的含量被严加控制，而对于其他类型的杂质，则没有做出具体的限制要求。实验研究旨在确定亚硝基草甘膦生成的具体生产环节，并探索有效减少草甘膦原料药中该杂质含量的策略，以确保生产过程中对亚硝基草甘膦的质控标准得到满足。

关键词：草甘膦；原药生产；亚硝基草甘膦；质量控制

1 草甘膦的合成概述

1.1 草甘膦的生产工艺

在我国，草甘膦的制造技术大体上可划分为甘氨酸路径与二乙醇胺及亚氨基二乙酸（IDA）路径两种方式。目前，采用甘氨酸路径生产的草甘膦占据了国内总产量超过七成，平均生产每吨草甘膦需要消耗约0.96吨甘氨酸，而国内生产的甘氨酸有八成用于这一化学品的制造，市场需求量大约维持在每年20万吨的水平。国内草甘膦生产的两种主流方法之所以能够成为行业主流，主要得益于国内特有的产业环境和较高的技术进入门槛。例如，国内缺乏价格适中且供应稳定的HCN资源，这限制了IDA路线的广泛应用，同时，利用HCN合成甘氨酸的技术难题仍旧未得到有效解决。此外，二乙醇胺—IDA路径也受到国内二乙醇胺供应不足以及进口价格高昂的影响。在这样的国情背景下，甘氨酸路径依旧保持着其在国内市场的领先地位。

1.2 甘氨酸法生产工艺

三氯化磷和甲醇在一定的条件下，以1:3的质量，生成的亚磷酸二甲基酯为原料。首先将8.0m³的甲醇注入到反应釜中，然后再添加适当数量的POM、三乙胺。以三乙胺为催化剂，保持52℃为适宜的降解温度。在完全降解之后，向其中添加1950千克甘胺素，使其与分解的甲醛发生加合，生成羟甲基氨基甘氨酸。然后，添加适当数量的二甲酯，并将其控制在1 h左右，即可获得期望的合成液；它的酸碱度一般在1.5~1.8范围内。

将所得的合成液分散于不同的反应罐内，进行高温处理，制得甲缩醛。当温度达到110度后，再添加盐酸，这时生成了氯甲烷。升温到118℃后，停机，启动冷水降温到100℃。这时添加苛性钠，以除去三乙胺的触媒。然

后再进行保温，取出材料，输送到晶体位置。然后经过清洗，过滤，离心；干燥，质量检验，包装，生产出草甘膦制品。

2 生产草甘膦所需原料的质量分析

2.1 甘氨酸的质量分析

甘氨酸是一种具有甜度的白色结晶状粉状物质，易溶于水，易溶于甲醇、酒精；而对丙酮、乙醚等溶剂则基本不溶解。它的熔点在232摄氏度到236摄氏度（出现了分解）的范围。根据国家质量标准（GB12686-2004），该制品在制造过程中需要对它的甘氨酸含量和干燥损失进行重点测试，甘氨酸的纯度（以干基计算）必须不小于98.5%，而干燥损失不能大于0.30%。

（1）甘氨酸纯度检测

测定程序：将大约0.15 g的甘氨酸（精度至0.0001 g）精确地称量出来，置于250 ml干的锥形容器中，添加1 ml的无水甲酸和30 ml的冰醋酸，接着加入2滴晶体紫作指示剂；再用高氯酸标样滴定，直到其变成明亮的蓝色和绿色为止。在此过程中，采用同一方法，在不加入甘氨酸的情况下，采用同一剂量的反应液。

测定结果：在空白实验中，用0.10 ml高氯酸标样，用0.1012摩尔/l的高氯酸标准滴定，用75.07 g/摩尔的摩尔重量进行测定。通过对上述样品的分析，得出了两个样品的甘氨酸的纯度为98.86%、98.90%、两个样品的算术平均为98.88%、两个样品的相对误差在0.3%以内、纯度在98.50%以上。

（2）干燥减量检测

检验程序：将大约1 g样品（精度为0.002 g）精确地称出，置于一个预先在（105±2）摄氏度干燥到恒定重量的称重法中，将其摊平，使其厚度不大于5 mm，随后

将其置于(105±2)摄氏度的恒温箱中进行3 h的干燥,将其移出,置于干燥装置中,使其降温30 min,重新进行称重。为了确定烘干量,重复上述过程。

结果:经统计分析,110112批样品的干缩率为0.22%、0.24%、两次测得的算数平均为0.23%,两次测得的绝对偏差在0.05%以内,即在0.30%以内,故本产品的干缩率检验结果符合要求。

2.2 多聚甲醛的质量分析

在制造草甘膦的过程中,对聚合甲醛的纯度有着严苛的标准,特别是甲醛的纯度需不低于96%,同时酸性(以甲酸表示)须低于0.03%。在合成草甘膦时,对聚合甲醛内甲醛含量的测定是必不可少的。

检测手段如下:在250毫升的带塞三角烧瓶内,准确称取大约0.4克(精确度达到0.0001克)的样本,随后加入45毫升0.5摩尔/升的氢氧化钠标准液,并逐步倒入5毫升30%的中性过氧化氢溶液。拧紧塞子,在100℃水中加热30 min,拿起盖子快速打开,让其在常温下降温,添加8滴溴百里香(Bronney)蓝指示剂;将每L0.5摩尔的硫酸标准液滴定到该溶液变成黄绿色为止,这就是滴定结束。

按以上方法对样品110219批聚甲醛进行了分析。已知在空白测试中消耗41.8 ml的硫酸标准液和0.5087摩尔/L的硫酸标准滴定液,并且做两个对照测试。

结果表明:采用 $X\% = C \cdot (V_0 - V_1) \cdot 0.03003 / \text{米}$,对上述结果进行了计算,得到了此批样品在两次检测中的甲醛浓度为97.13%,检测结果为97.12%。最后测量的结果是两个测试的平均值为97.12%,因为这个数值大于96%,所以这个批的多聚甲醛被认为是合格的。

2.3 亚磷酸二甲酯的质量分析

在生产草甘膦时,亚磷酸二甲酯的品质要求有两个重要的要求:第一,原料中的主要成份要达到98.0%以上。二是要把它的酸度保持在0.101%以内。

试验过程是这样进行的,准确称量0.3-0.4 g亚磷酸二甲基(精度为0.0002 g),然后放入250 ml的含25 ml酒精的碘容量瓶中。接着,加入2-3滴甲基红作指示剂,用每10.1摩尔的三乙基胺标准液滴定,直到该溶液从红色变为黄色,并将所耗用的容积 V_1 记下,由此来算出酸性。接着,将40.00 ml 0.1摩尔/L的氢氧化钠标样添加到瓶子中,充分搅拌,并将其密封,在室温下放置20 min。此后,用每10.1摩尔的盐酸滴定直至该溶液的颜色从黄色变为红色,并将所耗用的容积进行记录,从而算出其含量。在此基础上设计了一个空白对照实验。用上述方法对亚磷酸二甲酯110316批样品进行了酸性及含量的测量。在空白实验中,已经知道用掉了38.60 ml的盐酸标样,用了

0.1055摩尔/L的盐酸标准滴定液和0.0967摩尔/L的三乙基胺的标准液。

通过对实验数据的处理和分析,得出了酸性的计算公式:酸性 = $C_1 \times V_1 \times 0.0365 \times 100 / \text{米}$ 。由 $(V_3 - V_2) \times C_2 \times 0.1100 \times 100 / \text{米}$,得到了亚磷酸二甲酯的质量分数。通过对试验结果的分析,得到了亚磷酸二甲酯110316批,其酸性为0.08%,其总质量分数为98.12%,质量分数为98.08%。经检验,本批亚磷酸二甲酯化产物经酸性及含量测定,为合格品。

3 亚硝基草甘膦的质量控制研究

3.1 对车间生产工序的研究

在分析工艺流程图基础上,筛选出几个核心环节进行亚硝基草甘膦的检测,依据各环节的质量标准来监控亚硝基草甘膦的生成,以便精准定位到其生成的具体环节,为后续的品质管理提供正确的导向。具体而言,以下工序设有质量监控标准:脱氢、缩合、氧化、还原以及压滤。

对于车间的每一道工序,均需取样检测亚硝基草甘膦的浓度,以判定其在哪个环节生成,并追溯其原料来源。

(1) 预备环节:对各个反应釜的底部阀门进行检查,并将试验材料注入计量釜中备用。

(2) 取样环节:每次投加后,都要抽取一次反应溶液进行测定,测定亚硝酸根的浓度,并进行统计分析。

(3) 关键工艺参数:在此期间,需要保持在约1℃,约为67.5℃,约为3.5个小时。该工艺要求在40℃以下,在4个小时内完成。在压滤过程中,需要将原料降温到20℃左右,开启下一道减压阀,将原料送到压滤装置中。

(4) 在线实时监控:因为光谱方法对杂质的分离有一定的限制,所以为了确定样本中亚硝基草甘膦的含量,必须从反应器中直接抽取样本,然后立即进行检测。

3.1.1 仪器与材料

试验仪器: HPLC, 采用岛津LC-10AT型 HPLC。分离塔:选择美国 Whatman公司生产的PARTISIL10 SAX系列,直径250 mm×4.6 mm。

化学物质:采用含有硫酸和高纯水的测定纯磷酸。

原材料:从工厂中提取的原始材料,用以制造草甘膦。

3.1.2 试验方法

色谱运行参数:

- 检测波长设定为198纳米;
- 流速控制在每分钟1毫升;
- 进样量为25微升;
- 流动相为经85%磷酸调节pH至1.96的二次蒸馏

水，并通过0.45微米滤膜过滤；

• 一稀释剂为0.1摩尔每升的硫酸溶液，使用去离子水配制。

3.1.3 结果与讨论

通过对实验结果的统计，除结晶过程中几批样品中检出了亚硝酸型草甘膦外，其余几批样品中都没有检测到亚硝酸型草甘膦。说明在生产中，亚硝酸根的含量很少，只有在晶体过滤时才会累积，才能检出。由此可以推测，抑制亚硝酸根的主要过程是晶体过滤这一过程。

3.2 对比试验

根据公司生产过程中草甘膦生产工艺改造的需要，在生产过程中，随机选取几种生产工艺生产的草甘膦样品，进行比较实验。在实验一中，我们只对粗品的草甘膦进行初洗，然后检测亚硝基草甘膦含量，并通过控制实验，对两条途径生成的粗品草甘膦亚硝基含量变化规律进行控制。实验二采用氨法溶解粗品，再经酸洗、压滤法、结晶法，最终对产物中亚硝基草甘膦的含量进行检测；对比和分析了这两种反应途径中的杂质含量。

3.2.1 水洗试验

(1) 试验仪器与材料

设备与3.1.1相同

试验中所用的草甘膦样品分别为41465和41490，而由氨基二乙酸法生产的样品分别为671,736和775号。

(2) 试验方法

采用简单水冲洗法，对两种原料制备的草甘膦原药剂进行简单水洗，检测其含量，对比分析两种原料中亚硝基含量的变化规律。

(3) 结果与讨论

通过对样品洗涤前、洗涤后样品中亚硝基草甘膦的测定和分析，表明以甘氨酸法制备的原草甘膦产品中亚硝基的含量比亚氨基二醋酸法合成的产品高2 mg/kg左右。通过洗涤后，草甘膦原料的纯度提高了，其含量提高了0.2%左右，通过比较，可以看到甘氨酸路线原料的亚硝基含量较高，而用亚氨基二醋酸途径得到的原料产品的浓度要高。

3.2.2 重结晶试验

(1) 试验仪器与材料

设备与3.1.1相同

试验中所用的草甘膦样品，具有甘氨酸合成途径的批号为第41465与41490，而具有氨基二乙酸合成途径的批号671,736和775。

(2) 试验方法

本实验拟采用氨水溶液法，首先用氨水溶液将其溶于水中，再经酸化、结晶、压滤，测定其在原料中的含量，并比较两种合成途径引起的杂质的改变。

(3) 结果与讨论

通过比较试验，观测了不同浓度下亚硝基草甘膦在不同浓度下的含量，发现先用氨溶液溶出，然后再进行酸化再结晶和水冲洗，可以显著地减少其残留量。这说明，要使草甘膦的化学成分更低，还需要对其进行另外的加工，也就是进行再结晶和溶解。另外，对草甘膦进行测定，结果表明，再结晶后，其纯度明显提高，其含量提高了1%左右。

结束语

通过上述实验研究和比较，得出了甘氨酸生产工艺条件下，原料中亚硝基草甘膦的含量；一般情况下，亚氨基二醋酸方法的中亚硝基草甘膦的含量要高2 ppm左右。通过比较实验发现，两种工艺条件下，不同工艺条件下，草甘膦原料中亚硝基的含量均下降，而再结晶工艺条件下，草甘膦原料中的含量则明显减少；亚硝基的草甘膦在原药剂中的浓度增加了1%左右，但其在原药剂中的浓度却有显著下降。这对改善车间的制造过程具有指导意义。草甘膦原剂的技术改造是一项非常繁琐的工程，因此，必须对其过程进行高效的评价，保证过程设备的有效性、可靠性和可用性，并满足相应的运行工况，从而促进产品的品质提升。

参考文献

- [1]郝雅琼,黄泽春,黄启飞,杨玉飞.甘氨酸法生产草甘膦过程中母液产排节点与治理分析[J].环境科学研究,2023,36(06):1210-1217.
- [2]许宏彩,高翀,庞怀林.40.5%2甲·草甘膦异丙胺盐可溶液剂分析方法研究[J].世界农药,2021,43(07):30-37.
- [3]于倩倩,胡文浩,史团省,夏张尧尧.高效复合助剂对除草剂草甘膦的作用效果[J].安徽农业科学,2018,46(23):106-108.