

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 10988:2016

**THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT CHỨA HOẠT CHẤT FIPRONIL
- YÊU CẦU KỸ THUẬT VÀ PHƯƠNG PHÁP THỬ**

Pesticides containing fipronil - Technical requirements and test methods

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 10988:2016 được xây dựng theo tài liệu của
FAO specification 581-2009, do Cục Bảo vệ thực vật
biên soạn. Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn
đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng
thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất Fipronil

Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử

Pesticides containing fipronil -

Technical requirements and test methods

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử đối với fipronil kỹ thuật và các sản phẩm thuốc bảo vệ thực vật có chứa hoạt chất fipronil. (xem Phụ lục A)

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi.

TCVN 4543, *Thuốc trừ nấm bệnh - Kitazin 10 % dạng hạt*

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 8050 : 2016, *Nguyên liệu và thành phẩm thuốc bảo vệ thực vật – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 8143 : 2009, *Thuốc bảo vệ thực vật – Xác định hàm lượng hoạt chất cypermethrin.*

TCVN 8382 : 2010 *Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất dimethoate - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

3 Yêu cầu kỹ thuật

3.1 Yêu cầu cảm quan

Yêu cầu về cảm quan của fipronil kỹ thuật và các dạng thành phẩm được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Yêu cầu cảm quan

Dạng thành phẩm	Màu sắc	Trạng thái
Fipronil kỹ thuật (Technical material - TC)	Sản phẩm màu trắng đến trắng ngà	Sản phẩm có dạng bột kết tinh
Thuốc bảo vệ thực vật dạng nhũ dầu có chứa fipronil (Emulsifiable concentrate - EC)	Đặc trưng của từng sản phẩm	Sản phẩm dạng lỏng đồng nhất, bền vững, trong suốt, không lắng cặn, tạo nhũ tương khi hoà vào nước
Thuốc bảo vệ thực vật dạng hạt phân tán trong nước có chứa fipronil (Water dispersible granule - WG)	Đặc trưng của từng sản phẩm	Sản phẩm dạng hạt, khô, rời, không bụi, khi hòa vào nước có thể phân tán đều trong nước
Thuốc bảo vệ thực vật dạng huyền phù đậm đặc có chứa fipronil (Aqueous suspension concentrate - SC)	Đặc trưng của từng sản phẩm	Dạng dung dịch treo của các hạt mịn phân tán trong nước. Sau khi khuấy nhẹ, sản phẩm phải đồng nhất và dễ dàng hoà loãng với nước
Thuốc bảo vệ thực vật dạng hạt có chứa fipronil (Granule - GR)	Đặc trưng của từng sản phẩm	Sản phẩm ở thể rắn, dễ dịch chuyển của những hạt có kích thước đồng đều, có hàm lượng chất độc thấp, dùng ngay
Thuốc bảo vệ thực vật dạng thể tích cực thấp có chứa fipronil (Ultra – low volume ULV liquid)	Đặc trưng của từng sản phẩm	Sản phẩm ở dạng lỏng đồng nhất để phun bằng máy bơm ULV
Thuốc bảo vệ thực vật dạng huyền phù đậm đặc dùng để xử lý hạt giống có chứa fipronil (Flowable concentrate for seed treatment - FS)	Đặc trưng của từng sản phẩm	Sản phẩm huyền phù ổn định có thể dùng trực tiếp hay hòa loãng để xử lý hạt giống

3.2 Yêu cầu về hàm lượng hoạt chất

3.2.1 Fipronil kỹ thuật

Hàm lượng fipronil (tính theo %, g/kg hoặc g/l ở $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) trong thuốc kỹ thuật phải được công bố không nhỏ hơn 95 % (950 g/kg) và khi xác định, hàm lượng trung bình không nhỏ hơn mức hàm lượng tối thiểu đã công bố.

3.2.2 Fipronil thành phẩm

Hàm lượng fipronil (tính theo %, g/kg hoặc g/l ở $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) phải được công bố và khi xác định phải phù hợp với mức sai lệch cho phép của hàm lượng hoạt chất được quy định trong bảng 2.

Bảng 2 – Hàm lượng fipronil trong fipronil kỹ thuật và các dạng thành phẩm

Hàm lượng hoạt chất công bố		Mức sai lệch cho phép
% (khối lượng/khối lượng hoặc khối lượng/thể tích)	g/kg (g/l ở $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)	
Đến 2,5	Đến 25	$\pm 15\%$ của hàm lượng công bố đối với dạng đồng nhất (EC, SC, UL) hoặc $\pm 25\%$ đối với dạng không đồng nhất (GR, WG)
Từ trên 2,5 đến 10	Từ trên 25 đến 100	$\pm 10\%$ của hàm lượng công bố
Từ trên 10 đến 25	Từ trên 100 đến 250	$\pm 6\%$ của hàm lượng công bố
Từ trên 25 đến 50	Từ trên 250 đến 500	$\pm 5\%$ của hàm lượng công bố
Lớn hơn 50	—	$\pm 2,5\%$
—	Lớn hơn 500	$\pm 25\text{ g/kg}$ hoặc g/l

3.3 Yêu cầu về tính chất lý – hoá

3.3.1 Thuốc bảo vệ thực vật dạng nhũ dầu (EC) có chứa fipronil

3.3.1.1 Độ bền nhũ tương

Sản phẩm sau khi pha loãng với nước cứng chuẩn ở $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, phải phù hợp với quy định trong bảng 3.

Bảng 3 - Độ bền nhũ tương của thuốc bảo vệ thực vật dạng nhũ dầu có chứa fipronil

Chỉ tiêu	Yêu cầu
----------	---------

Độ tự nhũ ban đầu	Hoàn toàn
Độ bền nhũ tương sau khi pha mẫu 0,5 giờ: – thể tích lớp kem, không lớn hơn	2 ml
Độ bền nhũ tương sau khi pha mẫu 2 giờ: – thể tích lớp kem, không lớn hơn – thể tích lớp dầu, không lớn hơn	2 ml 0,2 ml
Độ tái nhũ sau khi pha mẫu 24 giờ ^{a)}	Hoàn toàn
Độ bền nhũ tương cuối cùng sau khi pha mẫu 24,5 giờ ^{a)} – thể tích lớp kem, không lớn hơn – thể tích lớp dầu, không lớn hơn	2 ml 0,2 ml
^{a)} Chỉ xác định khi có nghi ngờ kết quả xác định độ bền nhũ tương sau khi pha mẫu 2 giờ.	

3.3.1.2 Độ bọt

Thể tích bọt tạo thành sau 1 min: không lớn hơn 50 ml

3.3.1.3 Độ bền bảo quản

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ $54^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong 14 ngày có hàm lượng hoạt chất chính xác định được theo 4.2 không nhỏ hơn 95 % so với trước khi bảo quản và phù hợp với quy định trong mục 3.3.1.1.

3.3.2 Thuốc bảo vệ thực vật dạng hạt phân tán trong nước (WG) có chứa fipronil

3.3.2.1 Hàm lượng nước

Không lớn hơn 20 g/kg.

3.3.2.2 Độ thấm ướt

Sản phẩm thấm ướt hoàn toàn sau 1 min

3.3.2.3 Tỷ suất lơ lửng

Sau khi tạo huyền phù của sản phẩm trong nước cứng chuẩn ở $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong 30 min, hàm lượng fipronil trong dung dịch huyền phù: Không nhỏ hơn 70 %.

3.3.2.4 Độ mịn

Lượng cặn còn lại trên rây có đường kính lỗ 75 μm sau khi thử rây ướt: Không lớn hơn 0,5 %.

3.3.2.5 Độ bột

Thể tích bột tạo thành sau 1 min: không lớn hơn 50 ml

3.3.2.6 Độ phân tán

Độ phân tán không nhỏ hơn 85 % sau 1 min

3.3.2.7 Độ bền bảo quản ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ $54\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 14 ngày có hàm lượng hoạt chất chính xác định được theo 4.2 không nhỏ hơn 95 % so với trước khi bảo quản và phù hợp với quy định trong mục 3.3.2.4; 3.3.2.3,

3.3.3 Thuốc bảo vệ thực vật dạng huyền phù đậm đặc (SC) có chứa fipronil

3.3.3.1 Tỷ suất lơ lửng

Sau khi tạo huyền phù của sản phẩm trong nước cứng chuẩn ở $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 30 min, hàm lượng fipronil trong dung dịch huyền phù: Không nhỏ hơn 70 %.

3.3.3.2 Độ mịn

Lượng cặn còn lại trên rây có đường kính lỗ 75 μm sau khi thử rây ướt: Không lớn hơn 2 %.

3.3.3.3 Độ bột

Thể tích bột tạo thành sau 1 min: không lớn hơn 50 ml

3.3.3.4 Độ pH

Trong khoảng 5 đến 7

3.3.3.5 Độ bền ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ $54\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 14 ngày có hàm lượng hoạt chất chính xác định được theo 4.2 không nhỏ hơn 95 % so với trước khi bảo quản và phù hợp với quy định trong mục 3.3.3.1 và 3.3.3.2

3.3.4 Thuốc bảo vệ thực vật dạng hạt (GR) có chứa fipronil

3.3.4.1 Độ bụi

Sản phẩm không bụi

3.3.4.2 Độ bền ở nhiệt độ cao

Sau khi bảo quản ở nhiệt độ $54^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong 14 ngày, hàm lượng hoạt chất xác định được không thấp hơn 95 % so với kết quả hàm lượng hoạt chất xác định được trước khi bảo quản ở nhiệt độ cao và phù hợp với quy định trong mục 3.3.4.1

3.3.5 Thuốc bảo vệ thực vật dạng huyền phù thể tích cực thấp (UL) có chứa fipronil

3.3.5.1 Hàm lượng nước

Không lớn hơn 5 g/kg

3.3.5.2 Độ bền ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ $54^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong 14 ngày có hàm lượng hoạt chất chính xác định được theo 4.2 không nhỏ hơn 95 % so với trước khi bảo quản ở nhiệt độ cao

3.3.6 Thuốc bảo vệ thực vật dạng huyền phù đậm đặc dùng xử lý hạt giống (FS) có chứa fipronil

3.3.6.1 Độ mịn

Lượng cặn còn lại trên rây có đường kính lỗ 75 μm sau khi thử rây ướt: Không lớn hơn 0,5 %.

3.3.6.2 Độ pH

Trong khoảng 5 đến 9

3.3.6.3 Độ bền ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ $54^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong 14 ngày có hàm lượng hoạt chất chính xác định được theo 4.2 không nhỏ hơn 95 % so với trước khi bảo quản ở nhiệt độ cao

4 Phương pháp thử

4.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo phụ lục A của tiêu chuẩn TCVN 8143:2009

4.2 Xác định hàm lượng hoạt chất

4.2.1 Nguyên tắc

Hàm lượng fipronil được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao, với detector tử ngoại (UV).

4.2.2 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử tinh khiết phân tích, nước ít nhất đạt tiêu chuẩn loại 3 của TCVN 4851 (ISO 3696) trừ khi có quy định khác.

4.2.2.1 Chất chuẩn fipronil, đã biết hàm lượng.

4.2.2.2 Acetonitrile, dùng cho sắc ký lỏng.

4.2.2.3 Isopropanol, dùng cho sắc ký lỏng.

4.2.2.4 Dung dịch chuẩn làm việc (mẫu chuẩn)

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân khoảng 0,01 g chất chuẩn fipronil (4.2.2.1), chính xác tới 0,00001g vào bình định mức 20 ml (4.2.3.1), định mức tới vạch bằng isopropanol (4.2.2.3), lắc siêu âm trong 10 min, để nguội.

CHÚ THÍCH: Mẫu chuẩn bảo quản trong tủ lạnh phải được đưa về nhiệt độ phòng trước khi cân.

4.2.3 Dụng cụ, thiết bị

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường của phòng thử nghiệm và cụ thể như sau:

4.2.3.1 Bình định mức, dung tích 20; 50; 100 ml.

4.2.3.2 Pipet, dung tích 5; 20 ml.

4.2.3.3 Xylanh bơm mẫu, dung tích 50 µl, chia vạch đến 1 µl.

4.2.3.4 Cân phân tích (*), có độ chính xác đến 0,0001 g.

(*) **Ghi chú** : Nếu sử dụng cân có độ chính xác đến 0,00001g thì có thể cân các mẫu chuẩn và mẫu thử đến 0,01g.

4.2.3.5 Màng lọc, PTFE, có cỡ lỗ 0,45 µm.

4.2.3.6 Máy lắc siêu âm.

4.2.3.7 Thiết bị sắc ký lỏng, được trang bị như sau:

- detector tử ngoại (UV);
- cột sắc ký lỏng Lichrospher 100RP 18, 5 µm, có chiều dài 250 mm, đường kính trong 4,0 mm hoặc loại tương đương;
- bộ bơm mẫu tự động hoặc bơm mẫu bằng tay;

- Máy tích phân kế hoặc máy vi tính.

4.2.4 Cách tiến hành

4.2.4.1 Chuẩn bị mẫu thử nghiệm

Mẫu cần được làm đồng nhất trước khi cân: đối với mẫu dạng lỏng phải lắc đều, nếu bị đông đặc do nhiệt độ thấp cần được làm tan chảy ở nhiệt độ thích hợp; đối với mẫu dạng bột, hạt phải được trộn đều.

4.2.4.2 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân khoảng mẫu thử có chứa khoảng 0,01 g hoạt chất fipronil, chính xác tới 0,00001 g vào bình định mức 20 ml (4.2.3.1), định mức tới vạch bằng isopropanol (4.2.2.3), lắc siêu âm trong 10 min, để nguội. Lọc dung dịch qua màng lọc 0,45 µm (4.2.3.5) trước khi bơm vào máy (nếu cần).

4.2.4.3 Điều kiện phân tích

- pha động: acetonitrile : nước = 65 : 35 (theo thể tích)
- bước sóng: 280 nm
- tốc độ dòng: 1 ml/min
- lượng mẫu bơm: 10 µl
- nhiệt độ cột: 40 °C

4.2.4.4 Xác định hàm lượng hoạt chất

Dùng xylanh (4.2.3.3) bơm dung dịch mẫu chuẩn (4.2.2.4) cho đến khi tỉ số của số đo diện tích của pic mẫu chuẩn thay đổi không lớn hơn 1 %. Sau đó, bơm lần lượt dung dịch chuẩn làm việc (4.2.2.4) và dung dịch mẫu thử (4.2.4.2), lặp lại 2 lần (tỷ số của số đo diện tích của pic mẫu chuẩn thay đổi không lớn hơn 1 % so với giá trị ban đầu).

4.2.4.5 Tính kết quả

Hàm lượng hoạt chất fipronil trong mẫu, X, biểu thị bằng phần trăm (%) được tính theo công thức:

$$X = \frac{S_m \times m_c}{S_c \times m_m} \times P$$

trong đó:

S_m là giá trị trung bình của số đo diện tích của pic mẫu thử;

S_c là giá trị trung bình của số đo diện tích của pic mẫu chuẩn;

m_c là khối lượng mẫu chuẩn, tính bằng gam (g);

m_m là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam (g);

P là độ tinh khiết của chất chuẩn, tính bằng phần trăm (%).

4.3 Xác định tỷ suất lơ lửng

Xác định tỷ suất lơ lửng theo TCVN 8050 : 2016, trong đó khối lượng hoạt chất fipronil trong 25 ml dung dịch còn lại dưới đáy ống đong được xác định theo (4.2) và bổ sung như sau:

4.3.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

Sau khi hút 225 ml dung dịch phía trên, chuyển định lượng toàn bộ dung dịch còn lại vào bình định mức 50 (4.2.3.1), hoà tan và định mức đến vạch bằng isopropanol (4.2.2.3), đặt vào máy lắc siêu âm (4.2.3.6) trong 10 min để hoà tan mẫu. Lọc dung dịch qua màng lọc 0,45 μm (4.2.3.5) trước khi bơm vào máy.

4.3.2 Chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc

Tuỳ theo nồng độ hoạt chất sử dụng ghi trên nhãn của từng sản phẩm để chuẩn bị dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ tương đương với nồng độ dung dịch mẫu thử (4.3.1).

4.3.2.3 Tính kết quả

Tỷ suất lơ lửng, Y , biểu thị bằng phần trăm (%) được tính theo công thức:

$$Y = \frac{1,11 \times (c - q)}{c} \times 100$$

Trong đó

1,11 là hệ số tỷ lệ của thể tích toàn cột chất lỏng (250 ml) với thể tích dung dịch phía trên được hút ra (225 ml);

c là khối lượng hoạt chất fipronil trong toàn ống đong, tính bằng gam (g)

$$c = \frac{a \times b}{100}$$

a là hàm lượng của fipronil trong sản phẩm đã xác định được, tính bằng phần trăm (%);

b là khối lượng mẫu chuyển vào ống đong 250 ml, tính bằng gam (g);

TCVN 10988:2016

q là khối lượng hoạt chất fipronil trong 25 ml còn lại dưới đáy ống đong, tính bằng gam (g)

$$q = \frac{S_m \times N_c}{S_c} \times \frac{P}{100} \times 50$$

S_m là giá trị trung bình của số đo diện tích của pic mẫu thử;

S_c là giá trị trung bình của số đo diện tích của pic mẫu chuẩn;

N_c là nồng độ của dung dịch chuẩn, tính bằng gam trên mililit (g/ml);

P là độ tinh khiết của chất chuẩn, tính bằng phần trăm (%);

50 là thể tích pha loãng 25 ml dung dịch dưới đáy ống đong, tính bằng mililit (ml).

4.4 Xác định độ mịn

Xác định độ mịn theo TCVN 8050:2016.

4.5 Xác định độ thấm ướt

Xác định độ thấm nước theo TCVN 8050:2016.

4.6 Xác định độ bột

Xác định độ bột theo TCVN 8050:2016.

4.7 Độ bền ở nhiệt độ cao

Xác định độ bền ở nhiệt độ cao theo TCVN 8050:2016.

4.8 Xác định độ bền nhũ tương

Xác định độ bền nhũ tương theo TCVN 8382:2010

4.9 Xác định độ pH

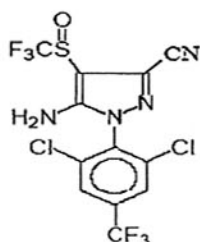
Xác định độ bột theo TCVN 4543

Phụ lục A

(Tham khảo)

Giới thiệu hoạt chất fipronil

A1. Công thức cấu tạo:



- A2. Tên hoạt chất: Fipronil
- A3. Tên hoá học: IUPAC: (±)-5-amino-1-(2,6-dichloro-α,α,α-trifluoro-p-tolyl)-4-trifluoromethylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile
- A4. Công thức phân tử: C₁₂ H₄ Cl₂ F₆ N₄ OS
- A5. Khối lượng phân tử: 437,15
- A6. Nhiệt độ nóng chảy: 200 – 201°C
- A7. Độ hòa tan ở 20 °C trong:
- | | |
|-----------------|------------|
| Nước: | 1,9 mg/l |
| Aceton: | 545,9 mg/l |
| Dichloromethane | 22,3 mg/l |
| hexane | 0,028 mg/l |
| Toluen | 3,0 mg/l |
- A8. Dạng bên ngoài: Dạng bột màu trắng đến trắng ngà
- A9. Độ bền: Bền trong điều kiện môi trường nước (pH =5 ; 7), nhiệt

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Manual on the development and use of FAO and WHO specification for pesticides (First Edition, 2006)
 - [2] Fao specifications and evaluations for agricultural pesticides, 2009
 - [3] Thuốc trừ sâu chứa hoạt chất fipronil – yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử TC 05/02-CL
 - [4] CIPAC, volume J, Fipronil 2000
 - [5] CIPAC handbook, vol 1, 1970
-