

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 12566 : 2018**

Xuất bản lần 1

**THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT – XÁC ĐỊNH  
HÀM LƯỢNG HOẠT CHẤT MANCOZEB**

*Pesticides – Determination of mancozeb content*

HÀ NỘI – 2018

### Lời nói đầu

TCVN 12566 : 2018 được xây dựng theo CIPAC MT 34+44 và TCCS 02:2009/BVTV.

TCVN 12566 : 2018 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 – Xác định hàm lượng hoạt chất mancozeb**

*Pesticides - Determination of mancozeb content*

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp chuẩn độ để xác định hàm lượng hoạt chất mancozeb trong sản phẩm thuốc bảo vệ thực vật có chứa mancozeb.

### **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 (nếu có).

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

*TCVN 12017:2017, Thuốc bảo vệ thực vật – Lấy mẫu*

*TCVN 9478: 2012, Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất zineb- Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

### **3 Nguyên tắc**

Mancozeb được phân hủy trong axit sulfuric ở nhiệt độ cao tạo ra ethylenediamine sulfate và carbon disulphide. Khí carbon disulphide được hấp thụ bởi kali hydroxit trong methanol tạo ra kali methyl xanthate, trung hòa dung dịch kali methyl xanthate bằng axit acetic đến dư và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn iốt với chỉ thị hồ tinh bột.

### **4 Thuốc thử**

Chỉ sử dụng các thuốc thử tinh khiết phân tích, nước dùng trong quá trình phân tích đạt loại 3 của TCVN 4851 (ISO 3696) hoặc có độ tinh khiết tương đương.

**4.1 Dung dịch kali hydroxit (KOH) 2N**, hoà tan 56,7g KOH viên vào cốc 0,5 lít (5.1), thêm methanol đến 500 ml, khuấy đều. Để nguội đến nhiệt độ phòng.

## TCVN 12566 : 2018

**4.2 Dung dịch axit sulfuric (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 5N**, thêm từ từ 150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% vào cốc 1 lít (5.1) có chứa sẵn 850 ml nước (4), khuấy đều. Để nguội đến nhiệt độ phòng.

**4.3 Axit acetic (CH<sub>3</sub>COOH) 10%**, thêm từ từ 100 ml CH<sub>3</sub>COOH băng (4.4) vào cốc 1 lít (5.1) có chứa sẵn 900 ml nước (4), khuấy đều. Để nguội đến nhiệt độ phòng.

**4.4 Axit acetic băng (CH<sub>3</sub>COOH)**.

**4.5 Dung dịch hỗn hợp axit**, 50 ml axit acetic băng (4.4) + 25 ml axit sulfuric 5N (4.2).

**4.6 Dung dịch chì acetat (Pb(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)**, 10% trong nước.

**4.7 Dung dịch cadimi sulfate (CdSO<sub>4</sub>)**, 50 g/l trong nước.

**4.8 Natri diethyldithiocarbamate trihydrate**, kiểm tra độ tinh khiết của natri diethyldithiocarbamate trihydrate bằng cách:

Dùng cân phân tích (5.7) cân khoảng 0,5g natri diethyldithiocarbamate trihydrate chính xác đến 0,0001 g vào bình tam giác (5.3). Thêm 100 ml nước để hòa tan, thêm 1 ml hồ tinh bột (4.10), chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn iốt (4.9) cho đến khi xuất hiện màu xanh tím.

Độ tinh khiết của natri diethyldithiocarbamate trihydrate, Y, biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%) được tính theo công thức:

$$Y = \frac{0,02253 \times t \times C}{w} \times 1000$$

Trong đó:

0,02253 : là khối lượng natri diethyldithiocarbamate trihydrate tương đương với 1 ml dung dịch iốt 0,1 mol/l

t : là thể tích dung dịch iốt dùng để chuẩn độ với mẫu thử, tính bằng mililit (ml);

C : là nồng độ dung dịch iốt chuẩn (mol/l);

w : là khối lượng mẫu tính bằng gam (g)

**4.9 Dung dịch chuẩn iốt**, nồng độ 0,05M.

Dung dịch chuẩn iốt được chuẩn lại theo TCVN 9478:2012 trước khi sử dụng.

**4.10 Hồ tinh bột**, 1% trong nước.

Cân khoảng 1g hồ tinh bột vào cốc có chứa 100ml nước, đun sôi và khuấy đều cho đến khi dung dịch trong.

**4.11 Dung dịch chất chỉ thị phenolphtalein, 0,1% trong ethanol.**

**4.12 Dung dịch Natri thiosulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), 30 g/l trong nước.**

**4.13 Axit iốt hidric (HI), 55%.**

## **5 Dụng cụ, thiết bị**

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

**5.1 Cốc thủy tinh, dung tích 0,5; 1 lít.**

**5.2 Ống đong có chia vạch 0,2 ml, dung tích 100 ml.**

**5.3 Bình tam giác, dung tích 250 ml.**

**5.4 Bộ dụng cụ xác định mancozeb, xem hình 1 và hình 2**

**5.5 Máy khuấy từ.**

**5.6 Buret chuẩn độ chia vạch, dung tích 50 ml, có độ chính xác đến 0,1 ml.**

**5.7 Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,0001 g.**

**5.8 Bơm hút chân không.**

**5.9 Phễu nhỏ giọt.**

**5.10 Bếp điện**

**5.11 Sàng rây, đường kính lỗ 2 mm.**

## **6 Cách tiến hành**

### **6.1 Lấy mẫu**

Lấy mẫu theo TCVN 12017 : 2017.

### **6.2 Chuẩn bị mẫu**

## TCVN 12566 : 2018

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  $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ; đối với mẫu dạng bột, hạt phải được trộn đều.

### 6.3 Xác định

#### 6.3.1 Kiểm tra độ kín của hệ thống

Trước khi phân tích mẫu phải kiểm tra độ kín của bộ dụng cụ bằng cách sử dụng chất chuẩn Sodium diethyldithiocarbamate trihydrate. Hiệu suất thu hồi của natri diethyldithiocarbamate trihydrate thu được phải đạt từ 99-101%, nếu ít hơn là do thiết bị có bị hở, nếu lớn hơn có thể là do bị bẩn kiềm từ bình cất hoặc do thiết bị không sạch, cần khắc phục.

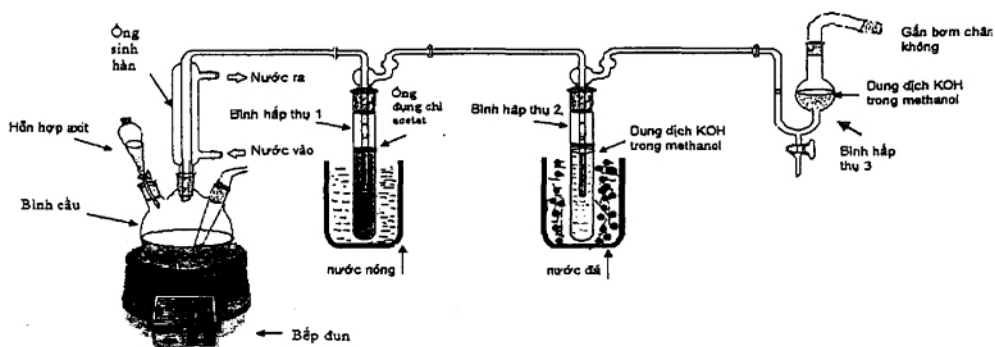
#### 6.3.2 Xác định hàm lượng mancozeb trong thuốc bảo vệ thực vật không có đồng

Bộ dụng cụ xác định mancozeb lắp theo sơ đồ (xem hình 1).

Dùng ống đong (5.2) cho vào bình hấp thụ 1 khoảng 30 ml dung dịch chỉ acetate 10% (4.6). Làm khô bình hấp thụ 2 và bình hấp thụ 3, sau đó cho vào mỗi bình hấp thụ 30 ml dung dịch KOH 2N (4.1). Nối bình 3 với bơm hút chân không (5.8), điều chỉnh dòng không khí vào bình 3 sao cho có khoảng 5-10 bọt khí/giây.

Dùng cân phân tích (5.7) cân mẫu thử chứa khoảng 0,4 – 0,5 g hoạt chất mancozeb, chính xác đến 0,0001 g vào bình cầu ba cổ. Kiểm tra để đảm bảo hệ thống hoàn toàn kín, mở khoá sinh hàn nước. Giữ nhiệt của bình 1 bằng nước  $80^{\circ}\text{C}$ . Làm lạnh bình 2 bằng nước đá  $0^{\circ}\text{C}$ . Cho từ từ hỗn hợp axit (4.5) qua phễu nhỏ giọt (5.9) vào bình cầu ba cổ. Đun sôi nhẹ trong 1h, để nguội bình cầu, gộp dung dịch từ bình hấp thụ 2 và 3 vào cốc 1 lít (5.1), tráng rửa bình 2 và 3 bằng nước (4), (3 lần, mỗi lần 50 ml) cho vào cốc 1 lít (5.1), thêm 1 ml chỉ thị phenolphtalein (4.11), trung hoà bằng axit acetic 10% (4.3). Đặt lên cốc lên máy khuấy từ (5.5) để khuấy, chuẩn độ ngay lập tức bằng dung dịch chuẩn iốt 0,05M (4.9) với chỉ thị hồ tinh bột (4.10) cho đến khi xuất hiện màu xanh tím.

Thực hiện tương tự với mẫu trắng (qui trình thực hiện không có mẫu thực, chỉ có hóa chất).



Hình 1 - Bộ dụng cụ xác định mancozeb trong mẫu không có đồng

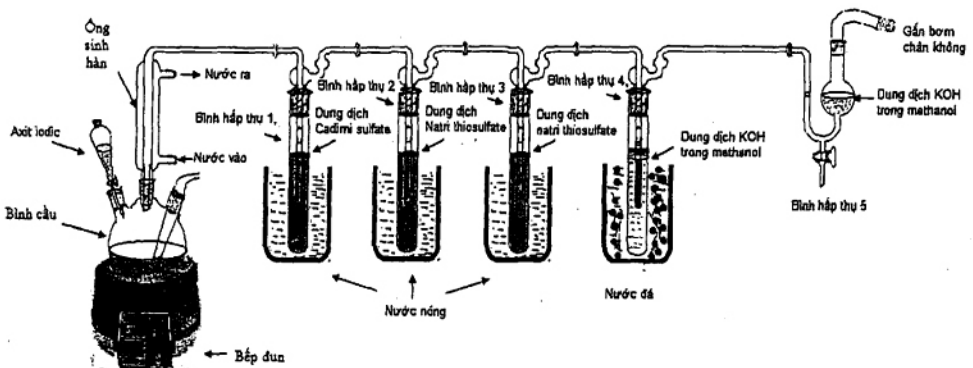
### 6.3.3 Xác định hàm lượng mancozeb trong thuốc bảo vệ thực vật có chứa đồng

Bộ dụng cụ xác định mancozeb lắp theo sơ đồ (xem hình 2).

Dùng ống đong (5.2) cho vào bình hấp thụ 1 khoảng 100 ml dung dịch cadimi sulfate 50 g/l (4.7), bình hấp thụ 2 và 3 khoảng 75 ml dung dịch natri thiosulfate (4.13). Làm khô bình hấp thụ 4 và 5, sau đó cho vào mỗi bình hấp thụ 30 ml dung dịch KOH 2N (4.1). Nối bình hấp thụ 5 với bơm hút chân không (5.8), điều chỉnh dòng không khí vào bình 3 sao cho có khoảng 5-10 bọt khí/giây.

Dùng cân phân tích (5.7) cân mẫu thử chứa khoảng 0,4 – 0,5 g hoạt chất mancozeb, chính xác đến 0,0001 g vào bình cầu ba cổ. Kiểm tra để đảm bảo hệ thống hoàn toàn kín, mở khoá sinh hàn nước. Giữ nhiệt của bình 1 bằng nước 80°C. Làm lạnh bình 4 bằng nước đá 0°C. Cho từ từ 30 ml axit iốt hydric (4.13) qua phễu nhỏ giọt vào bình cầu ba cổ. Đun sôi nhẹ trong 1h, để nguội bình cầu, gộp dung dịch từ bình hấp thụ 4 và 5 vào cốc 1 lít (5.1), tráng rửa bình 4 và 5 bằng nước (4), (3 lần, mỗi lần 50 ml) cho vào cốc 1 lít (5.1). Đặt lên cốc lên máy khuấy từ (5.5) để khuấy, thêm 1 ml chỉ thị phenolphtalein (4.11), trung hoà bằng axit acetic 10% (4.11) cho đến khi mất màu, thêm khoảng 1 ml dung dịch axit acetic 10% (4.11), chuẩn độ ngay lập tức bằng dung dịch chuẩn iốt 0,05M (4.9) với chỉ thị hồ tinh bột (4.10) cho đến khi xuất hiện màu xanh tím.

Thực hiện tương tự với mẫu trắng.



Hình 2 - Bộ dụng cụ xác định mancozeb trong mẫu có chứa đồng

## 7 Tính kết quả

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

$$X = \frac{0,271 \times (V_2 - V_1) \times C}{m} \times 100$$

## TCVN 12566 : 2018

Trong đó:

$V_2$  là thể tích dung dịch chuẩn iot dùng để chuẩn độ với mẫu thử, tính bằng mililit (ml);

$V_1$  là thể tích dung dịch chuẩn iot dùng để chuẩn độ với mẫu trắng, tính bằng mililit (ml);

$C$  là nồng độ của dung dịch chuẩn iot (mol/l);

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

0,271 g mancozeb tương đương với 1 ml dung dịch chuẩn iot 0,1 mol/l.

Kết quả phép thử là giá trị trung bình các kết quả của ít nhất hai lần thử được tiến hành song song.

Sai khác giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 1,2 %, tại mức 64%.

Sai khác giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 1,0 %, tại mức 80%.

### 8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- a) mọi thông tin cần thiết về việc nhận biết đầy đủ mẫu thử;
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng;
- c) phương pháp thử đã sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) mọi thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc những điều được coi là tự chọn, và bất kỳ chi tiết nào có ảnh hưởng tới kết quả;
- e) kết quả thử nghiệm thu được.

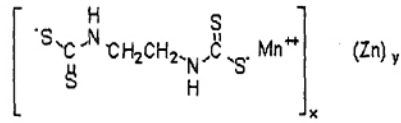


## Phụ lục A

(Tham khảo)

## Giới thiệu hoạt chất mancozeb

A1 Công thức cấu tạo:



$$x:y = 1:0.091$$

A2 Tên hóa học IUPAC: manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt

A3 Công thức phân tử:  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{MnN}_2\text{S}_4]_x\text{Zn}_y$

A4. Khối lượng phân tử: 271,2

A5. Độ hòa tan ở 25 °C trong:

Nước: 6.2 ppm (pH 7.5)

Không tan trong hầu hết dung môi hữu cơ

A6. Độ bền: bền ở nhiệt độ thường

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] CIPAC HANDBOOK A và D, MT 33+44
  - [2] TCCS 02:2009/BVTV thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất MANCOZEB-Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử
  - [3] CDS Tomlin, The Pesticide Manual, 17th Edition, 2015.
-