

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13262-1:2020

Xuất bản lần 1

**THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT –
PHẦN 3: XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG HOẠT CHẤT
THIRAM BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ**

*Pesticides - Part 2: Determination of indanofan content
by high-performance liquid chromatographic method*

HÀ NỘI - 2020

Lời nói đầu

TCVN 13262-1 : 2020 được xây dựng trên cơ sở tham khảo tài liệu CIPAC, volume 1, 1970, P 671 thiram technical.

TCVN 12362-1 : 2020 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 – Phần 1: Xác định hàm lượng hoạt chất thiram bằng phương pháp chuẩn độ

Pesticides – Part 1: Determination of thiram content by titration method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng hoạt chất thiram trong thuốc bảo vệ thực vật bằng phương pháp chuẩn độ.

Thông tin giới thiệu hoạt chất thiram 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 (nếu có).

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

TCVN 9478 : 2012 Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất zineb. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử, L3

3 Nguyên tắc

Thiram được phân hủy trong dung dịch axit axetic/kẽm oxit ở nhiệt độ cao tạo thành dạng amin và hỗn hợp cacbon disulphide và một phần nhỏ carbonyl sulphide. Hỗn hợp khí này được hấp thụ bởi kali hydroxit trong metanol tạo ra kali metyl xanthate, trung hòa dung dịch kali metyl xanthate bằng axit axetic đến dư và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn iốt với chỉ thị hồ tinh bột.

4 Hóa chất và 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 Axit axetic (CH_3COOH) băng.

4.2 Kali hydroxit (KOH).

4.3 Cadimi sulfat ngậm 8 phân tử nước ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

4.4 Kẽm oxit (ZnO).

4.5 Dung dịch kali hydroxit (KOH) 1 mol/l, hoà tan 56 g KOH vào cốc 0,5 lít (5.1), thêm metanol đến 500 ml, khuấy đều. Để nguội đến nhiệt độ phòng.

4.6 Axit axetic (CH_3COOH) 8 %, thêm từ từ 80 ml axit axetic (4.1) vào cốc 1 lít (5.1) có chứa sẵn 920ml nước, khuấy đều. Để nguội đến nhiệt độ phòng.

4.7 Dung dịch cadimi sulfat (CdSO_4), hoà tan 18,5 g $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (4.3) trong 100 ml nước.

4.8 Dung dịch axit axetic/kẽm oxit: hoà tan 2,5 g kẽm oxit (4.4) trong 100 ml dung dịch axit axetic (4.1) và nước tỉ lệ 1:1.

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

Dùng cân phân tích (5.7) cân khoảng 0,5 g natri diethyldithiocarbamate trihydrate chính xác đến 0,0001 g vào bình tam giác dung tích 250 ml (5.3). Thêm 100 ml nước để hòa tan, thêm 1 ml hồ tinh bột (4.11), chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn iốt (4.10) 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 natri diethyldithiocarbamate trihydrate đem chuẩn độ tính bằng gam (g)

4.10 Dung dịch chuẩn iốt, nồng độ 0,05 M (ống chuẩn hoặc pha sẵn).

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

4.11 Hồ tinh bột, 1 % trong nước.

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

4.12 Dung dịch chất chỉ thị phenolphthalein, 0,1 % trong etanol (4.13).

Cân khoảng 1 g phenolphthalein vào cốc có chứa 100 ml etanol, khuấy đều cho đến khi tan hoàn toàn.

4.13 Ethanol.

5 Thiết bị, dụng cụ

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

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

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

5.3 Bình tam giác, dung tích 250 ml, 500 ml.

5.4 Hệ thống chuẩn độ nhóm dithiocarbamate, (hình 1) bao gồm

5.4.1 Bình cầu 3 cổ loại 150 ml

5.4.2 Bình hấp thụ 1

5.4.3 Bình hấp thụ 2

5.4.4 Bình hấp thụ 3, có khóa lấy dung dịch phía dưới đáy

5.4.5 Hệ thống sinh hàn

5.4.6 Bơm hút chân không.

5.4.7 Bếp điện

5.5 Máy nghiền

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 Máy khuấy từ

5.9 Sàng rây, đường kính lỗ 0,2 mm.

6 Cách tiến hành

6.1 Lấy mẫu

Tiêu chuẩn này không qui định việc lấy mẫu, nên lấy mẫu theo TCVN 12017 : 2017.

6.2 Chuẩn bị mẫu

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 phải được trộn đều; đối với mẫu dạng hạt thì phải nghiền mịn và rây qua rây có đường kính lỗ 0,2 mm (5.9), trộn đều làm mẫu phân tích.

6.3 Xác định

6.3.1 Kiểm tra độ kín của bộ chuẩn độ/bộ chiết thiram

Trước khi phân tích mẫu phải kiểm tra độ kín của bộ dụng cụ bằng cách sử dụng chất chuẩn natri diethyldithiocarbamate trihydrate (4.9). Hiệu suất thu hồi của natri diethyldithiocarbamate trihydrate (4.9) thu được phải đạt từ 99 % đến 101 %, nếu ít hơn là do thiết bị cất bị hở, nếu lớn hơn có thể là do bị bắn kiềm từ bình cất hoặc do thiết bị không sạch, cần khắc phục.

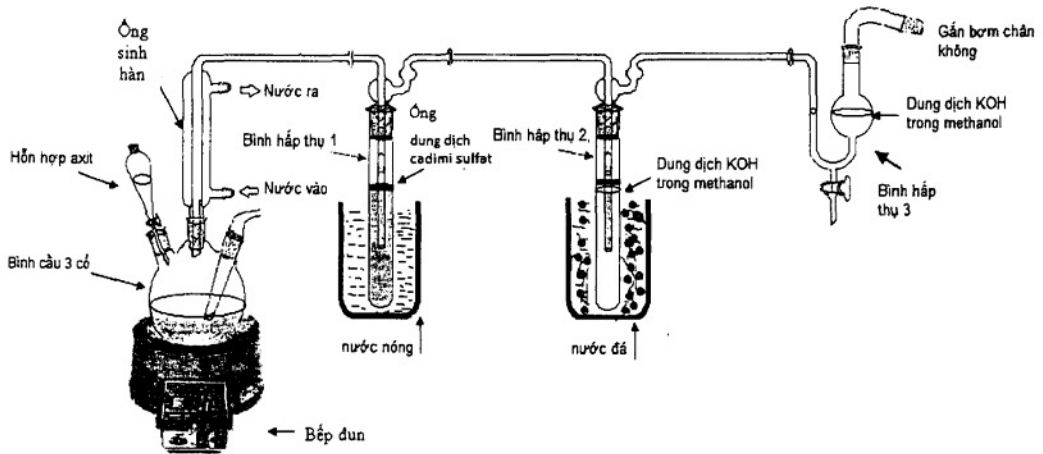
6.3.2 Xác định hàm lượng thiram trong thuốc bảo vệ thực vật

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

Dùng ống đong (5.2) cho khoảng 30 ml dung dịch cadimi sulfat (4.7) tới nửa hai bình sục khí. Làm khô bình hấp thụ 2 và bình hấp thụ 3, sau đó cho vào mỗi bình hấp thụ 50 ml dung dịch kali hydroxit (4.5). Nối đầu ra của bình hấp thụ với bơm hút chân không (5.4.6), 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 0,3 g hoạt chất thiram, chính xác đến 0,0001 g vào bình cầu 3 cổ (5.4.1). 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 2 bằng nước đá 0°C . Cho từ từ 20 mL hỗn hợp axid axetic/ kẽm oxit (4.8), sao cho chân ống dẫn khí phải ngập trong dung dịch mẫu thử, lắp ống sinh hàn (5.4.5), bật máy hút để tạo chân không điều chỉnh sao cho dòng khí vào bình hấp thụ có tốc độ 5-10 bọt khí/ giây. Đun sôi nhẹ dung dịch mẫu 1 giờ. Để nguội, tắt máy hút và chuyển toàn bộ dung dịch ở bình hấp thụ vào bình tam giác 500 ml (5.3), tráng rửa 4 lần, mỗi lần 50 ml nước. Trung hòa bằng axit axetic 8% (4.6) và thêm 1 ml hồ tinh bột (4.11) làm chỉ thị. Đặt bình tam giác lên máy khuấy từ (5.8) để khuấy, chuẩn độ ngay lập tức bằng dung dịch iốt 0,05 M (4.10) cho đến khi xuất hiện màu xanh tím.

Tương tự với mẫu trắng (qui trình thực hiện không có mẫu thực, chỉ có hóa chất): bình cầu 3 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 2 bằng nước đá 0°C. Cho từ từ 20 mL hỗn hợp axit axetic/ kẽm oxit (4.8), sao cho chân ống dẫn khí phải ngập trong dung dịch mẫu thử, lắp ống sinh hàn (5.4.5), bật máy hút để tạo chân không điều chỉnh sao cho dòng khí vào bình hấp thụ có tốc độ 5-10 bọt khí/ giây. Đun sôi nhẹ dung dịch mẫu 1 giờ. Để nguội, tắt máy hút và chuyển toàn bộ dung dịch ở bình hấp thụ vào bình tam giác 500 ml (5.3), tráng rửa 4 lần, mỗi lần 50 ml nước. Trung hòa bằng axit axetic 8% (4.6) và thêm 1 ml hồ tinh bột (4.11) làm chỉ thị. Đặt bình tam giác lên máy khuấy từ (5.8) để khuấy, chuẩn độ ngay lập tức bằng dung dịch iốt 0,05 M (4.10) cho đến khi xuất hiện màu xanh tím.



Hình 1 - Bộ dụng cụ xác định thiram

7 Tính kết quả

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

$$X = \frac{12,02 \times (V_2 - V_1) \times C}{m} \times 100$$

Trong đó:

- V_2 là thể tích dung dịch chuẩn iốt dùng để chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililit (ml);
- V_1 là thể tích dung dịch chuẩn iốt dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit (ml);
- C là nồng độ của dung dịch chuẩn iốt (mol/l);
- m là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam (g);

TCVN 13262-1 : 2020

12,02 là lượng thiram tương đương với 1 ml dung dịch chuẩn iốt 0,05 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 1,0 %.

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

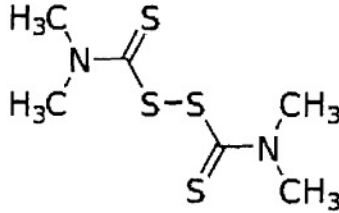
- a) mọi thông tin cần thiết về việc nhận biết đầy đủ mẫu thử;
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng;
- c) phương pháp thử đã sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) mọi thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc những điều được coi là tự chọn, và bất kỳ chi tiết nào có ảnh hưởng tới kết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

Phụ lục A

(Tham khảo)

Thông tin về hoạt chất thiram

Công thức cấu tạo:



Tên hóa học IUPAC:	Tetramethylthiuram disulfide
Tên CA:	Tetramethylthioperoxydicarbonic diamide
Công thức phân tử:	$C_6H_{12}N_2S_4$
Khối lượng phân tử:	240,44
Độ bền:	bền ở nhiệt độ thường

Nhiệt độ nóng chảy: 155 °C đến 156 °C

Áp suất hơi bão hoà ở 20 °C: 0,000008 mmHg

Độ hòa tan:	16,5 mg/l trong nước ở 20 ° ± 1 °C.
	69,7 g/l trong aceton ở 25 °C
	205 g/l trong chloroform ở 25 °C
	<10 g/l trong ethanol ở 25 °C

Dạng bên ngoài: Tinh thể màu vàng nhạt

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN12017: 2017 *Thuốc bảo vệ thực vật - Lấy mẫu, (2017)*
 - [2] Danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng ở Việt Nam
 - [3] TC 37/89-CL *Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất THIRAM -Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử (1989)*
 - [4] CIPAC, volume 1, (1970), 671 thiram technical
 - [5] Manual on the development and use of FAO and WHO specification for pesticides (2016)
 - [6] CDS Tomlin, The Pesticide Manual, 17th Edition, (2015).
-