

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA



TCVN 10160:2013

Xuất bản lần 1

**THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT
CHỨA HOẠT CHẤT ĐỒNG (I) OXIT –
YÊU CẦU KỸ THUẬT VÀ PHƯƠNG PHÁP THỬ**

*Pesticides containing cuprous oxide –
Technical requirements and test methods*

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 10160:2013 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 đồng (I) oxit- Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử

*Pesticides containing cuprous oxide –
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 đồng (I) oxit kỹ thuật và các dạng thành phẩm thuốc bảo vệ thực vật có chứa hoạt chất đồng (I) oxit (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 2741, *Thuốc trừ sâu – Basudin 10 % dạng hạt*

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 : 2009, *Nguyên liệu và thành phẩm thuốc bảo vệ thực vật – Phương pháp thử tính chất lý hóa*

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

TCVN 8984 : 2011, *Thuốc bảo vệ thực vật chứa hoạt chất sulfur – 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 đồng (I) oxit kỹ thuật và các dạng sản phẩm được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Yêu cầu cảm quan

| Dạng sản phẩm | Màu sắc | Trạng thái |
|---|---------------------------------|--|
| Đồng (I) oxit kỹ thuật (Technical material - TC) | Sản phẩm có màu vàng cam đến đỏ | Sản phẩm dạng bột, không chứa tạp chất có thể nhìn thấy bằng mắt thường |
| Thuốc bảo vệ thực vật dạng bột thấm nước có chứa đồng (I) oxit (Wettable powder - WP) | Đặc trưng của từng sản phẩm | Sản phẩm dạng bột mịn, phân tán được trong nước, tạo một huyền phù khi sử dụng |
| Thuốc bảo vệ thực vật dạng hạt phân tán trong nước có chứa đồng (I) oxit (Water dispersible granule - WG) | Đặc trưng của từng sản phẩm | Sản phẩm dạng hạt, khô, rời, không bụi, được làm rã và phân tán trong nước trước khi sử dụng |
| Thuốc bảo vệ thực vật dạng bột (dùng để phun bột trực tiếp) có chứa đồng (I) oxit (Dustable powder-DP) | Đặc trưng của từng sản phẩm | Sản phẩm có dạng bột dễ bay tạt do, thích hợp cho việc phun bột |

3.2 Yêu cầu về hàm lượng hoạt chất

3.2.1 Đồng (I) oxit kỹ thuật

Tổng lượng đồng trong đồng (I) oxit kỹ thuật phải được công bố không nhỏ hơn 820 g/kg và khi xác định, hàm lượng trung bình không nhỏ hơn mức hàm lượng tối thiểu đã công bố.

Hàm lượng đồng (I) oxit trong đồng (I) oxit kỹ thuật phải được công bố không nhỏ hơn 800 g/kg và khi xác định, hàm lượng trung bình không nhỏ hơn mức hàm lượng tối thiểu đã công bố.

3.2.2 Đồng (I) oxit thành phẩm

Hàm lượng đồng (I) oxit (tính theo %, g/kg) trong các dạng thành phẩm phải được công bố và khi xác định, hàm lượng trung bình phải phù hợp với mức sai lệch cho phép quy định trong Bảng 2.

Bảng 2 – Hàm lượng đồng (I) oxit trong các dạng thành phẩm

| Hàm lượng hoạt chất công bố (ở 20 ± 2 °C) | | Mức sai lệch cho phép |
|---|---------------------|--|
| % | g/kg | |
| Đến 2,5 | Đến 25 | ± 25 % của hàm lượng công bố đối với dạng không đồng nhất (WP, WG...) |
| Từ trên 2,5 đến 10 | Từ trên 25 đến 100 | ± 10 % của hàm lượng công bố |
| Từ trên 10 đến 25 | Từ trên 100 đến 250 | ± 6 % của hàm lượng công bố |
| Từ trên 25 đến 50 | Từ trên 250 đến 500 | ± 5 % của hàm lượng công bố |
| Lớn hơn 50 | | $\pm 2,5$ % |
| | Lớn hơn 500 | ± 25 g/kg |

3.3 Yêu cầu về hàm lượng tạp chất

3.3.1 Đồng (I) oxit kỹ thuật

3.3.1.1 Đồng kim loại

Không lớn hơn $50 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.1.2 Đồng (II)

Không lớn hơn $100 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.1.3 Đồng hòa tan trong nước

Không lớn hơn $25 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.1.4 Asen

Không lớn hơn $0,1 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.1.5 Chì

Không lớn hơn $0,5 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.1.6 Cadimi

Không lớn hơn $0,1 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.1.7 Hao hụt khối lượng khi làm khô

Không lớn hơn 15 g/kg

3.3.2 Đồng (I) oxit thành phẩm

3.3.2.1 Đồng kim loại

Không lớn hơn $50 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng tổng số (g/kg) xác định được theo(4.2)

3.3.2.2 Đồng (II)

Không lớn hơn $120 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng tổng số (g/kg) xác định được theo(4.2)

3.3.2.3 Đồng hòa tan trong nước

Không lớn hơn $25 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng tổng số (g/kg) xác định được theo(4.2)

3.3.2.4 Asen

Không lớn hơn $0,1 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.2.5 Chì

Không lớn hơn $0,5 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.3.2.6 Cadimi

Không lớn hơn $0,1 \times X$ mg/kg, trong đó X là hàm lượng đồng (g/kg) xác định được theo (4.2)

3.4 Yêu cầu về tính chất lý - hoá

3.4.1 Thuốc bảo vệ thực vật dạng bột thấm nước có chứa đồng (I) oxit

3.4.1.1 Độ pH (hỗn hợp 1% trong nước cất)

Trong khoảng từ 7,5 đến 10,5

3.4.1.2 Tỷ suất lơ lửng

Sản phẩm sau khi tạo huyền phù với nước cứng chuẩn ở 30 ± 2 °C trong 30 min, hàm lượng đồng trong dung dịch huyền phù: Không nhỏ hơn 80 %.

3.4.1.3 Độ mịn

Lượng cặn còn lại trên rây có đường kính lỗ 45 µm sau khi thử rây ướt: Không lớn hơn 1 %.

3.4.1.4 Độ thấm ướt

Sản phẩm được thấm ướt hoàn toàn trong 1 min mà không cần khuấy trộn.

3.4.1.5 Độ bột

Thể tích bột tạo thành sau 1 min: Không lớn hơn 10 ml.

3.4.1.6 Độ bền bảo quản ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ 54 ± 2 °C trong 14 ngày phải phù hợp với quy định trong mục 3.4.1.2; 3.4.1.3

3.4.2 Thuốc bảo vệ thực vật dạng hạt phân tán trong nước có chứa đồng (I) oxit**3.4.2.1 Tỷ suất lơ lửng**

Sản phẩm sau khi tạo huyền phù với nước cứng chuẩn ở 30 ± 2 °C trong 30 min, hàm lượng đồng (I) oxit trong dung dịch huyền phù: Không nhỏ hơn 60 %.

3.4.2.2 Độ mịn

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

3.4.2.3 Độ bọt

Thể tích bọt tạo thành sau 1 min: Không lớn hơn 60 ml.

3.4.2.4 Độ thấm ướt

Sản phẩm được thấm ướt hoàn toàn trong 1 min mà không cần khuấy trộn.

3.4.2.5 Độ bền bảo quản ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ 54 ± 2 °C trong 14 ngày phải phù hợp với quy định trong mục 3.4.2.1; 3.4.2.2

3.4.3 Thuốc bảo vệ thực vật dạng bột có chứa đồng (I) oxit**3.4.3.1 Độ mịn**

Lượng cặn còn lại trên rây có đường kính lỗ 45 μm sau khi thử rây khô: Không lớn hơn 2 %.

3.4.3.2 Độ bền bảo quản ở nhiệt độ cao

Sản phẩm sau khi bảo quản ở nhiệt độ 54 ± 2 °C trong 14 ngày phải phù hợp với quy định trong mục 3.4.3.1.

4 Phương pháp thử**4.1 Lấy mẫu**

Lấy mẫu theo Phụ lục A của TCVN 8143 : 2009.

4.2 Xác định hàm lượng hoạt chất

TCVN 10160:20123

4.2.1 Nguyên tắc

Tổng lượng đồng trong đồng (I) oxit được xác định bằng phương pháp dùng hỗn hợp axit nitric và axit sulfuric đậm đặc, đun nóng để chuyển ion Cu(I) thành ion Cu(II) tác dụng với KI tạo thành I₂. Lượng I₂ giải phóng ra được chuẩn độ bằng Natrithiosulfate với chỉ thị hồ tinh bột.

Hàm lượng đồng trong đồng (I) oxit là hiệu của tổng lượng đồng với đồng tạp chất. Từ đó suy ra hàm lượng đồng (I) oxit.

4.2.2 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại 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 Axit sulfuric đậm đặc, 98%

4.2.2.2 Axit nitric, đậm đặc

4.2.2.3 Dung dịch KI, 30 % trong nước

4.2.2.4 Dung dịch chuẩn Na₂S₂O₃ 0,1 N (ống chuẩn)

Trước khi làm thử nghiệm cần xác định nồng độ dung dịch chuẩn Na₂S₂O₃ theo TCVN 8984:2011

4.2.2.5 Urea tinh thể

4.2.2.6 Dung dịch amoniac bão hòa

4.2.2.7 Axit axetic băng

4.2.2.8 Hồ tinh bột (dung dịch 1%)

Hòa 1 g tinh bột với 5 ml nước, khuấy đều, vừa thêm nước sôi vừa khuấy đến 100 ml, đun sôi vài phút cho đến khi dung dịch trong suốt, để nguội dung dịch.

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 tam giác, dung tích 250; 500 ml

4.2.3.2 Buret, dung tích 50 ml

4.2.3.3 Ống đong, dung tích 100, 250 ml

4.2.3.4 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0,0001 g

4.2.3.5 Bếp điện kín

4.2.3.6 Phễu lọc

4.2.4 Cách tiến hành

4.2.4.1 Xác định tổng lượng đồng trong đồng (I) oxit

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân mẫu thử chứa khoảng 0.15 g đồng (I) oxit, chính xác đến 0,0001 g vào bình tam giác 500 ml, thêm từ từ 5 ml H₂SO₄ (4.2.2.1) và 15 ml HNO₃ (4.2.2.2) và vài hạt sỏi. Đun trên bếp điện đến khi có khói trắng xuất hiện và dung dịch chuyển sang màu xanh lam.

Để nguội bình, thêm từ từ 50 ml nước cất, đun sôi dung dịch cho tới khi hết khói nâu. Thêm 0,5 g urea (4.2.2.5), đun thêm 5 min nữa và làm nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm dung dịch amoniac (4.2.2.6) và lắc cho đến khi kết tủa rồi lại tan và dung dịch chuyển sang màu xanh lam. Thêm axit axetic (4.2.2.7) đến môi trường axit, cho dư 2 ml axit acetic, làm mát đến nhiệt độ 15 - 20 °C, thêm 10 ml dung dịch KI (4.2.2.3), chuẩn độ ngay lập tức với dung dịch Na₂S₂O₃ 0,1 N với chỉ thị hồ tinh bột cho đến khi màu xanh đen biến mất.

4.2.4.2 Tính kết quả

Tổng lượng đồng trong mẫu, X, biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%) được tính theo công thức:

$$X = \frac{63,5 \times V \times N}{1000} \times \frac{100}{m} = \frac{6,35 \times V \times N}{m}$$

Hàm lượng đồng trong đồng (I) oxit, X₁, biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%) được tính theo công thức:

$$X_1 = X - X'$$

Hàm lượng đồng (I) oxit trong mẫu, X'₁, biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%) được tính theo công thức:

$$X'_1 = \frac{X_1 \times 143,1}{63,5}$$

Trong đó:

X' : là hàm lượng đồng trong tạp chất xác định được theo (4.4; 4.5; 4.6), biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%);

143,1 : là khối lượng phân tử của đồng (I) oxit

63,5 : là khối lượng nguyên tử của đồng (1 ml dung dịch Na₂S₂O₃ 0,1 M tương đương với 0,0635 g đồng)

V : là thể tích dung dịch chuẩn Na₂S₂O₃ dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit (ml);

TCVN 10160:20123

N : là nồng độ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ chuẩn (mol/l);

m : là khối lượng mẫu tính bằng gam (g);

4.3 Xác định tỷ suất lơ lửng

4.3.1 Cách tiến hành

Cân lượng mẫu thử đủ để pha 250 ml dung dịch huyền phù có nồng độ tương ứng với nồng độ sử dụng.

Xác định tỷ suất lơ lửng theo TCVN 8050 : 2009 và bổ sung như sau: Sau khi hút 225 ml dung dịch phía trên của cột chất lỏng, lắc đều, chuyển định lượng toàn bộ 25 ml dung dịch còn lại dưới đáy ống đong vào bình tam giác 250 ml bằng lượng nước tối thiểu, tráng ống đong và xác định khối lượng hoạt chất theo (4.2) của tiêu chuẩn này.

4.3.2 Tính kết quả

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

$$Y = \frac{1,11 \times (c - q_1)}{c}$$

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 đồng (I) oxit trong toàn ống đong, tính bằng gam (g)

$$c = \frac{X_1 \times b}{100}$$

X_1 là hàm lượng của đồng (I) oxit trong sản phẩm đã xác định được, tính bằng phần trăm khối lượng (%);

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

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

$$q = 0,0635 \times V_3 \times N$$

q_1 là khối lượng hoạt chất đồng trong đồng (I) oxit còn lại dưới đáy ống đong, tính bằng gam (g);

$$q_1 = \frac{q \times X_1}{100}$$

V_3 là thể tích dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ chuẩn dùng để chuẩn độ với mẫu thử, tính bằng mililit (ml);

N là nồng độ của dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ chuẩn, (mol/l)

4.4 Xác định hàm lượng đồng kim loại

4.4.1 Nguyên tắc:

Xác định đồng kim loại trong Cu_2O bằng cách hidrazin hóa Cu_2O trong dung dịch hidrazin cyanua có $\text{pH} = 12 \pm 0,2$, lọc và rửa cặn đồng kim loại còn lại, hòa tan trong HNO_3 . Lượng ion đồng trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.

4.4.2 Xác định

Xác định theo (4.6)

4.5 Xác định hàm lượng đồng (II) có trong hỗn hợp đồng (I) oxit

4.5.1 Cách tiến hành

Xác định theo phương pháp chuẩn độ natri thiosulfate:

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân 4 g mẫu thử, chính xác đến 0,0001 g vào bình tam giác 250 ml, thêm 25 ml nước cất và 5-10 ml axit acetic băng (4.2.2.7). Lắc cho tan mẫu, ly tâm, lọc. Dịch lọc thu được thêm 5 ml dung dịch KI (4.2.2.3), chuẩn độ ngay lập tức với dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N cho đến màu vàng tái. Thêm 2ml dung dịch hồ tinh bột (4.2.2.8) làm chỉ thị, tiếp tục chuẩn độ cho đến khi màu xanh đen biến mất.

4.5.2 Tính kết quả

Theo (4.2.4.2)

4.6 Xác định hàm lượng đồng tan trong nước

4.6.1 Nguyên tắc

Mẫu được phân tán trong nước khử ion, ly tâm, lọc, axit hóa và đo lượng đồng (Cu) bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật ngọn lửa ở bước sóng 324,7 nm.

4.6.2 Phạm vi áp dụng

Phương pháp này dùng để xác định lượng đồng hòa tan trong nước của các sản phẩm thuốc trừ bệnh chứa đồng không hòa tan trong nước.

4.6.3 Thuốc thử

TCVN 10160:20123

4.6.3.1 Nước khử ion

4.6.3.2 Đồng (II) sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), chứa 25,4 % đồng. Kiểm tra hàm lượng đồng (II) theo (4.5)

4.6.3.3 Dung dịch đồng chuẩn 0,25 mg/ml: Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân 0,1 g đồng (II) sulfate (4.6.3.2), chính xác đến 0,0001 g vào bình định mức 100 ml, hòa tan và định mức đến vạch bằng nước.

4.6.3.4 Dung dịch đồng chuẩn 0,025 mg/ml: Dùng pipet hút 10 ml dung dịch chuẩn (4.6.3.3) vào bình định mức 100 ml, pha loãng đến vạch bằng nước (4.6.3.1)

4.6.3.5 Dung dịch chuẩn làm việc

Dùng pipet hút lần lượt 4; 8; 20; 40 ml dung dịch chuẩn 0,025 mg/ml (4.6.3.4) vào bình định mức 100 ml, thêm 2 ml axit nitric đặc (4.2.2.2), pha loãng đến vạch bằng nước (4.6.3.1) để có các mức nồng độ sau:

| Nồng độ Đồng ($\mu\text{g/ml}$) | C1 | C2 | C3 | C4 |
|-----------------------------------|----|----|----|----|
| | | 1 | 2 | 5 |

4.6.3.6 Khí acetylen, có độ tinh khiết 99,99 %

4.6.3.7 Không khí

4.6.4 Dụng cụ, thiết bị

4.6.4.1 Bình định mức 50; 100 ml

4.6.4.2 Pipet 10 ml chia vạch đến 0,1 ml, 20 ml

4.6.4.3 File lọc, có đường kính lỗ 0,45 μm

4.6.4.4 Bình ổn nhiệt, có thể giữ nhiệt độ ở 20 ± 1 °C

4.6.4.5 Máy ly tâm có tốc độ 3000 vòng/min

4.6.4.6 Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị như sau:

- đèn Cu - Hollow cathode lamp (HCL)
- máy vi tính và phần mềm điều khiển
- bộ bơm mẫu tự động

4.6.5 Cách tiến hành

4.6.5.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân khoảng 0,35 g mẫu, chính xác đến 0,0001 g vào bình tam giác 250 ml. Thêm chính xác 100 ml nước bằng bình định mức. Đậy chặt nắp, lắc 1 min, đặt vào bể ổn nhiệt ở 20 ± 1 °C trong 1 h. Sau đó lấy bình tam giác ra và lắc 15 min rồi lấy khoảng 50 ml hỗn hợp vào ống ly tâm và ly tâm 20 min, giữ cho nhiệt độ hỗn hợp không tăng.

Lọc khoảng 35 ml dung dịch phía trên của ống ly tâm bằng file lọc 0,45 µm và chuyển 25 ml dịch lọc vào bình định mức 50 ml, thêm 1 ml axit nitric (4.2.2.2) và định mức đến vạch bằng nước khử ion, rồi bơm vào máy .

4.6.5.2 Điều kiện phân tích

| | |
|------------------|-------------|
| Bước sóng : | 324,7 nm |
| Khe đo: | 0,7 nm |
| Dòng không khí : | 17 lít /min |
| Dòng acetylen: | 2 lít/min |

4.6.5.3 Xác định hàm lượng đồng

4.6.5.3.1 Xây dựng đường chuẩn

Bơm lần lượt 4 dung dịch chuẩn làm việc (4.6.3.5) có nồng độ tương ứng C1, C2, C3, C4 để xây dựng tương quan giữa diện tích pic và nồng độ chất chuẩn đồng tại 4 điểm.

4.6.5.3.2 Bơm mẫu

Bơm dung dịch mẫu thử (4.6.5.1) cho đến khi số đo diện tích của pic của lần bơm liên tiếp thay đổi không lớn hơn 10 %.

4.6.5.3.3 Tính kết quả: Dùng đường chuẩn để tính nồng độ của mẫu thử khi bơm vào máy

Hàm lượng đồng trong mẫu, R_1 , biểu thị bằng miligam trên kilogram (mg/kg) được tính theo công thức:

$$R_1 = C_m \times \frac{V}{m} \times P$$

Trong đó

C_m : là nồng độ của đồng trong mẫu thử, tính bằng microgam trên mililit, µg/ml

TCVN 10160:20123

m: là khối lượng mẫu thử tính bằng gam, g

P là độ tinh khiết của chất chuẩn, %

V: là thể tích pha loãng mẫu thử tính bằng mililit, ml

Chú ý:

Nếu nồng độ đồng (Cm) của mẫu thử tính được nằm ngoài dải nồng độ của mẫu chuẩn, thì thay đổi thể tích pha loãng V.

Giới hạn phát hiện của phương pháp (LOD) là 0,01 mg/kg.

Giới hạn xác định của phương pháp (LOQ) là 0,05 mg/kg.

4.7 Xác định hàm lượng asen

4.7.1 Nguyên tắc

Hàm lượng asen (As) xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật đèn phóng điện ở bước sóng 193,7 nm

4.7.2 Thuốc thử

4.7.2.1 As₂O₃

4.7.2.2 Axit nitric, 65 %

4.7.2.3 Axit clohydric (HCl), 37 %

4.7.2.4 Dung dịch HCl (1+1)

4.7.2.5 Dung dịch NaOH 20 %

4.7.2.6 Dung dịch KI 20 %

4.7.2.7 Dung dịch chuẩn As - 1 mg/ml: Cân 1,32 g As₂O₃ chính xác đến 0,0001 g vào bình định mức 1000 ml, hòa tan bằng lượng dung dịch NaOH 20 % tối thiểu, sau đó axit hóa bằng dung dịch axit HCl (1+1) và định mức đến vạch bằng nước cất

4.7.2.8 Dung dịch chuẩn As- 100 µg/ml: Dùng pipet hút 10 ml dung dịch (4.7.2.7) vào bình định mức 100 ml và định mức đến vạch bằng nước cất

4.7.2.9 Dung dịch chuẩn As- 100 ng/ml: Dùng pipet hút 1 ml dung dịch (4.7.2.8) vào bình định mức 1000 ml và định mức đến vạch bằng nước cất

4.7.2.10 Dung dịch chuẩn làm việc: Dùng pipet hút 0,5; 1; 2; 5; 10 ml dung dịch (4.7.2.9) bình định mức 100 ml, thêm 2 ml KI 20 %, định mức đến vạch bằng nước cất để có dãy nồng độ dung dịch As như sau:

| Nồng độ As (ng/ml) | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--------------------|-----|----|----|----|----|
| | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10 |

Để yên dung dịch 45 phút trước khi bơm vào máy

4.7.2.11 Khí argon (Ar), có độ tinh khiết 99,99 %

4.7.3 Dụng cụ, thiết bị

4.7.3.1 Pipet 0,5; 1; 2; 5; 10 ml

4.7.3.2 Bình định mức 100; 1000 ml

Chú ý: Dụng cụ chứa As phải được làm sạch bằng dung dịch axit HNO_3 8 N và tráng bằng nước cất khử ion.

4.7.3.3 Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị như sau:

- đèn As - Electrodeless discharge lamp (EDL)
- bộ bơm mẫu tự động
- máy tính và phần mềm điều khiển

4.7.3.4 Hệ thống bơm dòng liên tục (FIAS 100) và hóa hơi thủy ngân (MHS)

4.7.3.5 Hệ thống nguyên tử hóa: Bộ gia nhiệt và cuvet thạch anh

4.7.4 Cách tiến hành

4.7.4.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

4.7.4.1.1 Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân 0,2 g mẫu thử, chính xác đến 0,0001 g vào bình định mức 100 ml, hòa tan và định mức đến vạch bằng dung dịch axit HCl (1+1) - Dung dịch B

4.7.4.1.2 Dùng pipet hút 10 ml dung dịch B vào bình định mức 100 ml, thêm 2 ml dung dịch KI 20 % và định mức đến vạch bằng nước cất, lọc qua màng lọc 0,45 μm và để yên dung dịch 45 min trước khi bơm vào máy.

4.7.4.2 Điều kiện phân tích

- Nhiệt độ cuvet: 900 °C
- Tốc độ khí Ar : 90 ml/min

TCVN 10160:20123

- Khe đo : 0,7 nm

4.7.4.3 Xác định hàm lượng As

4.7.4.3.1 Xây dựng đường chuẩn

Bơm lần lượt 5 dung dịch chuẩn làm việc (4.7.2.10) có nồng độ tương ứng C1, C2, C3, C4, C5 để xây dựng tương quan giữa diện tích pic và nồng độ chất chuẩn của As tại 5 điểm theo chương trình bơm mẫu như sau:

| STT | Thời gian (s) | Tốc độ bơm mẫu (ml/min) | Van |
|-----|---------------|-------------------------|---------|
| 1 | 26 | 120 | rửa ống |
| 2 | 16 | 120 | nạp mẫu |
| 3 | 15 | 120 | bơm mẫu |
| 4 | 0 | 0 | nạp mẫu |

4.7.4.3.2 Bơm mẫu

Bơm dung dịch mẫu thử cho đến khi số đo diện tích của pic của lần bơm liên tiếp thay đổi không lớn hơn 10 %.

4.7.4.3 Tính kết quả: Dùng đường chuẩn để tính nồng độ của mẫu thử khi bơm vào máy

Hàm lượng As trong mẫu, R , biểu thị bằng miligam trên kilogram (mg/kg) được tính theo công thức:

$$R = C_m \times \frac{V}{m} \times P$$

Trong đó

C_m : là nồng độ của mẫu thử, tính bằng microgam trên mililit, $\mu\text{g/ml}$

V : là thể tích pha loãng mẫu thử tính bằng mililit, ml

m : là khối lượng mẫu thử tính bằng gam, g

P là độ tinh khiết của chất chuẩn, %

Chú ý: Giới hạn phát hiện của phương pháp (LOD) là 0,02 mg/kg

Giới hạn xác định của phương pháp (LOQ) là 0,05 mg/kg

4.8 Xác định hàm lượng chì

4.8.1 Nguyên tắc:

Hàm lượng Chì được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật lò grafit ở bước sóng 217,0 nm.

4.8.2 Thuốc thử

4.8.2.1 Chất chuẩn Chì (Pb), tinh khiết phân tích biết trước hàm lượng

4.8.2.2 Dung dịch axit HCl 3 %

4.8.2.3 Dung dịch chuẩn 1 mg/ml

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân 0,1 g chất chuẩn Chì (4.8.2.1), chính xác đến 0,0001 g vào bình định mức 100 ml, thêm 16,5 ml axit HCl 3 % để hòa tan và định mức đến vạch bằng nước cất khử ion.

4.8.2.4 Dung dịch chuẩn 10 µg/ml (chuẩn bị trước khi bơm vào máy).

Dùng pipet 1 ml hút dung dịch chuẩn (4.8.2.3) vào bình định mức 100 ml, pha loãng đến vạch bằng dung dịch axit HCl 3 %

4.8.2.5 Dung dịch chuẩn làm việc

Dùng pipet hút lần lượt 2; 5; 10; 20 ml vào bình định mức 100 ml, pha loãng đến vạch bằng axit HCl 3% để có các mức nồng độ sau:

| Nồng độ Pb (µg/ml) | C1 | C2 | C3 | C4 |
|--------------------|----|-------|-------|------|
| | | 0,002 | 0,005 | 0,01 |

4.8.2.6 Khí Ar, có độ tinh khiết 99,99 %

4.8.3 Dụng cụ, thiết bị

4.8.3.1 Pipet 2; 5; 10; 20 ml

4.8.3.2 Bình định mức 100 ml

Chú ý: Dụng cụ chứa Pb phải được làm sạch bằng dung dịch axit HNO₃ 8 N và tráng bằng nước cất khử ion.

4.8.3.3 Thiết bị quang phổ hấp thụ nguyên tử, được trang bị như sau:

- đèn Pb - Electrodeless discharge lamp (EDL)

TCVN 10160:20123

- bộ bơm mẫu tự động
- máy tính và phần mềm điều khiển

4.8.4 Cách tiến hành

4.8.4.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân 0,2 g mẫu thử, chính xác đến 0,0001 g vào bình định mức 100 ml, hòa tan và định mức đến vạch bằng dung dịch axit HCl 3 %, lọc qua màng lọc 0,45 μm trước khi bơm vào máy.

4.8.4.2 Điều kiện phân tích

| STT | Nhiệt độ (°C) | Thời gian tăng nhiệt (s) | Thời gian giữ nhiệt (s) | Tốc độ dòng (ml/min) |
|-----|---------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 |
| 3 | 900 | 10 | 30 | 250 |
| 4 | 1900 | 0 | 5 | 0 |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 |

4.8.4.3 Xác định

4.8.4.3.1 Xây dựng đường chuẩn

Bơm lần lượt 4 dung dịch chuẩn làm việc (4.8.2.5) có nồng độ tương ứng C1, C2, C3, C4 để xây dựng tương quan giữa diện tích pic và nồng độ chất chuẩn của Pb tại 4 điểm.

4.8.4.3.2 Bơm mẫu

Bơm dung dịch mẫu thử (4.8.4.1) cho đến khi số đo diện tích của pic của lần bơm liên tiếp thay đổi không lớn hơn 10 %.

4.8.4.3.3 Tính kết quả: Dùng đường chuẩn để tính nồng độ của mẫu thử khi bơm vào máy

Hàm lượng Pb trong mẫu, R , biểu thị bằng miligam trên kilogam (mg/kg) được tính theo công thức:

$$R = C_m \times \frac{V}{m} \times P$$

Trong đó

Cm: là nồng độ của mẫu thử, tính bằng microgam trên mililit, $\mu\text{g/ml}$

V: là thể tích pha loãng mẫu thử tính bằng mililit, ml

m: là khối lượng mẫu thử tính bằng gam, g

P là độ tinh khiết của chất chuẩn, %

Chú ý: Giới hạn phát hiện của phương pháp (LOD) là 0,005 mg/kg

Giới hạn xác định của phương pháp (LOQ) là 0,01 mg/kg

4.9 Xác định hàm lượng cadimi (Cd)

4.9.1 Nguyên tắc

Hàm lượng Cd được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật lò grafit ở bước sóng 228.8 nm.

4.9.2 Thuốc thử

Theo (4.8.2) của tiêu chuẩn này và thay Pb bằng Cd

4.9.3 Dụng cụ, thiết bị

Theo (4.8.3) của tiêu chuẩn này và thay đèn Pb bằng đèn Cd

4.9.4 Cách tiến hành

4.9.4.1 Chuẩn bị dung dịch mẫu thử

Dùng cân phân tích (4.2.3.4) cân 0,2 g mẫu thử, chính xác đến 0,0001 g vào bình định mức 100 ml, hòa tan và định mức đến vạch bằng dung dịch axit HCl 3 %, lọc qua màng lọc 0,45 μm trước khi bơm vào máy.

4.9.4.2 Điều kiện phân tích

| STT | Nhiệt độ (°C) | Thời gian tăng nhiệt (s) | Thời gian giữ nhiệt (s) | Tốc độ dòng (ml/min) |
|-----|------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1 | 110 | 1 | 30 | 250 |
| 2 | 130 | 15 | 30 | 250 |
| 3 | 900 | 10 | 30 | 250 |
| 4 | 1500 | 0 | 5 | 0 |
| 5 | 2450 | 1 | 3 | 250 |

4.9.4.3 Xác định

Xác định hàm lượng Cd theo (4.8.4.3)

4.10 Xác định hao hụt khi làm khô

4.10.1 Nguyên tắc

Mẫu được làm khô dưới áp suất thấp bằng cách dùng phosphorus pentoxide (P_2O_5).

4.10.2 Thuốc thử: Chất làm khô P_2O_5

4.10.3 Dụng cụ

4.10.3.1 Bình chống ẩm, có đường kính trong 15 cm

4.10.3.2 Đĩa thủy tinh, có đường kính trong 7; 10 cm

4.10.3.3 Rây, có kích thước lỗ 150 μm

4.10.4 Tiến hành

Đặt đĩa thủy tinh đường kính 10 cm có chứa P_2O_5 vào đáy của Bình chống ẩm

Rây và cân khoảng 5 g mẫu vào đĩa thủy tinh đường kính 7cm (đã được làm khô ở 100°C và để nguội) đặt vào bình chống ẩm, đậy nắp thật kín và giảm áp suất trong bình chống ẩm xuống 1,0 mm thủy ngân trong 24 h. Sau đó, từ từ đưa áp suất trong bình chống ẩm về trạng thái bình thường

4.10.5 Tính kết quả

Lượng hao hụt của mẫu, Z, biểu thị bằng phần trăm khối lượng (%) theo công thức sau:

$$Z = 100 \times \frac{m - (y - x)}{m}$$

Trong đó

m là khối lượng mẫu thử tính bằng gam, g

y là khối lượng mẫu thử và đĩa thủy tinh sau khi làm khô, tính bằng gam, g

x là khối lượng đĩa thủy tinh trước khi làm khô tính bằng gam, g

4.11 Xác định độ mịn (thử rây ướt, thử rây khô), độ thấm ướt và độ bọt

Xác định theo TCVN 8050 : 2009.

4.12 Xác định độ pH

Xác định độ pH theo TCVN 4543.

4.13 Xác định độ bền bảo quản ở nhiệt độ cao

Xác định độ bền ở nhiệt độ cao theo TCVN 2741.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Giới thiệu hoạt chất đồng (I) oxit

- A1 Công thức cấu tạo: Cu_2O
- A2 Tên hoạt chất: Đồng (I) oxit
- A3 Tên hoá học (Theo IUPAC): Cuprous oxide, dicopper oxide
- A4 Công thức phân tử: Cu_2O
- A5 Khối lượng phân tử: 143,1
- A6 Độ hòa tan trong:
Không tan trong nước và dung môi hữu cơ
Tan trong dung dịch axit vô cơ loãng, dung dịch amoniac và muối amoni
- A7 Dạng bên ngoài: Bột màu nâu đỏ
- A8 Độ bền: Có thể bị oxy hóa thành đồng (II) oxit (CuO) và chuyển hoá thành carbonat đồng trong không khí ẩm.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] AOAC, 18 Th edition, 2005
- [2] CIPAC HANDBOOK, volume 1, 44/.0/1/M2/1, MT17.4; volume 1B, MT 98.2
- [3] Danh mục thuốc bảo vệ thực vật được phép sử dụng tại Việt nam, 2012
- [4] FAO specifications for plant protection products, AGP:CP/251 thay thế AGP:CP/84, 1991
- [5] Manual on the development and use of FAO and WHO specification for pesticides, First Edition, 2006
- [6] The Pesticide Manual, Thirteenth edition, 2003