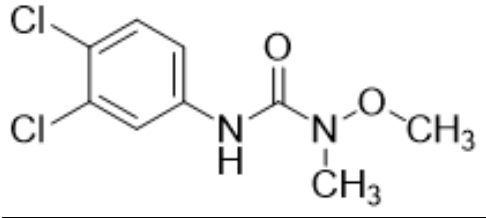
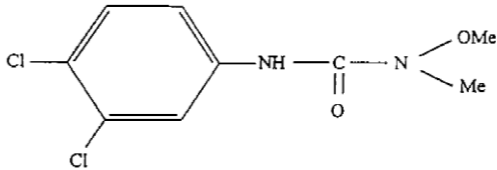


理有龍 (Linuron)農藥有效成分檢驗方法修正對照表

修正規定	現行規定	說明
<p>一、農藥結構及物理化學性質：</p> <p>普通名稱：理有龍 (CIPAC No.76)</p> <p>化學名稱：3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (IUPAC)。 <i>N'</i>-(3,4-dichlorophenyl)-<i>N</i>-methoxy-<i>N</i>-methylurea (CA; 330-55-2)。</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C₉H₁₀Cl₂N₂O₂</p> <p>分子量：249.1</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色結晶體。</p> <p>熔點：93-95 °C。</p> <p>蒸氣壓：5.1 x 10⁻² mPa (20 °C)</p> <p>比重：1.49 (20-25 °C)</p> <p>溶解度：水 63.8 mg/L (pH 7，20-25 °C)。丙酮 395 g/L、氯甲烷 152 g/L、二氯甲烷 463 g/L、二甲基亞砷>500 g/L、乙酸乙酯 292 g/L、正己烷 2.3 g/L、異丙醇 18 g/L、甲醇 170 g/L、甲苯 75 g/L (20-25 °C)。</p> <p>安定性：在熔點下安定，pH 值 5、7 及 9 之水溶液中安定。於上述 pH 值下，半衰期 > 1000 天。</p> <p>二、劑型：可溼性粉劑(WP)。</p> <p>三、作用：除草劑。</p> <p>四、分析方法：(方法一)</p> <p>1.適用範圍：本檢驗方法適用於可濕性粉劑中理有龍(Linuron)有效成分之定性及定量分析。</p> <p>2.檢驗方法：高效液相層析法(high performance liquid chromatography，簡稱 HPLC)。</p> <p>2.1 裝置：</p> <p>2.1.1.高效液相層析儀操作條件：</p> <p>2.1.1.1.檢出器：254nm 紫外光檢出器 (Ultraviolet Detector，簡稱 UV)。</p> <p>2.1.1.2.層析管：正相-Si，粒徑 5 μm，內徑 4.0 mm，長度 25 cm 或相當等級。</p> <p>2.1.1.3.流速：1.0 mL/min。</p> <p>2.1.1.4.動相：氯甲烷：二氯甲烷：正己烷 (1：4：1，v/v)。</p>	<p>一、農藥結構及物理化學性質</p> <p>普通名稱：理有龍 (Linuron)</p> <p>化學名稱：3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methyurea (IUPAC) <i>N'</i>-(3,4dichlorophenyl)-<i>N</i>-methoxy-<i>N</i>-methylurea (CA; 330-55-2)</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C₉H₁₀N₂O₂Cl</p> <p>分子量：249.10</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色結晶體</p> <p>熔點：93-94 °C</p> <p>蒸氣壓：在 24 °C下為 2 mPa，在 60 °C下為 330 mPa</p> <p>溶解度：在 25 °C水中溶解度為 81 mg/L，易溶於大多數有機溶劑中，丙酮：500，苯：150，乙醇：150，二甲苯：130，庚烷：15 (溶解度 g/kg，均在 25 °C)，及氯仿。微溶於一些礦物油。</p> <p>二、劑型：可濕性粉劑 (WP)</p> <p>三、作用：除草劑</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1.適用範圍：本檢驗方法適用於可濕性粉劑中理有龍(Linuron)有效成分之定性及定量分析。</p> <p>2.檢驗方法：高效液態層析法 (high performance liquid chromatography，簡稱 HPLC)。</p> <p>2.1 裝置：</p> <p>2.1.1.高效液態層析儀操作條件：</p> <p>2.1.1.1.檢出器：254nm 紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱 UV)。</p> <p>2.1.1.2.層析管：正相-Si，粒徑 5μm，內徑 4.0 mm，長度 25 cm 或相當等級。</p> <p>2.1.1.3.流速：1.0 mL/min。</p> <p>2.1.1.4.動相：氯甲烷：二氯甲烷：正己烷 (1：4：1，v/v)。</p> <p>2.2 試藥：甲醇 (Methanol)，氯仿 (Chloroform)，正己烷 (n-Hexane) 為分析級試劑。</p> <p>2.3 器具及材料：</p> <p>2.3.1.褐色定量瓶 (pyrex) 100 mL。</p>	<p>依據國際具公信力之檢驗機構英國作物生產學會 (the British Crop Production Council，簡稱 BCPC) 之理化資料更新物理化學性質及圖譜，增加檢驗準確度。</p>

2.2 試藥：甲醇 (Methanol)，氯仿 (Chloroform)，正己烷 (n-Hexane) 為分析級試劑。

2.3 器具及材料：

2.3.1.褐色定量瓶 (pyrex) 100 mL。

2.4 標準溶液之配製：

精確秤取已知純度之理有龍分析級原體對照用標準品 50±10 mg (精確至 0.1 mg)，置於 100 mL 褐色定量瓶中，以氯仿溶解並以超音波振盪完全溶解後，至室溫以氯仿定容至 100 mL，作為標準原液。(最後濃度約 0.5 mg/mL)。

2.5 檢液之配製：

將樣品充分混合後，分別 2 次重覆秤取適量 50%可濕性粉劑之理有龍成品 (約含 5.0 mg/mL 理有龍)，置於 250 mL 有蓋之磨口三角瓶中，精量 100 mL 氬甲烷置入，蓋上蓋子以超音波振盪 10 分鐘，至室溫取上層澄清液 15 mL，入離心機離心 10 min (3000 rpm) 後，至室溫取上層澄清液 10 mL 置入 100 mL 褐色定量瓶中，然後以氬甲烷定容至 100 mL。(最後濃度約 0.5 mg/mL)。

2.6 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各 10 µL 分別 2 重覆注入液相層析儀中，重覆注入標準劑之變異不可超過 1%，注射儀器之順序為標準劑 1—標準劑 1—樣品 1/1—樣品 1/2—樣品 2/1—樣品 2/2—標準劑 2—標準劑 2....。求出可溼性粉劑中理有龍之含量。

感應因子 $F = \frac{W_{std}}{A_{std}}$

理有龍含量(%) = $\frac{10 \times A_s \times P_{std} \times F}{W_s}$

W_{std}：所取標準品之重量 (mg)

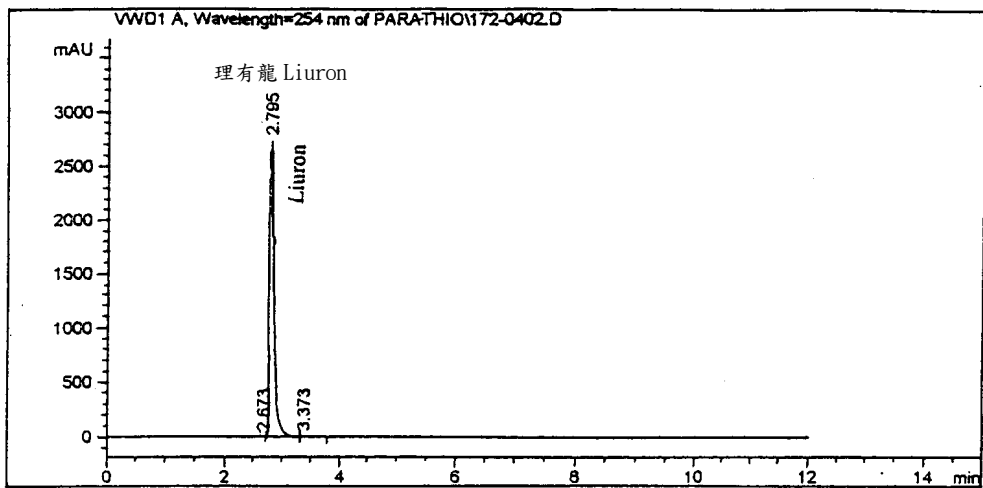
A_{std}：標準溶液中標準品之波峰高度或面積

A_s：檢液中有有效成份之波峰高度或面積

P_{std}：標準品之純度 (%)

W_s：所取樣品之重量 (mg)

2.7 圖譜：



2.4 標準溶液之配製：

精確稱取已知純度之理有龍分析級原體對照用標準品 50±10 mg (精確至 0.1 mg)，置於 100 mL 褐色定量瓶中，以氯仿溶解並以超音波振盪完全溶解後，至室溫以氯仿定容至 100 mL，作為標準原液。(最後濃度約 0.5 mg/mL)。

2.5 檢液之配製：

將樣品充分混合後，分別二次重覆稱取適量 50%可濕性粉劑之理有龍成品 (約含 5.0 mg/mL 理有龍)，置於 250 mL 有蓋之磨口三角瓶中，精量 100 mL 氬甲烷置入，蓋上蓋子以超音波振盪 10 分鐘，至室溫取上層澄清液 15 mL，入離心機離心 10 min (3000 rpm) 後，至室溫取上層澄清液 10 mL 置入 100 mL 褐色定量瓶中，然後以氬甲烷定容至 100 mL。(最後濃度約 0.5 mg/mL)。

2.6 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各 10 µL 分別二重覆注入液相層析儀中，重覆注入標準劑之變異不可超過 1%，注射儀器之順序為標準劑 1—標準劑 1—樣品 1/1—樣品 1/2—樣品 2/1—樣品 2/2—標準劑 2—標準劑 2....。求出可溼性粉劑中理有龍之含量。

感應因子 $F = \frac{W_{std}}{A_{std}}$

理有龍含量(%) = $\frac{10 \times A_s \times P_{std} \times F}{W_s}$

W_{std}：所取標準品之重量 (mg)

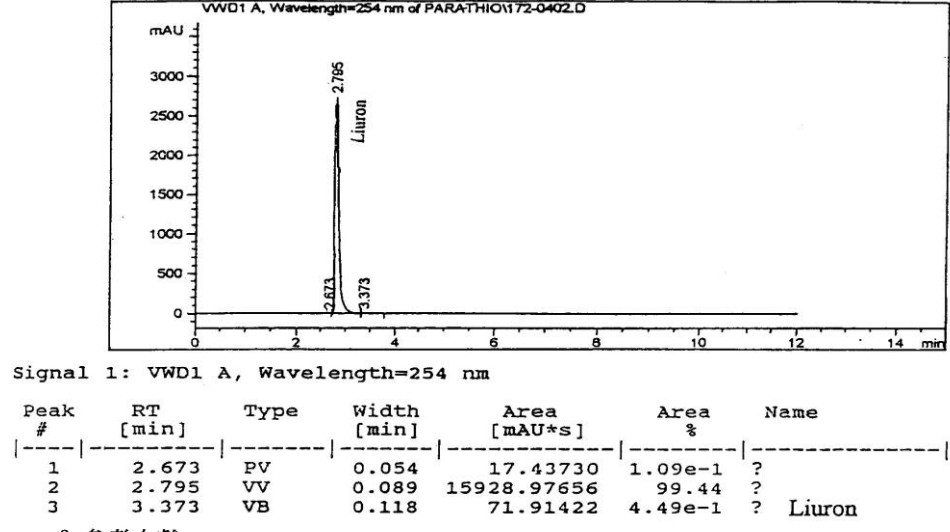
A_{std}：標準溶液中標準品之波峰高度或面積

A_s：檢液中有有效成份之波峰高度或面積

P_{std}：標準品之純度 (%)

W_s：所取樣品之重量 (mg)

2.7 圖譜：



3.參考文獻：

- 1.Guidelines on method validation to performed in support of analytical methods for agrochemical formulations. CIPAC/3807R.
- 2.Precision of Test Methods - Repeatability and reproducibility. ISO 5725-1986 (E).

<p><u>五、分析方法：(方法二)</u></p> <p><u>1. 適用範圍：本方法適用於理有龍可溼性粉劑中有效成分之定性及定量分析。</u></p> <p><u>2. 檢驗方法：高效液相層析法 (High performance liquid chromatography，簡稱 HPLC)。</u></p> <p><u>2.1 裝置：</u></p> <p><u>2.1.1 高效液相層析儀：</u></p> <p><u>2.1.1.1 檢出器：紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱 UV)。</u></p> <p><u>2.1.1.2 層析管柱：逆相層析管柱，4.6 mm×250 mm (ID×L)，ZORBAX SB-Aq C18，5 μm，或相當等級。</u></p> <p><u>2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 40-50 KHz)，振盪器。</u></p> <p><u>2.2 試藥：</u></p> <p><u>2.2.1 標準品：理有龍，純度經標定之分析級對照用標準品。</u></p> <p><u>2.2.2 甲醇 (Methanol) 為 HPLC 級溶劑。</u></p> <p><u>2.2.3 去離子水 (18.0 MΩ.cm 以上，經 0.22 μm 濾膜過濾)。</u></p> <p><u>2.3 器具及材料：</u></p> <p><u>2.3.1 定量瓶 10 mL、50 mL、100 mL。</u></p> <p><u>2.3.2 刻度吸管。</u></p> <p><u>2.3.3 0.22 μm 親水性聚丙烯(Hydrophilic polypropylene)過濾膜。</u></p> <p><u>2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製：</u></p> <p><u>秤取約含理有龍 25±5 mg (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級對照用標準品，置於 50 mL 定量瓶中，加入 45 mL 甲醇，以超音波振盪至完全溶解後 (約 5 分鐘)，回至室溫，以甲醇定容至刻度，為 500 μg/mL 貯存標準液。</u></p> <p><u>2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作：</u></p> <p><u>取 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL 之 500 μg/mL 理有龍貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以甲醇稀釋定容至刻度，使成含 20、40、60、80、100 μg/mL 之 理有龍操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾後，分別取 10 μL 注入高效液相層析儀分析之，以其濃度為 x 軸、尖峰面積為 y 軸，經迴歸分析求得標準檢量線：y=a + bx，a、b 為常數。</u></p> <p><u>2.6 檢液之配製：</u></p> <p><u>將檢體充分混合後，分別秤取 3 重複約含理有龍 6±06 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL 甲醇，以超音波振盪 10 分鐘，回至室溫，以甲醇定容至刻度(最後濃度約含 60 μg/mL 理有龍)，混合均勻，並以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，做為檢液。</u></p> <p><u>2.7 鑑別試驗及含量測定：</u></p> <p><u>2.7.1 儀器操作條件：</u></p> <p><u>2.7.1.1 波長：254 nm。</u></p> <p><u>2.7.1.2 動相：甲醇+ 去離子水 (70+ 30，v/v)。</u></p> <p><u>2.7.1.3 流速：1.0 mL/min。</u></p>	<p><u>3.CIPAC method 1976. p:1281-1287.</u></p> <p><u>4.李宏萍編，1984，農藥有效成分含量之分析方法。第一集 86 種農藥之成分分析 台灣植物保護中心農藥殘量組技術專刊第 7 號。p:243-245.</u></p> <p>五、品質管制：</p> <p>1.所有品質管制數據，均需保存以便參考及檢查。</p> <p>2.檢量線至少包含三個不同濃度 (含) 以上標準液。其線性相關係數需達 $r^2 > 0.995$ 以上。</p> <p>3.重複注入標準液之變異不可超過 1%，注射儀器之順序為標準劑 1—標準劑 1—樣品 1/1—樣品 1/2—樣品 2/1—樣品 2/2—標準劑 2—標準劑 2....。</p> <p>4.每測定十五個樣品後，必須以另一標準液查核檢量線，比較其感應因子與原平均感應因子，若其相對偏差在 10% 以內，則可使用原檢量線分析，若超過 10%，則應重新製備檢量線。</p> <p>5.重複樣品分析時，每個樣品需做二重複。重複樣品是指經由同樣之樣品前處理及分析步驟，用來測定分析之精密度。重複樣品分析求得相對百分偏差需小於 10%。並可依 CIPAC 農藥成品分析方法確認指南中依 Horwitz 方程式可接受之 RSD_r 值。例如 50%主成分中，$\%RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$，C=0.5，$RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)} = 2.22$ 是實驗室間之 CV 值。而重複性可接受之 $RSD_r = RSD_R \times 0.67 = 1.49$。</p>	
--	---	--

2.7.1.4 注入量：10 μL。

2.7.1.5 分析溫度：40 °C。

2.7.2 取操作標準液及檢液各 10 μL，分別注入高效液相層析儀，就操作標準液與檢液所得尖峰之滯留時間比較鑑別之，由標準檢量線計算檢液濃度：

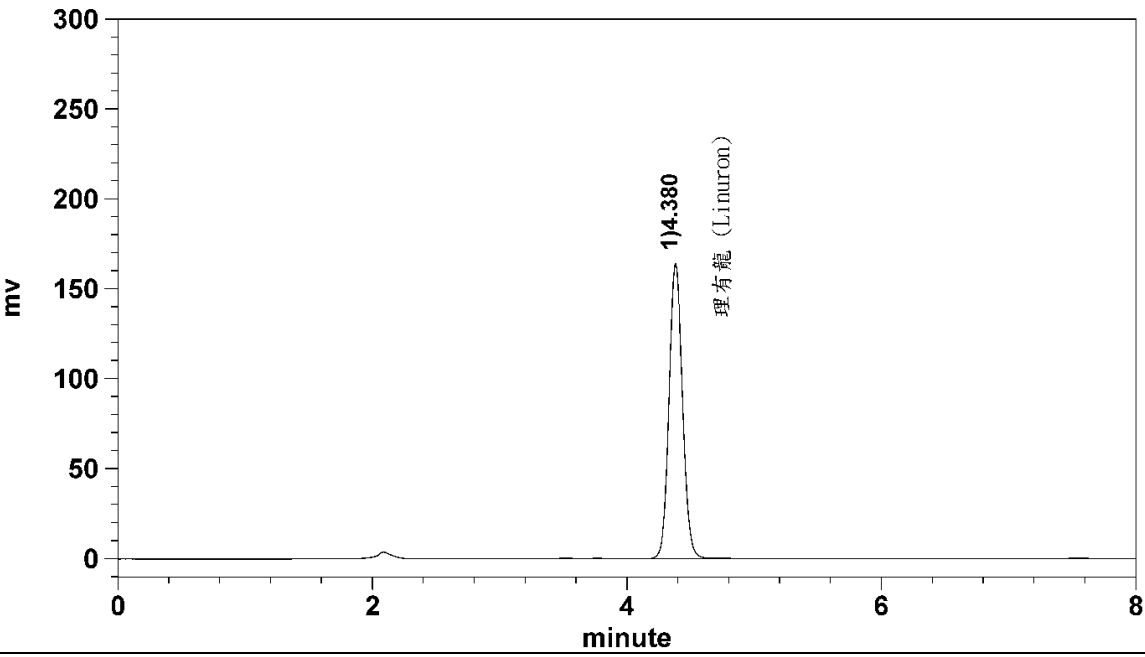
$x = \frac{y - a}{b}$ ，式中 x 為檢液中理有龍濃度，y 為檢液中理有龍尖峰面積，並

依下式計算其含量：

有效成分 (%，w/w)

$$= \text{檢液濃度}(\mu\text{g/mL}) \times \text{稀釋體積}(\text{mL}) \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重}(\text{g})} \times 100 (\%)$$

2.8 圖譜：



六、參考文獻：

- 1.理有龍 (Linuron) 農藥有效成分檢驗方法。行政院農業委員會 86 年 4 月 14 日 86 農糧字第 86116775A 號公告。
- 2.陳春鐵、李國平、趙永輝(2012)。農藥分析手冊。北京：化學工業出版社。ISBN 978-7-122-15415-6。609-612 pp。
- 3.BCPC Online Pesticide Manual. <http://pmonline.azurewebsites.net/Main/Pesticide.aspx> (擷取日期：2018/03/01)

七、品質管制：

- 1.所有品質管制數據，均需保存以便參考及檢查。
- 2.建議使用不同來源或相同來源不同批號之標準品做為查核標準品，配製貯存標準液 (STD A) 及貯存查核標準液 (STD B) 之標準品，其秤取量應大於 25 mg，且二者之相差應不大於 0.2 mg。
- 3.系統平衡測試：重複連續注入操作標準液 (STD A-3)，其連續 2 次注入所得之感應因子比值，皆應介於 98 ~ 102% 之間。(感應因子 = 尖峰面積 / 濃度)

<p>4.<u>標準液查核：注入查核標準液 (STD B-3)，其與系統平衡測試操作標準液 (STD A-3)注入 1 所得之感應因子比值，應介於 98 ~ 102% 之間。</u></p> <p>5.<u>感應因子比值管制：操作標準液 (STD A-3) 與查核標準液 (STD B-3) 注入所得之感應因子與系統平衡測試操作標準液 (STD A-3) 注入 1 之比值應介於 98 ~ 102% 之間，若超出範圍，則應重新注入分析。</u></p> <p>6.<u>貯存標準液與標準檢量線於每次同批檢驗時，新鮮配製，且不可使用超過 3 日。</u></p> <p>7.<u>檢量線之線性相關係數平方值 r² 需達 0.999 或以上。</u></p> <p>8.<u>檢量線查核：每注入 3 個檢液後，須注入查核標準液 (STD B-3) 查核檢量線，依所得之標準品尖峰面積代入檢量線計算標準液濃度，其與配製濃度之查核比值應介於 98 ~ 102% 之間，若超出範圍，則應重新配製標準液並製備檢量線。</u></p> <p>9.<u>滯留時間管制：注入之操作標準液、查核標準液及檢液，其標準品尖峰滯留時間與進行系統平衡測試注入 1 所得之滯留時間相較，其比值應介於 98 ~ 102% 之間。</u></p> <p>10.<u>每個樣品應取樣 3 重複，其分析結果相對標準差 (RSD, 即 coefficient of variance) 應小於依 CIPAC 農藥成品分析方法確認指南中 Horwitz 方程式計算之可接受 RSDr 值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$), $RSDr = RSD_R \times 0.67$)，50% 有效成分含量之樣品可接受 RSDr 值，計算如下：</u></p> <p><u>$C = 0.5$</u></p> <p><u>$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.5)} = 2.22$</u></p> <p><u>$RSDr = 2.22 \times 0.67 = 1.49$</u></p> <p>11.<u>若有查核樣品應於有效成分檢驗後重複注入分析 2 次，並注入查核標準液(STD B-3) 查核檢量線，其管制依 8.規定。</u></p> <p>12.<u>由樣品分析結果之層析圖研判，或對分析有效成分有懷疑時，應以添加試驗、變更層析條件或其他鑑定方法加以確認。</u></p>		
--	--	--