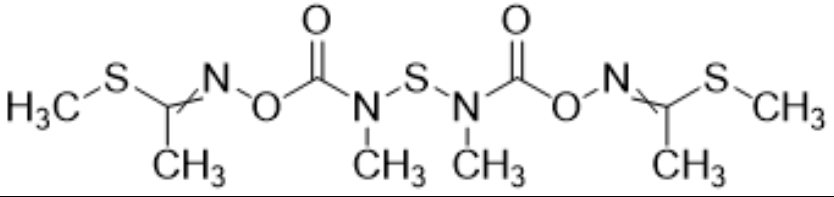
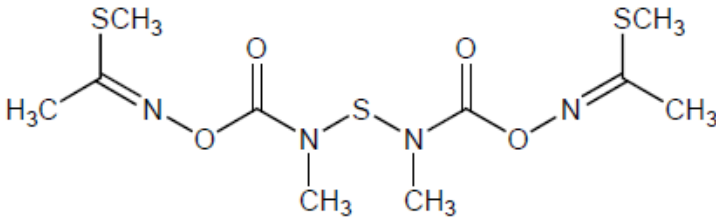
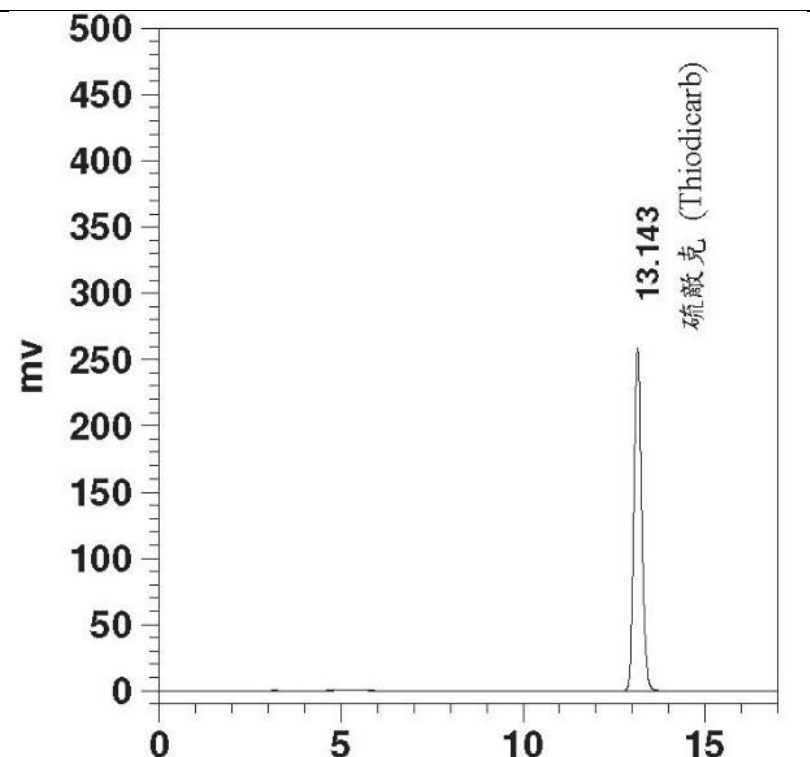


硫敵克(Thiodicarb)農藥有效成分檢驗方法修正對照表

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：硫敵克 (CIPAC No. 543)</p> <p>化學名稱：3,7,9,13-Tetramethyl-5,11-dioxa-2,8,14-trithia-4,7,9,12-tetra-azapentadeca-3,12-diene-6,10-dione (IUPAC).<u>1-(methylthio) ethylidene] azanyl 2,4,8-trimethyl-5-oxo-6-oxa-3,9-dithia-2,4,7-triazadec-7-enoate</u> (CA; 59669-26-0).</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub></p> <p>分子量：354.5</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色結晶<u>固體</u>。</p> <p>熔點：<u>172.6°C</u></p> <p>蒸氣壓：<u>2.7 mPa (25°C)</u></p> <p><u>容積密度：1.47 g/cm<sup>3</sup> (20 - 25°C)</u></p> <p>溶解度：水 <u>22.2 mg/L</u>、<u>丙酮 5.33 g/L</u>、<u>二氯甲烷 200-300 g/L</u>、<u>乙醇 0.97 g/L</u>、<u>乙酸乙酯 1.79 g/L</u>、<u>正己烷 0.32 g/L</u>、<u>甲苯 0.92 g/L</u> (均為 20-25°C)。</p> <p>安定性：<u>水解半衰期：69.1 天 (pH 5)、30.8 天 (pH 7)、0.26 天 (pH 9) (均為 25°C)</u>。<u>水中光分解半衰期 9 天 (pH 6)</u>。</p> <p>二、劑型：可溼性粉劑 (WP)、<u>水懸劑 (SC)</u>。</p> <p>三、作用：殺蟲劑。</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1.適用範圍：本方法適用於硫敵克可溼性粉劑<u>及水懸劑中有效成分之</u>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：</p> <p>2.1.1.1 檢出器：紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱 UV)。</p> <p>2.1.1.2 層析管柱：<u>逆相層析管柱， 4.6 mm×250 mm (ID×L)</u>，<u>Thermo Scientific Hyperil BDS C18 ，5μm</u>，或相當等級。</p> <p>2.1.2 超音波振盪裝置 (<u>頻率 40 ~ 50 KHz</u>)，振盪器。</p> <p>2.2 試藥：</p> <p>2.2.1 標準品：硫敵克 (<u>Thiodicarb</u>)，純度經標定之分析級對照用標準品。</p> <p>2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) <u>HPLC 級</u>溶劑。</p> <p>2.2.3 甲醇 (Methanol) <u>HPLC 級</u>溶劑。</p> <p>2.2.4 去離子水 (18.0 MΩ·cm <u>以上</u>，<u>經 0.22 μm 濾膜過濾</u>) 。</p>	<p>一、農藥結構及物理化學性質：</p> <p>普通名稱：硫敵克</p> <p>化學名稱：3,7,9,13-Tetramethyl-5,11-dioxa-2,8,14-trithia-4,7,9,12-tetra-azapentadeca-3,12-diene-6,10-dione (IUPAC). Dimethyl <i>N,N'</i>-[thiobis [(methylimino) carbonyloxy]]bis-(ethanimidothioate) (CA).</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub></p> <p>分子量：354.5</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色結晶 (<u>原體為淡棕色結晶</u>)。</p> <p>熔點：173-174°C。</p> <p>蒸氣壓：5.7 mPa ( 20°C )。</p> <p>溶解度：<u>25°C下，水(35 mg/L)、二氯甲烷(150 g/kg)、二甲苯(3 g/kg)、甲醇(5 g/kg)、丙酮(8 g/kg)</u>。</p> <p>安定性：其水溶液於陽光下分解，在 pH 6 時安定，pH 9 時快速分解，pH 3 時分解速率緩慢(DT<sub>50</sub> 約 9 天)。</p> <p>二、劑型：可溼性粉劑 (WP)。</p> <p>三、作用：殺蟲劑。</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1.適用範圍：本方法適用於硫敵克可溼性粉劑之有效成分定性及定量分析。</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：</p> <p>2.1.1.1 檢出器：紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱 UV) 。</p> <p>2.1.1.2 層析管柱：3.2 mm×250 mm (ID×L)，逆相層析管柱，Inertsil 5 ODS-2，或相當等級。</p> <p>2.1.2 超音波振盪裝置，振盪器。</p> <p><u>2.1.3 離心機。</u></p> <p>2.2 試藥：</p> <p>2.2.1 標準品：硫敵克，純度經標定之分析級對照用標準品。</p> <p>2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) <u>為</u> HPLC 級溶劑。</p> <p>2.2.3 甲醇 (Methanol) <u>為</u> HPLC 級溶劑。</p> <p>2.2.4 去離子水(18.0 MΩ·cm，0.2 μm 濾膜過濾)。</p> <p>2.3 器具及材料：</p> <p>2.3.1 定量瓶 10 mL、50 mL、100 mL。</p>	<p>現行檢驗方法僅適用於可溼性粉劑，因應市場上新增水懸劑劑型並廣泛使用，爰將水懸劑劑型納入，同時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>

<div>2.3 器具及材料： 2.3.1 定量瓶 10 mL、50 mL、100 mL。 2.3.2 刻度吸管。 2.3.3 <u>0.22 μm 親水性聚丙烯(Hydrophilic polypropylene)過濾膜。</u> 2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製： <u>秤取約含硫敵克 25 ± 5 mg (記錄至 0.1 mg)之已知純度分析級對照用標準品</u>，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)，<u>回至室溫</u>，以甲醇定容至刻度，為 500 μg/mL 貯存標準液。 2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作： 取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之 500 μg/mL 硫敵克貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以甲醇定容至刻度，使成含 50、100、150、200、250 μg/mL 之硫敵克操作標準液 (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。 2.6 檢液之配製： 將檢體充分混合後，分別秤取 3 重複約含硫敵克 75 ± 7.5 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，混合均勻，再取此溶液 2 mL 置於 10 mL 定量瓶中，以甲醇定容至刻度 (最後濃度約含 150 μg/mL 硫敵克)，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。 2.7 鑑別試驗及含量測定： 2.7.1 儀器操作條件： 2.7.1.1 波長：233 nm。 2.7.1.2 動相：<u>氟甲烷 + 去離子水</u> (40±60，v/v)。 2.7.1.3 流速：0.5 mL/min。 2.7.1.4 注入量：10 μL。 2.7.1.5 分析溫度：40℃。 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=<math>\frac{y-a}{b}</math>，式中 x 為檢液中硫敵克濃度，y 為檢液中硫敵克尖峰面積，並依下式計算其含量： 有效成分 (%，w/w) <math display="block">= \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100 (\%)</math> 2.8 圖譜：</div>	<div>2.3.2 刻度吸管。 2.3.2 <u>30 mL 玻璃離心管。</u> 2.3.4 0.2 μm 耐龍 (Nylon) 過濾膜。 2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製： <u>精確稱取硫敵克分析級對照用標準品 50 mg(精確至 0.1 mg)</u>，置於 50 mL 定量瓶中，加入 <u>甲醇 40 mL</u>，以超音波振盪 2 分鐘，<u>振盪完全溶解後</u>，回至室溫<u>加入</u> 甲醇定容至刻度，相當於 1000 μg/ml 貯存標準液。 2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作： 取 <u>0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL</u> 之 1000 μg/ml 硫敵克貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以甲醇<u>稀釋並</u>定容至刻度，使成含 50、100、150、200、250 μg/mL 之硫敵克操作標準液 (Working standard solution) 。分別取 20 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<u>線性迴歸</u>分析求得標準檢量線：Y=A+BX，A、B 為常數。 2.6 檢液之配製： 將檢體充分混合後，分別稱取三重複約含 <u>100 mg 主成份之硫敵克可溼性粉劑</u>，置於 30 mL 離心管中，加入 25 mL 甲醇並以超音波振盪<u>萃取 2 分鐘後</u>，於 25℃，<u>5000 rpm 離心 5 分鐘</u>，取上層液置於 100 mL 定量瓶中，重覆以上萃取步驟三次，將萃取液合併於 100 mL 定量瓶，以甲醇定容至刻度，混合均勻後，取 1 mL 至 10 mL 定量瓶，以甲醇定容至刻度(最後濃度約 100 μg/mL),並以 0.2μm 濾膜過濾之，作為檢液。 2.7 鑑別試驗及含量測定： 2.7.1 儀器操作條件： 2.7.1.1 波長：233 nm。 2.7.1.2 動相：氟甲烷：水 (40：60，V/V)。 2.7.1.3 流速：0.5 mL/min。 2.7.1.4 注入量：20 μL。 2.7.1.5 分析溫度：室溫。 2.7.2 取操作標準液及檢液各 20 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：<math>x=\frac{y-A}{B}</math>，式中 x 為檢液濃度、y 為檢液尖峰面積，並依下式計算其含量： 有效成分(%；克/克) <math display="block">= \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 (g)}} \times 100(\%)</math> 2.8 圖譜：</div>
---	---



#### 五、參考文獻：

1.硫敵克 (Thiodicarb) 農藥有效成分檢驗方法。行政院農業委員會 87 年 12 月 3 日 87 農糧字第 87020766 號公告。

2.BCPC Online Pesticide Manual.

<http://pmonline.azurewebsites.net/Main/Pesticide.aspx> (擷取日期：2020/06/24)

#### 六、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.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，若有不同來源或相同來源不同批號之標準品，應使用於查核標準液之配製。

3.系統平衡測試：重複連續注入操作標準液 (STD A-3)，其連續二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)

4.標準液查核：注入查核標準液 (STDB-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。

5.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。

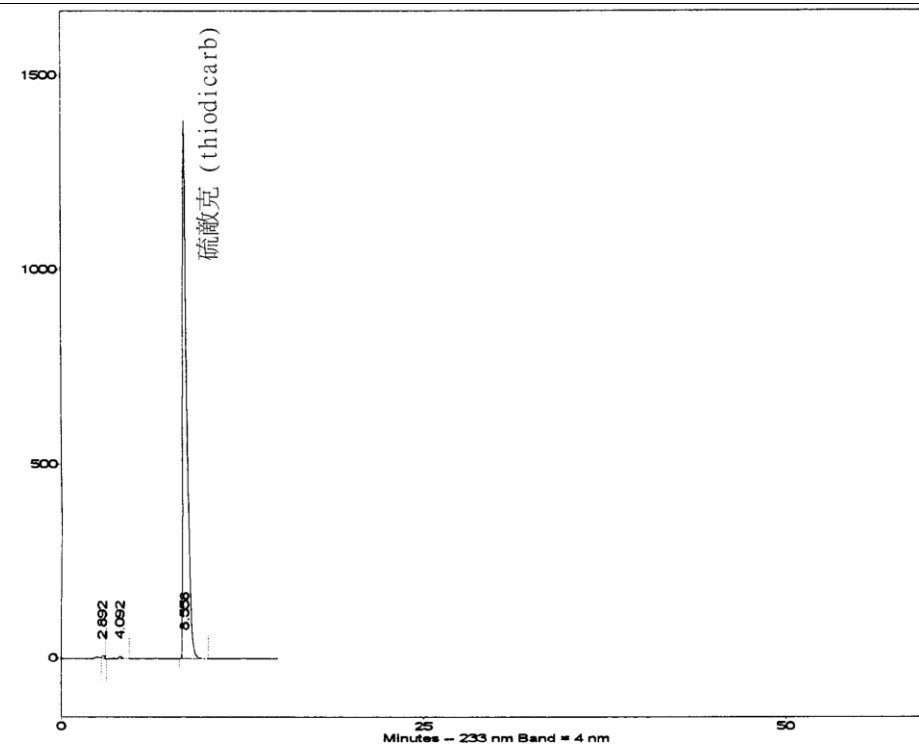
6.貯存標準液與標準檢量線於每次同批檢驗時，新鮮配製，且不可使用超過 3 日。

7.檢量線之線性相關係數平方值  $r^2$  需達 0.999 或以上。

8.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。

9.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。

10.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  $RSD_r$  值。例如：依 Horwitz 方程式 ( $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ),  $RSD_r = RSD_R \times 0.67$ ), 34%



#### 3. 參考文獻：

(1) Liu, C. H., G. C. Mattern, X. Yu, R. T. Rosen and J. D. Rosen. 1991. Multiresidue determination of nonvolatile and thermally labile pesticides in fruits and vegetables by thermospray liquid chromatography/mass spectrometry. J. Agric. Food Chem., 39(4), 718-723.

(2) Tomlin, C. D. S. ed. 1994. "The Pesticide Manual", 10th. ed., BCPC and RSC, UK.

#### 五、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.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 ( $r^2$ ) 需達 0.995 以上。

3.重複注入標準液之變異不可超過 1%，注入儀器之順序為標準液 1/1-標準液 2/1 檢液 1/1-檢液 2/1-標準液 1/2-標準液 2/2-檢液 1/2-檢液 2/2-標準液 1/3-標準液 2/3。

4.每測定 15 個樣品後，必須以另一標準液查核檢量線，以比較其感應因子與原感應因子，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。

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 Horwitz 方程式計算可接受之  $RSD_r$  值。例如 75% 之有效成分含量， $\%RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ,  $C = 0.75$ ,  $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)} = 2.09$  是實驗室間之 CV 值。而重複性可接受之  $RSD_r = RSD_R \times 0.67 = 1.40$ 。

<p><u>有效成分含量之樣品可接受 RSDr 值，計算如下：</u></p> <p><u><math>C = 0.34</math></u></p> <p><u><math>RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.34)} = 2.35</math></u></p> <p><u><math>RSDr = 2.35 \times 0.67 = 1.58</math></u></p> <p><u>11.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><u>12.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>	
--	--