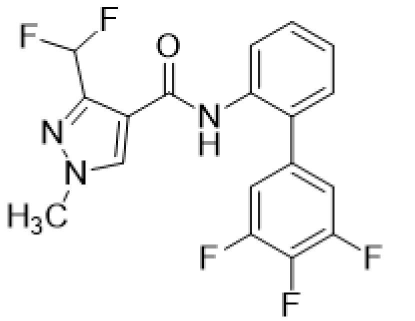
氟克殺（Fluxapyroxad）農藥有效成分檢驗方法

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：氟克殺 (CIPAC No.828)

化學名稱：3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-(3',4',5'-trifluorobiphenyl-2-yl)pyrazole-4-carboxamide (IUPAC). 3-(difluoromethyl)-1-methyl-N-(3',4',5'-trifluoro [1,1'-biphenyl]-2- yl)-1H-pyrazole-4-carboxamide (CAS;907204-31-3).

化學結構：



分子式：$C_{18}H_{12}F_5N_3O$

分子量：381.3

理化性質：

外觀：結晶固體。

熔點：157℃。

蒸氣壓：2.7×10^{-6} mPa(20 °C), 8.1×10^{-6} mPa (25 °C)。

比重：1.42 (20-25℃)。

溶解度：水 3.44 mg/L (20-25 ℃，pH 7)、丙酮 > 250 g/L、氰甲烷 168 g/L、二氯甲烷 146 g/L、乙酸乙酯 123 g/L、甲醇 53.4 g/L、甲苯 20.0 g/L、正庚烷 0.106 g/L，(20-25 ℃)。

安定性：於 pH4、5、7、9之50℃水溶液中5天仍顯示安定，並且於中性水中使用人工光源照射時，沒有顯示任何的光轉化反應 (未計算半衰期)

二、劑型：水懸劑 (SC)。

三、作用：殺菌劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於氟克殺水懸劑中有效成分之定性及定量分析。
2. 檢驗方法：高效液相層析法 (High performance liquid chromatography，簡稱 HPLC) 。

2.1 裝置：

2.1.1 高效液相層析儀：

2.1.1.1 檢出器：紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱UV) 。

2.1.1.2 層析管柱：逆相層析管柱，4.6mm×250mm，Cogent，C18 e Series 100A，5µm，或相當等級。

2.1.2 超音波振盪裝置(頻率 40-50 KHz)，振盪器。

2.2 試藥：

2.2.1 標準品：氟克殺，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) 為HPLC級溶劑。

2.2.3 醋酸 (Acetic acid) 為試藥級。

2.2.4 去離子水 (18.0 MΩ.cm 以上，經 0.22 µm 濾膜過濾) 。

2.2.5 0.1%醋酸水溶液：以1 mL 醋酸置於1000 mL定量瓶中，以去離子水定容至刻度，混合均勻。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、50 mL。

2.3.2 刻度吸管。

2.3.3 量筒。

2.3.4 0.22 μm 親水性聚丙烯(Hydrophilic polypropylene)過濾膜。

2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製：

精確秤取已知純度之氟克殺分析級對照用標準品 25±5 mg (紀錄至 0.1 mg) ，置於 50 mL 定量瓶中，加入氰甲烷 40 mL，以超音波振盪 5 分鐘，振盪完全溶解後，回至室溫，以氰甲烷定容至刻度，相當於 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 氟克殺貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，並以氰甲烷定容至刻度，使成 50、100、150、200、250 μg/mL 之氟克殺操作標準液 (Working standard solution) 。各操作標準液分別以 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重複含氟克殺 75±7.5 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 50 mL 定量瓶中，加入 45 mL 氰甲烷，以超音波振盪 15 分鐘，回至室溫，混合均勻，以氰甲烷定容至刻度，再取此溶液 1 mL 置於 10 mL定量瓶，以氰甲烷定容至刻度，(最後濃度約含 150 μg/mL 氟克殺)，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：230 nm。

2.7.1.2 動相：0.1% 醋酸水溶液：氰甲烷 (40：60，v/v) 。

2.7.1.3 流速：1.0 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：

$x=\frac{y-a}{b}$ ，式中 x為檢液之濃度，y為檢液之面積,

並依下式計算其含量：

有效成分 (%，w/w)

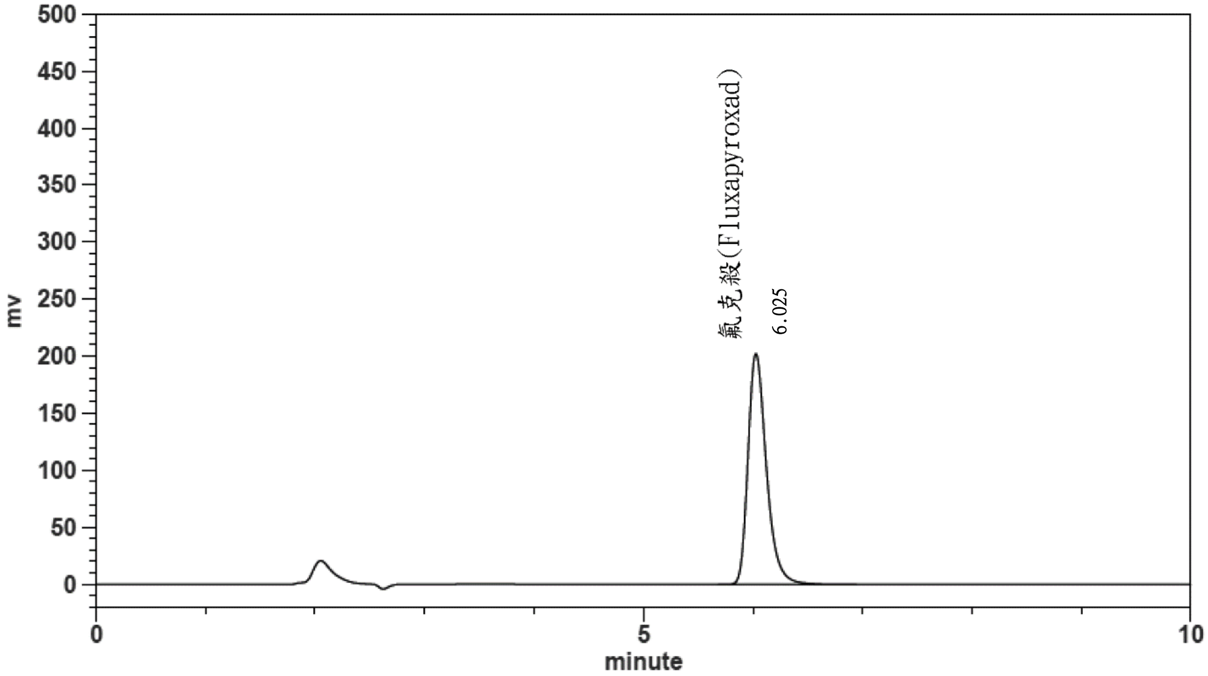
$$=\text{檢液濃度}\ (\mu g/mL) \times \text{稀釋體積}\ (mL) \times \frac{1g}{10^6\ \mu g} \times \frac{1}{\text{檢體重}\ (g)} \times 100(\%)$$

或有效成分 (g/L)

$$=\text{檢液濃度}\ (\mu g/mL) \times \text{稀釋體積}\ (mL) \times \frac{1g}{10^6\ \mu g} \times \frac{1}{\text{檢體重}\ (g)} \times \text{密度}(g/mL) \times 1000\ (mL/L)$$

(註：樣品密度參照 CIPAC MT 3.3.2 密度瓶法 (Density bottle method) 進行，測試樣品於操作室溫之密度)

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. BCPC Online Pesticide Manual
http://pmonline.azurewebsites.net/_Main/Pesticide.aspx (擷取日期：2020/04/01)

2.BASF 2009. Analytical Method AFL0792/01. Quantitative determination of the active Ingredient Reg.No.5094351 In BAS 700 04 F by HPLC. 100251(C) pp.1~14。

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，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 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)

4.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。

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.檢量線之線性決定係數 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 RSDr 值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5logC)}$，$RSDr = RSD_R \times 0.67$)，30% 有效成分含量之樣品可接受 RSDr 值，計算如下：

$C = 0.3$

$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.3)} = 2.40$

$RSDr = 2.40 \times 0.67 = 1.61$

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。

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。