

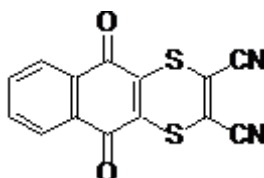
## 脞硫克敏 (Dithianon+Pyraclostrobin) 農藥有效成分檢驗方法草案

### 一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：脞硫醌 (CIPAC No.153)

化學名稱：2,3-dicyano-1,4-dithia-anthraquinone, 5,10-dihydro-5,10-dioxonaphtho[2,3-*b*]-1,4-dithiine-2,3-dicarbonitrile (IUPAC) 5,10-dihydro-5,10-dioxonaphtho[2,3-*b*]-1,4-dithi-in-2,3-dicarbonitrile (CA;3347-22-6).

化學結構：



分子式：C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

分子量：296.3

理化性質：

外觀：深褐色結晶，有銅光澤；原體為淡褐色。

熔點：215-216°C。

蒸氣壓：2.7×10<sup>-6</sup> mPa (25 °C)。

假比重：1.576 g/cm<sup>3</sup> (20-25 °C)。

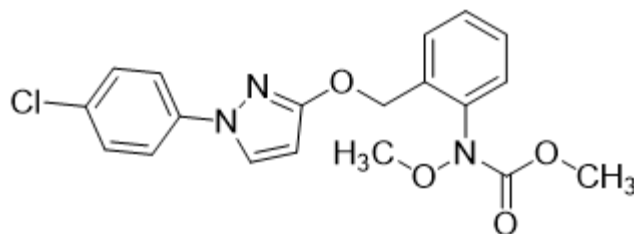
溶解度：水 0.14 (pH 7) (mg/L, 20-25 °C)，丙酮 10、苯 8、氯仿 12(均為 g/L, 20-25 °C)，微溶於二氯甲烷及甲醇。

安定性：於鹼性介質、濃酸及長時間加熱分解；半衰期 12.2 小時(pH 7, 25°C)。

普通名稱：百克敏 (CIPAC No.657)

化學名稱：methyl *N*-{2-[1-(4-chlorophenyl)-1*H*-pyrazol-3-yl]oxymethylphenyl}-(*N*-methoxy)carbamate (IUPAC) methyl *N*-[2-[[[1-(4-chlorophenyl)-1*H*-pyrazol-3-yl]oxy]methyl]phenyl]-*N*-methoxycarbamate (CA;175013-18-0).

化學結構：



分子式：C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

分子量：387.8

理化性質：

外觀：白色或淺米色，固化熔體。

熔點：63.7-65.2°C。

沸點：分解於 200°C。

蒸氣壓： $2.6 \times 10^{-5}$  mPa (20 °C)。

比重：1.367 (20-25 °C)。

溶解度：水 1.9 (mg/L, 20-25 °C)，丙酮 > 500、乙腈 > 500、二氯甲烷 > 500、乙酸乙酯 > 500、正庚烷 3.7、異丙醇 30.0、甲醇 100.8、辛醇 24.2、橄欖油 28.0、甲苯 > 500 (g/L, 20-25 °C)。

安定性：在 pH5-7 溫度 25°C 可穩定 > 30 天。光分解半衰期 1.7 天(在水的環境)。

二、劑型：水分散性粒劑(WG)。

三、作用：殺菌劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於腈硫克敏水分散性粒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，4.6 mm × 250 mm (ID × L)，InertSustain C18 5 μm Inertsil，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：

2.2.1.1 腈硫醯(Dithianon)，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.1.2 百克敏(Pyraclostrobin)，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) 為分析級溶劑。

2.2.3 硫酸(Sulfuric acid)為分析級試藥(純度 96%，比重 1.84)。

2.2.4 硫酸銨(Ammonium sulfate)為分析級試藥。

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

2.2.6 0.5M 硫酸溶液：在 100 mL 定量瓶中加入 50 mL 去離子水，緩緩注入約 2.8 mL 硫酸，待回至室溫後用去離子水稀釋至刻度，混合均勻。

2.2.7 稀釋溶劑：5 g/L 硫酸銨溶液：稱取 5g 硫酸銨，置於 1000 mL 定量瓶中，以去離子定容至刻度，混合均勻。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL、1000 mL。

2.3.2 刻度吸管。

2.3.3 125 mL 螺旋蓋三角瓶。

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：

2.4.1 腈硫醯貯存標準液：

秤取約含腈硫醌 80±8 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 氟甲烷，以超音波振盪至完全溶解後 (約 10 分鐘)，回至室溫，以氟甲烷定容至刻度，為 1600 µg/mL 貯存標準液。(標準液應於配製完成後 12 小時內使用，超過時間應重新配製；或可配製於褐色定量瓶中)

#### 2.4.2 百克敏貯存標準液：

秤取約含百克敏 40±4 mg (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級對照用標準品，置於 25 mL 定量瓶中，加入 20 mL 氟甲烷，以超音波振盪至完全溶解後 (約 10 分鐘)，回至室溫，以氟甲烷定容至刻度，為 1600 µg/mL 貯存標準液。

#### 2.4.3 混合貯存標準液：

精確量取 30.0 mL 之 1600 µg/mL 腈硫醌貯存標準液及 10.0 mL 之 1600 µg/mL 百克敏貯存標準液，置於 125 mL 螺旋蓋三角瓶中，混合均勻，為含 1200 µg/mL 腈硫醌及 400 µg/mL 百克敏之混合貯存標準液。(標準液應於配製完成後 12 小時內使用，超過時間應重新配製；或可配製於褐色定量瓶中) (適用於分析腈硫醌與百克敏為 3：1 之混合劑)

### 2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作：

取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 之混合貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，加入 2.0 mL 稀釋溶劑，以氟甲烷稀釋定容至刻度，使成含 60+20、120+40、180+60、240+80、300+100 µg/mL 之(腈硫醌+百克敏)混合操作標準液 (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。(標準液應於配製完成後 12 小時內完成分析，超過時間應重新配製；或可配製於褐色定量瓶中，注入儀器前盛裝於褐色樣品瓶)

### 2.6 檢液之配製：

將檢體充分混合後，分別秤取 3 重複約含腈硫醌 18±1.8 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品 (腈硫醌為 3：1 之混合劑中同時約含 6 mg 百克敏)，置於 100 mL 定量瓶中，加入 20 mL 稀釋溶劑將樣品分散，再加入 70 mL 氟甲烷，以超音波振盪 10 分鐘，回至室溫，以氟甲烷定容至刻度(最後濃度約含 180 µg/mL 腈硫醌及 60 µg/mL 百克敏)，混合均勻，並以 0.22 µm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，作為檢液。(檢液應於配製完成後 12 小時內完成分析，超過時間應重新配製；或可配製於褐色定量瓶中，注入儀器前盛裝於褐色樣品瓶)

### 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：271 nm。

2.7.1.2 動相：氟甲烷+去離子水+0.5M 硫酸(600 + 340 + 5, v/v/v)。(註：所提供之動相僅適用於 4.6 mm × 250 mm (ID × L)，InertSustain C18 5 µm Inertsil 管柱，若使用其他相當等級之管柱時需重新尋找適當分離之移動相條件。)

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 °C。

2.7.2 取混合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，分別由二有效成分標準檢量線計

算檢液濃度： $x_d = \frac{y_d - a}{b}$ ，式中  $x_d$  為檢液中腈硫醃濃度， $y_d$  為檢液中腈硫醃

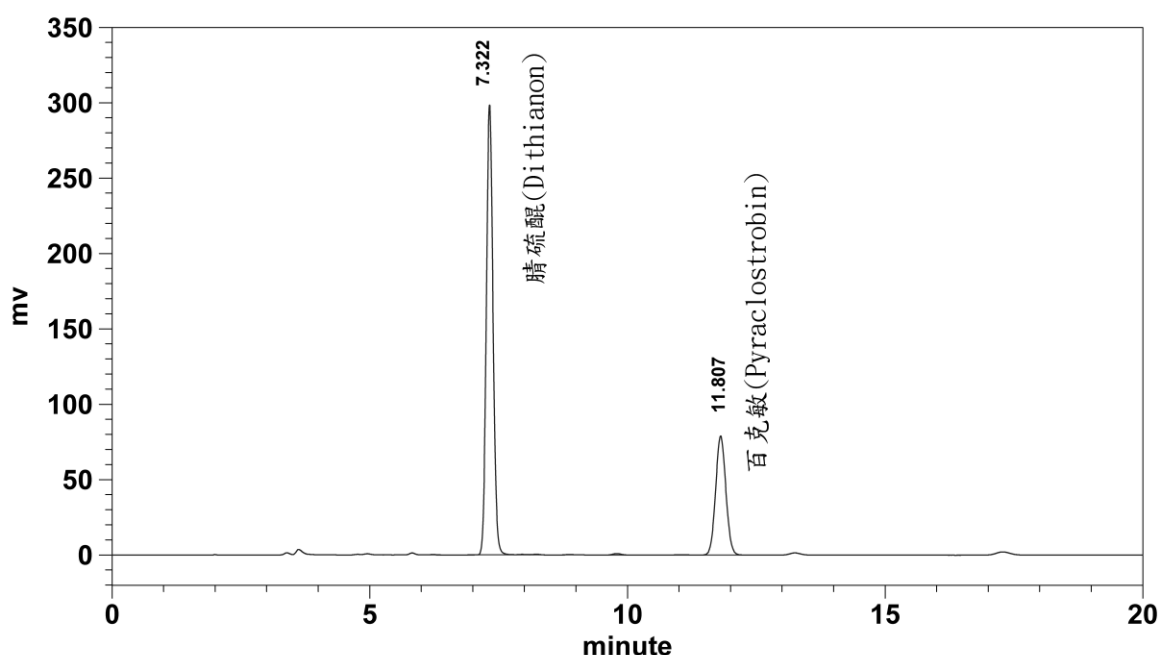
醃尖峰面積； $x_p = \frac{y_p - a}{b}$ ，式中  $x_p$  為檢液中百克敏濃度， $y_p$  為檢液中百克

敏尖峰面積，並依下式計算二有效成分含量：

有效成分 (%，w/w)

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

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. BCPC Online Pesticide Manual

[http://www.bcpc.org/page\\_Pesticide-Manual\\_100.html?name=pesticide-manual&type=page](http://www.bcpc.org/page_Pesticide-Manual_100.html?name=pesticide-manual&type=page) (擷取日期：2016/12/20)

2. Dr. Hans Ziegler / Bernd Machauer 2004 Quantitative determination of the active ingredients Dithianon and Pyraclostrobin in BAS 584 00 F by HPLC. BASF 17 pp.

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，其稱取量應大於 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 99 ~ 101% 之間。(感應因子 = 尖峰面積比 / 濃度比)
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 99 ~ 101% 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 99~ 101% 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，依所得之標準品與內標準品尖峰面積比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.內標準液面積查核：所有添加內標準液之注入分析(除貯存內標準液外)，其內標準液面積與系統平衡測試第一重複注入內標準液面積之比值應介於 98~102% 之間。
- 10.滯留時間管制：注入之操作標準液、查核標準液及檢液，其標準品及內標準品尖峰滯留時間分別與進行系統平衡測試注入 1 之標準品及內標準品尖峰滯留時間相較，其比值應介於 98~102% 之間。
- 11.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 ( $RSD_R=2^{(1-0.5\log C)}$ ， $RSD_r=RSD_R \times 0.67$ )，16% 有效成分含量之樣品可接受  $RSD_r$  值，計算如下：  
$$C = 0.16$$
$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.16)} = 2.64$$
$$RSD_r = 2.64 \times 0.67 = 1.77$$
- 12.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。
- 13.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。