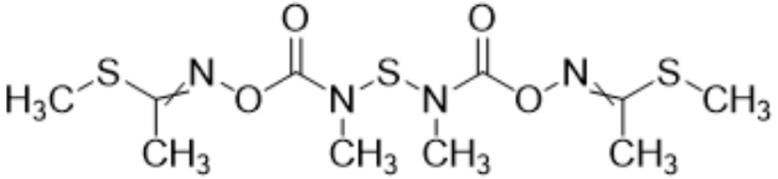
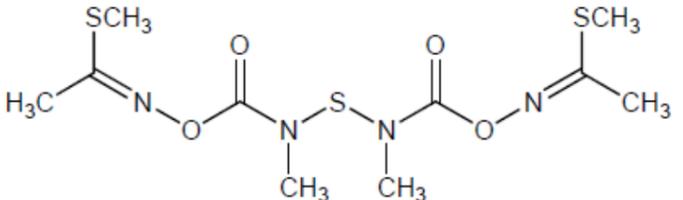


硫敵克(Thiodicarb)農藥有效成分檢驗方法修正草案對照表

修正規定	現行規定	說明
<p>一、農藥結構及物理化學性質： 普通名稱：硫敵克 (CIPAC No. 543) 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). 1-(methylthio) ethylidene] azanyl 2,4,8-trimethyl-5-oxo-6-oxa-3,9-dithia-2,4,7-triazadec-7-enoate (CA; 59669-26-0).</p> <p>化學結構：</p>  <p>分子式：C₁₀H₁₈N₄O₄S₃ 分子量：354.5 理化性質： 外觀：無色結晶<u>固體</u>。 熔點：172.6°C 蒸氣壓：2.7 mPa (25°C) 容積密度：1.47 g/cm³ (20 - 25°C) 溶解度：水 22.2 mg/L、丙酮 5.33 g/L、二氯甲烷 200-300 g/L、乙醇 0.97 g/L、乙酸乙酯 1.79 g/L、正己烷 0.32 g/L、甲苯 0.92 g/L (均為 20-25°C)。 安定性：水解半衰期：69.1 天 (pH 5)、30.8 天 (pH 7)、0.26 天 (pH 9) (均為 25°C)。水中光分解半衰期 9 天 (pH 6)。</p> <p>二、劑型：可溼性粉劑 (WP)、水懸劑 (SC)。</p> <p>三、作用：殺蟲劑。</p> <p>四、分析方法： 1. 適用範圍：本方法適用於硫敵克可溼性粉劑及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)。</p> <p>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)，Thermo Scientific Hyperil BDS C18，5μm，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：硫敵克 (Thiodicarb)，純度經標定之分析級對照用標準品。 2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) HPLC 級溶劑。 2.2.3 甲醇 (Methanol) HPLC 級溶劑。 2.2.4 去離子水 (18.0 MΩ·cm 以上，經 0.22 μm 濾膜過濾)。</p>	<p>一、農藥結構及物理化學性質： 普通名稱：硫敵克 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 N,N'-[thiobis [(methylimino) carbonyloxy]]bis-(ethanimidothioate) (CA).</p> <p>化學結構：</p>  <p>分子式：C₁₀H₁₈N₄O₄S₃ 分子量：354.5 理化性質： 外觀：無色結晶 (原體為淡棕色結晶)。 熔點：173-174°C。 蒸氣壓：5.7 mPa (20°C)。 溶解度：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)。 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(DT₅₀ 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： 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。 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： 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：3.2 mm × 250 mm (ID × L)，逆相層析管柱，Inertsil 5 ODS-2，或相當等級。 2.1.2 超音波振盪裝置，振盪器。 2.1.3 離心機。 2.2 試藥： 2.2.1 標準品：硫敵克，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 甲醇 (Methanol) 為 HPLC 級溶劑。 2.2.4 去離子水(18.0 MΩ·cm，0.2 μm 濾膜過濾)。 2.3 器具及材料： 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>

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 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：

稱取約含硫敵克 25 ± 5 mg (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級對照用標準品，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。

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，分別稱取 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：氟甲烷 + 去離子水 (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°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)

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

2.8 圖譜：

2.3.2 刻度吸管。

2.3.2 30 mL 玻璃離心管。

2.3.4 0.2 μm 耐龍 (Nylon) 過濾膜。

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

精確稱取硫敵克分析級對照用標準品 50 mg (精確至 0.1 mg)，置於 50 mL 定量瓶中，加入 40 mL 甲醇，以超音波振盪 2 分鐘，振盪完全溶解後，回至室溫加入 10 mL 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 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 之 1000 μg/mL 硫敵克貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以甲醇稀釋並定容至刻度，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，經線性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，分別稱取 3 重複約含 100 mg 主成份之硫敵克可溼性粉劑，置於 30 mL 離心管中，加入 25 mL 甲醇並以超音波振盪萃取 2 分鐘後，於 25°C，5000 rpm 離心 5 分鐘，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 0.2 μm 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。

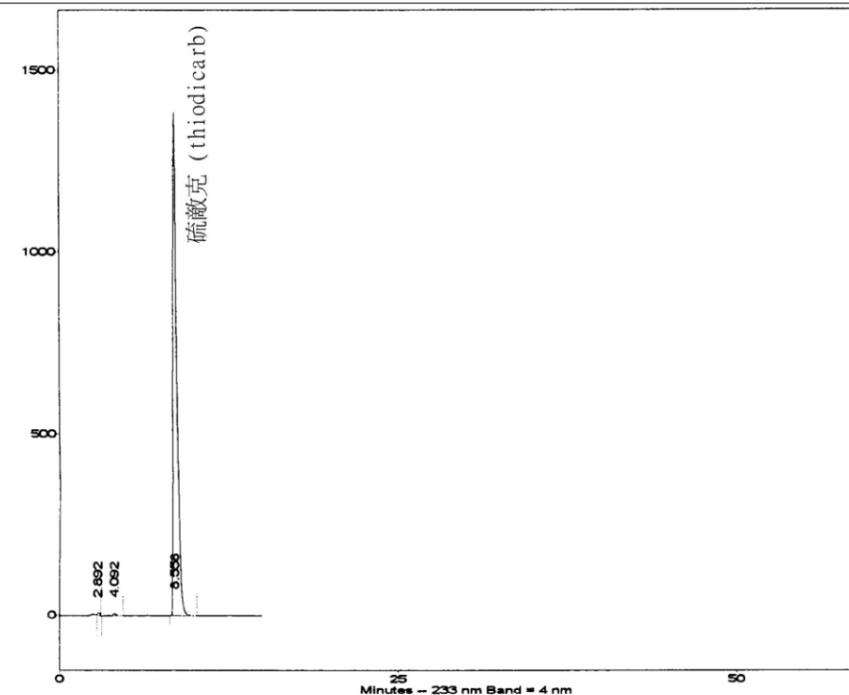
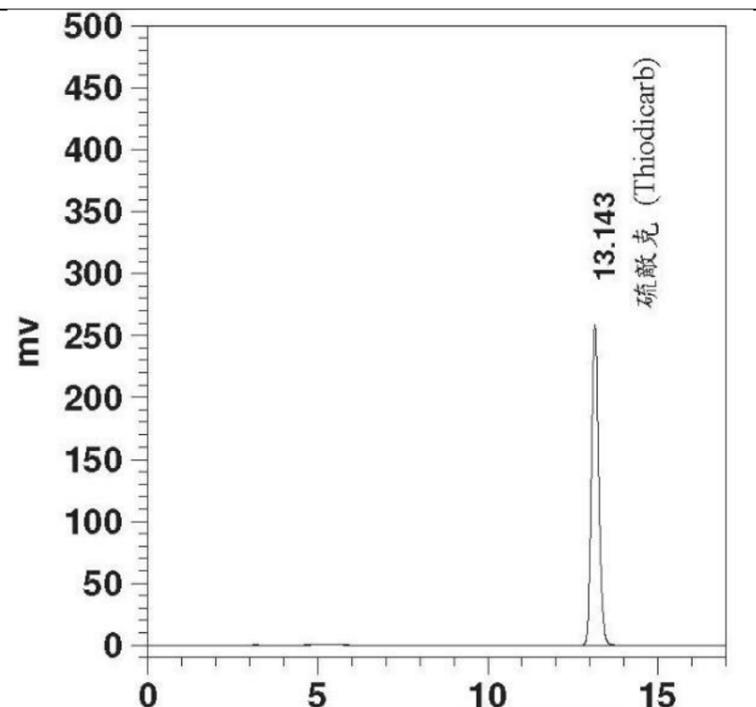
2.7.2 取操作標準液及檢液各 20 μL，分別注入高效液相層析儀，就操作標準液與檢

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： $x = \frac{y-A}{B}$ ，

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：

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

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. 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 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 (STDB-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 $RSD_r = RSD_R \times 0.67 = 1.40$ 。

有效成分含量之樣品可接受 RSDr 值，計算如下：

$$C = 0.34$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5 \log 0.34)} = 2.35$$

$$RSD_r = 2.35 \times 0.67 = 1.58$$

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。