

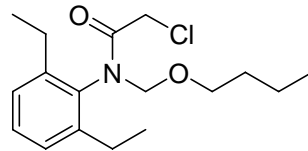
丁拉樂滅草 (Butachlor + Oxadiazon) 農藥有效成分檢驗方法

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：丁基拉草 (Butachlor, CIPAC No. 354)

化學名稱：*N*-butoxymethyl-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide (IUPAC). *N*-(butoxymethyl)-2-chloro-*N*-(2,6-diethylphenyl)acetamide (CA; 23184-66-9).

化學結構：



分子式： $C_{17}H_{26}ClNO_2$

分子量：311.9

理化性質：

外觀：淺黃至紫色液體。

熔點： $-2.8-1.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

沸點： $156\text{ }^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ 。

蒸氣壓： $2.4\times 10^{-1}\text{ mPa}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

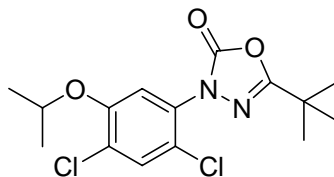
溶解度：水 20 mg/L ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)。易溶於有機溶劑，例如：乙醚、丙酮、苯、乙醇、乙酸乙酯、正己烷。

安定性：對紫外光安定，於 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分解。

普通名稱：樂滅草 (Oxadiazon, CIPAC No. 213)

化學名稱：5-*tert*-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-one (IUPAC). 3-[2,4-dichloro-5-(1-methylethoxy)phenyl]-5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-one (CA; 19666-30-9).

化學結構：



分子式： $C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$

分子量：345.2

理化性質：

外觀：無色、無味結晶體。

熔點： $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

蒸氣壓： 0.1 mPa ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

溶解度：水 1.0 mg/L ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)。甲醇、乙醇約 100，環己烷 200、丙酮、異佛樂酮、甲基乙基酮、四氯化碳約 600，甲苯、苯、氯仿約 1000 (均為 g/L, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

安定性：在中性或酸性介質中安定，於鹼性介質中較不安定。

二、劑型：乳劑 (EC)、粒劑 (GR)。

三、作用：除草劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於丁拉樂滅草乳劑及粒劑中有效成分之定性及定量分析。

2. 檢驗方法：氣液相層析法 (Gas liquid chromatography, 簡稱 GLC)。

2.1 裝置：

2.1.1 氣液相層析儀：

2.1.1.1 檢出器：火焰離子化檢出器 (Flame ionization detector, 簡稱 FID)。

2.1.1.2 層析管柱：0.25 mm × 30 m (ID × L), Cp-Sil 8CB, 0.25 μm film thickness, WCOT, 或相當等級。

2.1.2 超音波振盪裝置, 振盪器。

2.2 試藥：

2.2.1 標準品：

2.2.1.1 丁基拉草, 純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.1.2 樂滅草, 純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 內標準品：磷酸三苯酯 (Triphenyl phosphate), 純度經標定之分析級試藥。

2.2.3 丙酮 (Acetone) 為分析級溶劑。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、25 mL、50 mL。

2.3.2 刻度吸管。

2.3.3 0.2 μm 耐龍 (Nylon) 過濾膜。

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

2.4.1 丁基拉草貯存標準液：

秤取約含丁基拉草 50±5 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 22 mL 丙酮, 以超音波振盪至完全溶解後, 回至室溫, 以丙酮定容至刻度, 為 2000 μg/mL 貯存標準液。

2.4.2 樂滅草貯存標準液：

秤取約含樂滅草 50±5 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 22 mL 丙酮, 以超音波振盪至完全溶解後, 回至室溫, 以丙酮定容至刻度, 為 2000 μg/mL 貯存標準液。

2.4.3 混合貯存標準液：

精確量取 12.0 mL 之 2000 μg/mL 丁基拉草貯存標準液及 8.0 mL 之 2000 μg/mL 樂滅草貯存標準液, 置於 25 mL 定量瓶中, 以丙酮定容至刻度, 為含 960 μg/mL 丁基拉草及 640 μg/mL 樂滅草之混合貯存標準液。(適用於分析丁基拉草與樂滅草為 3:2 之混合劑)

2.5 貯存內標準液 (Internal standard stock solution) 配製：

秤取約含磷酸三苯酯 50±5 mg (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級內標準品, 置於 50 mL 定量瓶中, 加入 45 mL 丙酮, 以超音波振盪至完全溶解後, 回至室溫, 以丙酮定容至刻度, 為 1000 μg/mL 貯存內標準液。

2.6 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作：

取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之混合貯存標準液, 分別置於 10 mL 定量瓶中, 各加入 3.0 mL 之 1000 μg/mL 貯存內標準液, 以丙酮稀釋定容至刻度, 使成含 300 μg/mL 內標準品之 96+64、192+128、288+192、384+256、480+320 μg/mL

之丁拉樂滅草(丁基拉草+樂滅草)混合操作標準液(Working standard solution)。分別取 1 μL 注入氣液相層析儀分析之，以其濃度比為 x 軸、尖峰面積比為 y 軸，經迴歸分析求得二有效成分標準檢量線： $y = a + bx$ ，a、b 為常數。

2.7 檢液之配製：

將檢體充分混合後(粒劑先研磨為細粉)，分別稱取三重複約含丁基拉草 $30 \pm 5 \text{ mg}$ (記錄至 0.1 mg) 之樣品(丁基拉草與樂滅草為 3:2 之混合劑中同時約含 20 mg 樂滅草)，置於 50 mL 定量瓶中，加入 45 mL 丙酮，以超音波振盪 5 分鐘，回至室溫，以丙酮定容至刻度，混合均勻，再取此丙酮溶液 5.0 mL 置於 10 mL 定量瓶中，加入 3.0 mL 貯存內標準液，混合均勻，以丙酮定容至刻度(最後濃度約含 300 $\mu\text{g/mL}$ 丁基拉草、200 $\mu\text{g/mL}$ 樂滅草及 300 $\mu\text{g/mL}$ 內標準品)，並以 0.2 μm 耐龍過濾膜過濾之，作為檢液。

2.8 鑑別試驗及含量測定：

2.8.1 儀器操作條件：

2.8.1.1 溫度：

注入器：240 $^{\circ}\text{C}$ 。

層析管柱：215 $^{\circ}\text{C}$ 。

檢出器：250 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.8.1.2 氣體流速：

攜帶氣體(氮氣)：1.0 mL/min。

分流比：1 / 25。

補充氣體(氮氣)：30 mL/min。

氫氣：40 mL/min。

空氣：400 mL/min。

2.8.2 取操作標準液及檢液各 1 μL ，分別注入氣液相層析儀，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丁

基拉草與內標準品濃度比： $x_b = \frac{y_b - a}{b}$ ，及樂滅草與內標準品濃度比： $x_o =$

$$\frac{y_o - a}{b}，$$

式中 x_b 為檢液之濃度比(= $\frac{\text{檢液中丁基拉草濃度}}{\text{檢液中內標準品濃度}}$)，

y_b 為檢液之面積比(= $\frac{\text{檢液中丁基拉草尖峰面積}}{\text{檢液中內標準品尖峰面積}}$)，

x_o 為檢液之濃度比(= $\frac{\text{檢液中樂滅草濃度}}{\text{檢液中內標準品濃度}}$)，

y_o 為檢液之面積比(= $\frac{\text{檢液中樂滅草尖峰面積}}{\text{檢液中內標準品尖峰面積}}$)，

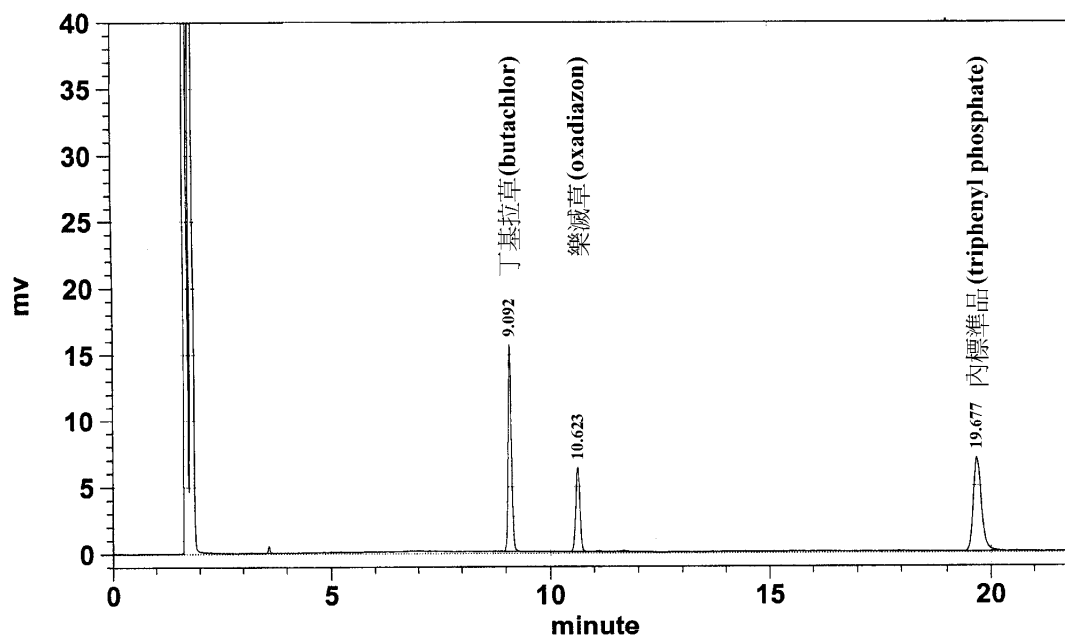
並依下式分別計算二有效成分含量：

有效成分(% w/w)

= 檢液濃度比 \times 檢液中添加之內標準品濃度 ($\mu\text{g/mL}$) \times 稀釋體積 (mL) \times

$$\frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100 (\%)$$

2.9 圖譜：



五、參考文獻：

1. Martijn, A., and W. Dobrat, Eds. 1988. "CIPAC Handbook D. Analysis of Technical and Formulated Pesticides", Butachlor/354. p.17-19. Black Bear Press Ltd., Cambridge, England.
2. Tomlin, C. D. S., Ed. 2003. "The Pesticide Manual", 13th ed., BCPC and RSC, UK.

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標準品與內標準品尖峰滯留時間比之比值及尖峰面積比之比值，皆應介於 99 ~ 101% 之間。
4. 標準液查核：注入查核標準液 (STD B-3)，其與前一次注入之操作標準液所得之標準品與內標準品尖峰滯留時間比之比值，應介於 99 ~ 101% 之間，其二者尖峰面積比經標準品純度與用量校正後之比值 $\left(\frac{A_A}{A_B} \times \frac{S_B \times P_B}{S_A \times P_A}\right)$ ，式中 A 為尖峰面積比，S 為標準品稱取量，P 為標準品純度) 之比值，亦應介於 99 ~ 101% 之間。
5. 檢量線之線性相關係數 r^2 需達 0.999 或以上。
6. 檢量線查核：每注入三個檢液後，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。
7. 滯留時間管制：注入之操作標準液、查核標準液及檢液，其標準品與內標準品尖峰滯留時間比與進行系統平衡測試與標準液查核時所得之滯留時間比平均值相較，其比值應介於 99 ~ 101% 之間。
8. 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 ($RSD_R = 2^{(1-0.5 \log C)}$)， $RSD_r = RSD_R \times 0.67$)，12% 有效

成分含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：

$$C = 0.12$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.12)} = 2.75$$

$$RSD_r = 2.75 \times 0.67 = 1.84$$

- 9.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。

制定說明：

- 94.11.4 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局防檢三字第 0941484780 號公告