

無機銅劑農藥有效成分－銅 (Copper) 之檢驗方法

一、農藥結構及物理化學性質：

銅劑 (copper compounds, CIPAC No. 44)

普通名稱：鹼性氯氧化銅 (copper oxychloride, CAS RN 1332-40-7)

實驗式： $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$

化學式量：427.1 (含銅 59.5%)

外觀：綠至藍綠色粉末。

熔點：300 °C 分解。

溶解度：水 $<10^{-5}$ mg/L (pH 7, 20 °C)。不溶於有機溶劑，溶於稀酸及氨水。

安定性：在中性介質中安定，遇熱或在鹼性介質中分解為氧化銅。

普通名稱：氫氧化銅 (copper hydroxide, CAS RN 20427-59-2)

化學式： $\text{Cu}(\text{OH})_2$

分子量：97.6 (含銅 65.1%)

外觀：藍綠色固體。

溶解度：水 2.9 mg/L (pH 7, 25 °C)。溶於氨水，不溶於有機溶劑。

安定性：140 °C 分解。

普通名稱：硫酸銅 (copper sulfate) (CAS RN 7758-99-8, pentahydrate)，無水硫酸銅 (CAS RN 7758-98-7, anhydrous)

化學式： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pentahydrate)， CuSO_4 (anhydrous)

分子量：249.7 (含銅 25.47%, pentahydrate)，159.5 (含銅 39.8%, anhydrous)

外觀：藍色結晶體，無水者為淡綠色固體。

熔點：147 °C (pentahydrate 脫水)。

沸點：653 °C (分解)。

溶解度：水 230.5g/kg (25 °C)。甲醇 156g/L (18 °C)，可溶於甘油，不溶於其他有機溶劑。

安定性：鹼中形成氧化銅，與胺形成錯合物。

普通名稱：氧化亞銅 (cuprous oxide, CAS RN 1317-39-1)

化學式： Cu_2O

分子量：143 (含銅 88.81%)

外觀：紅褐色粉末。

熔點：1235 °C。

沸點：1800 °C。

溶解度：不溶於水和有機溶劑。溶於稀酸及氨水形成鹽類。

安定性：空氣中氧化為氧化銅及碳酸銅。

普通名稱：三元硫酸銅 (tribasic copper sulfate, CAS RN 1332-03-2)

實驗式： $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

化學式量：470.3 (含銅 54.05%)

外觀：綠色固體。

熔點：300 °C 分解。

溶解度：不溶於有機溶劑。

普通名稱：波爾多 (Bordeaux mixture, CAS RN 8011-63-0)

實驗式： $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

化學式量：914 (含銅 27.79%)

外觀：綠色粉末。

溶解度：不溶於水及有機溶劑，可溶於氨水。

安定性：室溫下安定，加熱分解為氧化銅。

二、劑型：可溼性粉劑 (WP)、水懸劑 (SC)、水分散性粒劑 (WG)。

三、作用：殺菌劑。

四、分析方法：

1. 硫代硫酸鹽滴定法 (Volumetric thiosulfate method)：

1.1 適用範圍：本方法適用於各種劑型含銅成品農藥有效成分之定量分析。

1.2 檢驗方法：硫代硫酸鹽滴定法 (Volumetric thiosulfate method)。

1.2.1 裝置：

1.2.1.1 加熱板 (Hot plate)。

1.2.1.2 水浴器 (Water bath)，15 ~ 20 °C。

1.2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 40-50 KHz)，振盪器。

1.2.2 試藥：

1.2.2.1 硝酸 (Nitric acid) 為分析級試藥。

1.2.2.2 硫酸 (Sulfuric acid) 為分析級試藥。

1.2.2.3 冰醋酸 (Glacial acetic acid) 為分析級試藥。

1.2.2.4 氨水 (Ammonia water) 為分析級試藥。

1.2.2.5 尿素 (Urea) 為分析級試藥。

1.2.2.6 氟化鈉 (Sodium fluoride) 為分析級試藥，以去離子水配為飽和水溶液 (約 48 g/L) 備用。注意：本試劑應以聚乙烯塑膠器皿配製及貯放。

1.2.2.7 碘化鉀 (Potassium iodide) 為分析級試藥，以去離子水配為 332 g/L 水溶液備用。

1.2.2.8 硫氰酸鉀 (Potassium thiocyanate) 為分析級試藥，以去離子水配為 400 g/L 水溶液備用。

1.2.2.9 0.1N 硫代硫酸鈉標準液 (Sodium thiosulfate standard solution)，使用前應標定其當量濃度 (N)，詳見品質管制。

1.2.2.10 澱粉指示液 (Starch indicator)。

1.2.2.11 去離子水 ($\geq 18.0 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，經 0.2 μm 濾膜過濾)。

1.2.3 器具及材料：

1.2.3.1 定量瓶 250 mL。

1.2.3.2 磨口三角燒瓶，250 mL。

1.2.3.3 定量吸管 50 mL。

1.2.3.4 滴定管 50 mL。

1.2.3.5 耐酸濾紙，Whatman 2024 或同級品。

1.2.3.6 石蕊試紙 (Litmus paper)。

1.2.3.7 沸石。

1.2.4 檢液之配製：

1.2.4.1 將檢體充分混合後，分別秤取三重複約含銅 0.75 g ($x \text{ g}$ ，記錄至 0.001 g) 之樣品，置於 250 mL 磨口三角燒瓶中，加入 15 mL 硝酸、10 mL 硫酸及數粒沸石，置加熱板上加熱至瓶內溶液呈藍綠色並冒出白煙。若沈澱

為褐色，或再加入數滴硝酸冒出紅棕色氣體時，再加入 5 mL 硝酸，置加熱板上加熱，重複此步驟至瓶內沈澱呈白色且再滴入硝酸不冒出紅棕色氣體為止。

1.2.4.2 置涼後緩緩加入去離子水 50 mL，置加熱板上加熱至沸騰且不冒出紅棕色氣體，加入 0.5 g 尿素繼續沸騰 5 分鐘。回至室溫，以濾紙過濾並以去離子水洗入 250 mL 定量瓶，定容至刻度，混合均勻作為檢液。

1.2.5 含量測定：

1.2.5.1 量取檢液 50 mL 置 250 mL 磨口三角燒瓶中，持續搖盪時逐滴加入氨水至初形成沈澱，繼續加入氨水至沈澱再度溶解，檢液呈深藍色溶液。

1.2.5.2 以冰醋酸中和過量之氨，使用石蕊試紙測試調整為微酸性，再加入 2 mL 冰醋酸，放入水浴器中降溫至 15 ~ 20 °C。加入 5 mL 氟化鈉水溶液及 10 mL 碘化鉀水溶液，以手旋轉混合使其均勻。

1.2.5.3 滴定：

1.2.5.3.1 使用滴定管：滴加 0.1N 硫代硫酸鈉標準液至檢液中使呈淡黃色，加入 2 mL 澱粉指示液及 5 mL 硫氰酸鉀水溶液後，以 0.1N 硫代硫酸鈉標準液滴至藍色消失（使用自動滴定儀則以平衡電位為滴定終點），記錄 0.1N 硫代硫酸鈉標準液之使用量 (y mL)。

1.2.5.3.2 使用自動滴定儀：加入 5 mL 硫氰酸鉀水溶液後，以 0.1N 硫代硫酸鈉標準液滴定至平衡電位為滴定終點，記錄 0.1N 硫代硫酸鈉標準液之使用量 (y mL)。

1.2.5.4 依下式計算銅含量：

$$\text{銅 (\% w/w)} = \frac{0.317 \times y \times N}{x} \times 100 \%$$

五、注意事項：

1. 樣品酸解處理注意事項：

- 1.1 適量樣品秤入玻璃器皿中後，所有操作一律在排氣櫃中進行，過程中應全程觀察。
- 1.2 操作強酸應穿戴防護具：護目鏡、耐酸長手套、實驗衣。
- 1.3 酸液應緩緩加入樣品分解瓶中。
- 1.4 防止加熱中酸液沸騰噴濺，可加入沸石。
- 1.5 防止起泡可加入適量消泡劑或將樣品減量，如遇起泡過多，應速將分解瓶自熱源移開。
- 1.6 操作加熱後內容酸液之分解瓶，應在耐酸手套外再戴耐熱手套。穿戴多層手套時無法靈活操作，動作僅限移置器皿及輕微之搖盪。

六、參考文獻：

1. 0.1N Sodium thiosulphate solution. CIPAC RE26.1. Handbook 1. p.765-768.
2. Copper in technical copper compounds. CIPAC 44/TC/M/-. Handbook E.
3. Starch indicator solution. CIPAC RE27.1. Handbook 1. p.769-770.
4. Tomlin, C. D. S., Ed. 2003. "The Pesticide Manual", 13th ed., BCPC and RSC, UK.

七、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. 硫代硫酸鈉標準溶液應每次標定當量濃度 (N)，標定方法如下：
 - 2.1 使用滴定管滴定：秤取約 0.15 g 碘酸鉀 (w g，記錄至 0.001 g)，置 250 mL 磨口三角燒瓶中以 40 mL 純水溶解之。加入 2 g 碘化鉀及約 6 mL 濃鹽酸，逐滴加入

硫代硫酸鈉溶液至溶液呈淡黃色，以純水稀釋溶液至約 200 mL，加 2 mL 澱粉指示劑，再滴加硫代硫酸鈉溶液至溶液由藍色褪至無色，記錄硫代硫酸鈉溶液用量 (v mL，記錄至 0.1 mL，約 40 mL)。

2.2 使用滴定計滴定 (電位滴定，potentiometric titration)：稱取約 0.025 g 碘酸鉀 (w g，記錄至 0.0001 g) 及約 2 g 碘化鉀，置 100 mL 滴定杯中以 50 mL 0.1 N 稀鹽酸溶解之。操作滴定計加入硫代硫酸鈉溶液至當量點 (equivalence point，滴定曲線之反曲點)，記錄硫代硫酸鈉溶液用量 (v mL，記錄至 0.01 mL，約 7 mL)。

2.3 硫代硫酸鈉溶液濃度 (mole/L) = $\frac{28.04w}{v}$ ；式中

w ：碘酸鉀稱取量 (g)；

v ：硫代硫酸鈉溶液使用量 (mL)。

3. 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 84.2% 之有效成分含量， $\%RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ， $C = 0.842$ ， $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)} = 2.05$ 是實驗室間之 CV 值。而重複性可接受之 $RSD_r = RSD_R \times 0.67 = 1.38$ 。

制定說明：

- 95.5.2 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局防檢三字第 0951484324 號公告